

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires
Filière : Sciences Alimentaires
Spécialité : Qualité des produits et sécurité alimentaire



Réf :

Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Thème

**Optimisation des conditions
d'extraction des caroténoïdes à partir
d'un sous- produit industriel de L'Harissa**

Réalisé par :

M^{lle} KETFI Badoura

M^{lle} KHERFALLAH Yasmine

Soutenu le: **02 Juillet 2019**

Devant le jury composé de :

M ^f	Boudries H.	MCA	Président
M ^f	Bachir Bey M.	MCA	Encadreur
M ^{me}	Laincer Merdjane F.	MCB	Examinatrice

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements



*Tout d'abord nous exprimons nos remerciements à **Dieu** le clément qui nous a donné la force et le courage d'aller au bout de notre objectif.*

Nous tenons à remercier vivement :

*Notre promoteur **M^{er} Bachir Bey M**, d'avoir accepté de nous encadrer en nous donnant confiance à fin de réaliser ce modeste travail, dont tout le mérite lui revient. On le remercie pour son aide et ses remarques ainsi que tous les*

Conseils qu'elle n'a cessé de nous prodiguer tout au long de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à :

*La présidente de jury **M^{er} Bouderies H**. Pour nous avoir consacré son temps en nous faisant l'honneur d'accepter de présider le jury et son aide précieux et ses conseils, **M^{me} lamineur** de nous avoir fait l'honneur d'examiner notre Travail.*

À tout le personnel de laboratoire de biochimie alimentaire pour leurs aides et conseils.

À tout le personnel de l'entreprise Cevital l'unité d'EL KSEUR pour leurs accueil et sympathie et pour nous avoir procuré le sous-produit industriel de la Harissa.

Nos sentiments de reconnaissance vont également à toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

.....K. Badoura & K.H. Yasmine.....

Dédicaces



À terme de toutes ces années d'étude, je dédie ce modeste travail en signe de respect et de remerciement, à ceux qui ont donné un sens à mon existence, qui m'ont soutenu nuit et jours durant tout mon parcours :

À vous très chers **parents** je vous dis merci pour votre soutien moral et financier. Je vous suis très reconnaissante, votre fierté à mon égard aujourd'hui est pour moi la meilleure des récompenses ;

À mon cher frère : **Islam** et mes sœurs :

Ghitha, Rayane Rahma , et ma nièce Rawaa Maria ;

À mes chers grands parents,

À toute ma famille de Bejaia, Setif, et France ;

À Mes ami(e)s : KENZA, Fahima, Narimene, Lamia, Amina, Thiziri, Linda, Celia...

À Ma binôme et copine **Badoura** et à toute sa famille ;

À toute la promotion QPSA 2019.

« Il est une autre richesse que celle de l'or ou de l'argent, c'est l'amour de sa famille et de ces ami(e)s. »

..... *Yasmine*.....

Dédicaces



À terme de toutes ces années d'étude, je dédie ce modeste travail en signe de respect et de remerciement, à ceux qui ont donné un sens à mon existence, qui m'ont soutenu Jours et Nuits durant tout mon parcours :

À vous très chers parents, je vous dis merci pour votre soutien moral et financier. Je vous suis très reconnaissant, votre fierté à mon égard aujourd'hui est pour moi la meilleure des récompenses ;

À mon cher frère Salim et mes sœurs : Halima, Lamia, Sabrina ;

À mes chers grands-parents maternels et paternels ;

À toute ma famille proche et loin ;

À Mes ami(e)s : Azzedine, Didin, Amer, Thiziri, Chahra zed, Amina , Rahima, Rosa, Sylia, Tita, Manel , Karima, Zouina, Yamina.

À Ma binôme Et copine Yasmine et à toute sa famille ;

À toute la promotion QPSA 2019.

« Il est une autre richesse que celle de l'or ou de l'argent, c'est l'amour de sa famille et de ces ami(e)s. »

.....Badoura.....

Table des matières

Dédicaces

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction01

I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Généralités sur le piment.....	03
1.1. Historique.....	03
1.2. Production de piments	03
1.3. Préparation et consommation.....	04
1.4. Étymologie et dénominations de piments.....	04
1.5. Taxonomie et description botanique	05
1.6. Variétés de piments	06
1.7. Composition biochimique de piments.....	07
2. Les caroténoïdes.	09
2.1. Généralités.....	09
2.2. Classification.....	10
2.3. Biosynthèse des caroténoïdes.....	11

2.4. Propriété antioxydant.....	11
2.5. Caroténoïdes de piment.....	12
2.5.1. Localisation.....	12
2.5.2. Couleur du fruit.....	12
2.5.3. Teneur en caroténoïdes.....	13
2.5.4. Facteurs influençant la teneur en caroténoïde.....	13

II. PARTIE EXPERIMENTALE

I. Matériel et méthodes	16
1. Matériel végétal.....	16
2. Réparation des échantillons.....	17
2.1. Séchage.....	17
2.2. Broyage et tamisage.....	17
3. Analyses physico-chimiques.....	17
3.1. Taux d'humidité.....	17
3.2. Détermination de la teneur en cendres.....	18
3.3. Détermination du pH et de l'acidité.....	18
3.4. Dosage des sucres.....	18
4. Optimisation d'extraction des caroténoïdes	19
4.1. Effet du type de solvant et du temps	19
4.2. Dosage des caroténoïdes	19
4.3. Plan de mélanges	20

4.4. Etude de l'extraction à l'épuisement en fonction du ratio	21
5. Analyse statistique.....	21
II. Résultats et discussion.....	22
1. Parameters physico-chimiques.....	22
1.1 Taux d'humidité	22
1.2. Teneur en cendre	23
1.3. pH et acidité	23
1.4 Sucres	23
2. Optimisation d'extraction des caroténoïdes	24
3. Plan de mélange.....	28
3.1. Modèle globale d'ajustement.....	28
3.2. Effet des facteurs.....	28
3.3. Détermination et validation expérimentales des conditions optimales d'extraction.....	29
4. Étude de l'extraction à l'épuisement en fonction du ratio.....	30
5. Conclusion	33
Bibliographie.....	34

Liste des figures

FIG.1 - Coupe longitudinale d'un piment, A : piment vert frais, B : piment rouge séché.....	06
FIG.2 - Structure des caroténoïdes.	10
FIG.3 - procès de fabrication de conserve de l'Harissa.	15
FIG.4 - Échantillon du sous-produit industriel de la Harissa.	16
FIG.5 - Représentation des mélanges en réseau à trois constituants.	19
FIG.6 - Représentation en secteurs des matières organique et minérale et du taux d'humidité.	23
FIG.7 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par l'eau.....	24
FIG.8 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par les alcools.....	25
FIG.9 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par les hydrocarbures.....	26
FIG.10 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par les solvants aprotiques polaires.....	26
FIG.11 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par le chloroforme.....	27
FIG.12 - Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour les concentrations en caroténoïde.....	28
FIG.13 - Triangle équilatérale du plan de mélange en réseau montrant le mélange de solvants optimal pour l'extraction des caroténoïdes.....	30
FIG.14 - Effet du ratio sur la quantité extraite de caroténoïdes.....	31
FIG.15 - Effet du nombre de cycle d'extraction sur le pourcentage d'extraction.....	32

Liste des tableaux

TAB.1 - Différences morphologiques entre les principales espèces de piments.....	06
TAB.2 - Composition nutritionnelle du piment rouge	08
TAB.3 - Solvants utilisés pour l'extraction des caroténoïdes.....	18
TAB.4 -Plan de mélange en réseau montrant les différentes combinaisons des trois niveaux des trois solvants.....	20
TAB.5 - Résultats des paramètres physico-chimiques.....	22
TAB.6 - Analyse de la variance du modèle pour l'extraction des caroténoïdes.....	28
TAB.7 - l'Effet des facteurs et leurs interactions sur la réponse.....	29

Introduction

Le piment est l'un des légumes les plus consommés dans le monde, appartenant à la famille des solanaceae et au genre *Capsicum* (Toukam, 2010). Il représente une source riche en caroténoïdes, composés phénoliques, capsaïcinoïdes, chlorophylles (Alvarez-Parrilla et al, 2012) et vitamines (A, B1, B2, B3, C, et E) (Soum Sanogo, 2003). Cependant, plusieurs facteurs affectent la teneur du piment en ces antioxydants notamment le stade de maturation, les conditions agro-climatiques, les conditions de récolte, le stockage et le processus technologique de transformation (Iqbal et al, 2013).

Le piment rouge est fortement consommé dans le monde entier, sous forme fraîche, cuite ou déshydratée (paprika, etc.) ou encore sous forme de purée de pulpe de piments (conserves Harissa). En effet, la popularité du piment est dérivée d'une combinaison de différents critères: la couleur, la saveur et le goût brûlant (Giuffrida et al, 2013).

Le piment, comme les autres légumes est périssable. Les mauvaises conditions de stockage et de conservation causent leurs pertes (Ozgur et al, 2011). Pour remédier à ce problème, les industries recourent au stockage ou à la transformation de la matière première (conserves, poudre, etc.). Cette transformation industrielle implique la production de sous-produits, leur élimination doit être gérée pour éviter tout dommage environnemental.

Ce travail est réalisé dans cette optique, il a pour objectif d'optimiser les conditions d'extraction des caroténoïdes dans le sous-produit industriel de Harissa sous effets de temps et du types de solvants à fin d'obtenir le meilleur rendement en ces composés.

Le présent travail est scindé en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur le piment et les caroténoïdes.

La deuxième partie présente le matériel et méthodes utilisés pour doser les caroténoïdes après leur extraction avec différentes méthodologies.

La troisième partie est consacrée aux résultats et discussions. Cette partie est achevée par une conclusion et perspective.

1

Synthèse bibliographique

1. Généralités sur le piment

Les piments ou capsicum sont les fruits de plantes annuelles ou frutescentes de la famille de solanacées, originaires des Antilles et l'Amérique de sud et vivant de préférence dans les pays tropicaux et subtropicaux. A partir de XVI^e siècle, ils se sont répandus dans les régions chaudes et en Europe méridionale.

1.1. Historique

Les ancêtres des piments rouges sont originaires d'Amérique centrale et d'Amérique du Sud au tout début. Les formes cultivées ont été domestiquées aux temps préhistorique ([Gruben, 2004](#))

Le piment est largement cultivé depuis le XVIII^e siècle, il a été déjà utilisé au Mexique 7000 à 50000 av. J.-C. et introduit en Europe occidentale au XV^e siècle par Christophe Colomb, dès son premier voyage en 1493, et en Afrique et Asie à la faveur des voyageurs vers les comptoirs portugais et espagnols. Le bassin méditerranéen et l'Asie du Sud-Est ont constitué des centres secondaires de diversification. En Europe de l'Ouest, ce nouveau produit fut rapidement adopté en tant qu'épice appréciée par les marins grâce à ses caractéristiques antiscorbutiques ([Doré et Varoquaux, 2006](#)). En 1846, Tresh a réussi de cristalliser le composé actif du piment piquant, et il a nommé la substance capsaïcine, et sa structure a été déterminée au début de 20^{ème} siècle par Nelson et Dowson ([Barceloux, 2009](#)). Aujourd'hui le piment est cultivé dans presque tous les pays du monde entier ([Del Medico, 2014](#)).

1.2. Production de piments

Le piment est parmi les épices les plus anciens dans le monde ([Giuffrida et al. 2013](#)). Elle est utilisée probablement par 20% de la population mondiale sous plusieurs formes ([AnwarulHuq et Mohamed Arshad, 2010](#)). Aujourd'hui, le piment est cultivé dans le monde entier et sa culture présente une croissance moyenne de 7% par an durant les 10 dernières années ([Chales, 2013](#)). En 2011, la production mondiale de piment était estimée à 27 277 149 tonnes, dont la Chine, le

Mexique, la Turquie, l'Indonésie, les États-Unis d'Amérique, l'Espagne, l'Égypte, le Nigeria, l'Algérie et des Pays-Bas étant les 10 pays les plus producteurs du piment, l'Algérie a participé avec 400 000 tonnes. Dans le cas du piment séché, la production mondiale était de 3 118 466 tonnes. L'Inde, la Chine, le Pakistan, le Pérou, la Thaïlande, le Myanmar, le Bangladesh, le Viet Nam, le Ghana et le Nigeria représentent les 10 grands producteurs de piment séché (Téllez Pérez, 2013).

1.3. Préparation et consommation

Les fruits de *Capsicum* sont très appréciés dans le monde entier. Le piment peut être consommé à l'état frais de manière directe, il est souvent associé en mélange avec divers autres légumes.

A l'état déshydraté, le piment est utilisé comme additif sous forme d'épice et sert dans les assaisonnements des plats, des viandes braisées etc. (Kouassi Kouassi et Koffi-Nevry, 2012). Il est utilisé avec d'autres ingrédients pour produire des sauces à goût brûlant (Sinha et Petersen, 2011) ou des sauces de piment comme la *Harissa* (Charles, 2013). Les piments peuvent aussi être mis en conserve, marinés, transformés en gelées et en condiments séchés ou fumés (Sinha et Petersen, 2011).

1.4. Etymologie et dénominations de piments

Le nom botanique du piment est *Capsicum* vient du latin *capsa*, indiquant boîte ou étui. Cela désigne le fruit du piment qui est une petite boîte contenant le placenta sur lequel sont rangées les précieuses graines. Il provient aussi du latin *pigmentum*, matière colorante. Le sens actuel proviendrait de l'espagnol *pimiento*, de même origine, indiquant ce végétal comme fruits brûlants (Couplan, 2012). Les fruits du piment ou bien les plantes du genre *Capsicum* ont des noms variables dépendant de la région et du type (Tiwari, 2010). Le nom générique piment désigne bien les variétés à petits fruits brûlants tout comme celles à gros fruits doux (Toukam, 2010). D'après Palloix *et al.* (2003), trois dénominations sont utilisées en France :

- "Piment" est le plus commun et le plus général.

- "Poivron" est un terme utilisé dans le midi de la France pour caractériser des piments doux à très gros fruits.

- "Paprika" est un terme qui signifie en français la poudre de piment déshydraté qui peut être douce ou piquante suivant les spécifications.

1.5. Taxonomie et description botanique

Le piment est le fruit du genre *Capsicum* de la famille des *Solanacées* (Barceloux, 2009; Tiwari, 2010) dont cette famille comprend aussi la tomate, l'aubergine et la pomme de terre (Pickersgill, 2003).

Les fruits du piment sont considérés comme des légumes, mais botaniquement parlant, ils sont des baies. En fait, ils sont généralement classés selon les caractéristiques de fruits (goût piquant, couleur, forme de fruits, etc.) (USDA, 2013).

La Classification botanique internationale de Cronquist pour le piment est la suivante (Goetz et Le Jeune, 2012) :

Le piment est une plante annuelle, autogame préférentielle et multipliée par semences (Doré et Varoquaux, 2006). Ses feuilles sont ovales, lancéolées, groupées par trois. Ses fleurs sont de couleur blanche pale, à raison de cinq à sept, disposées par paire ou solitaires.

Le fruit du piment est une baie peu charnue renfermant de nombreuses graines jaunâtres sur de très gros placentas (Goetz et Le Jeune, 2012), de couleur différente selon les variétés (rouge, jaune, orange ou brune), et de forme variée (conique, sphérique, carrée ou allongée). Il est doux à fort. Il est vert puis prend sa couleur définitive en murissant (Renaud, 2003). La graine du piment est assez petite, plate et lisse (FIG. 1). Sa longévité est de l'ordre de 5 ans. Pour les formes cultivées, il faut environ 150 g de fruits pour obtenir 1 Kg de semences (Palloix et al., 2003).

Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Super division	Spermatophyta
Division	Magniolophyta
Classe	Magniolopsida
Sous-classe	Asteridae
Ordre	Solanales
Famille	Solanaceae
Genre	Capsicum
Espèce	Capsicum annuum

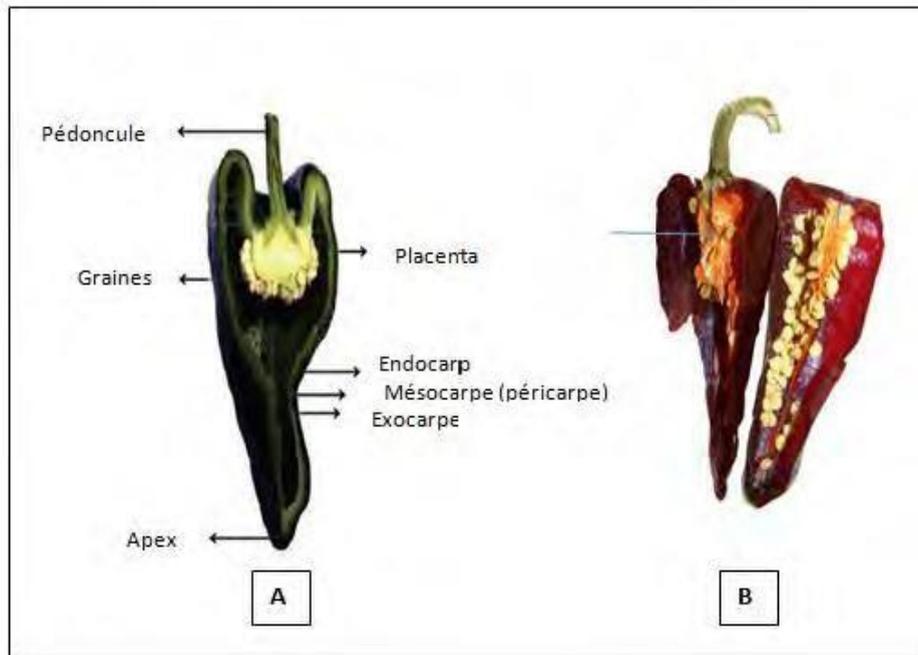


FIG. 1 - Coupe longitudinale d'un piment, **A** : piment vert frais

B : piment rouge séché (Tellez Perez, 2013).

1.6. Variétés de piments

Il existe 25 espèces sauvages et 5 domestiquées dans Le genre *Capsicum* (*C. annum* L, *C. frutescens* L, *C. chinense* Jacq, *C. baccatum* Jacq, et *C. pubescens* L.), qui incluent plus de 200 variétés, mais peu de variétés ont été étudiées en détail (Pugliese et al, 2013). Le *Capsicum annum* est l'espèce la plus répandue et la plus cultivée dans les pays tempérées et subtropicales (Kothari et al, 2010).

TAB. 1 - Différences morphologiques entre les principales espèces de piments (Krishna De, 2004).

Espèces	Couleur des fleurs	Nombre Nœuds/fleurs	Couleur des graines	Constriction des calices
<i>C.annum</i>	Blanche	1	Jaunâtre	Absent
<i>C.frutescens</i>	Verdâtre	2-5	Jaunâtre	Absent
<i>C.chinense</i>	Blanche/verdâtre	2-5	Jaunâtre	Absent
<i>C.baccatum</i>	Blanche avec taches jaune	1-2	Jaunâtre	Absent
<i>C.pubescens</i>	Pourpre	1-2	Noir	Absent

1.7. Composition biochimique de piments

Le piment représente une source importante en nutriments dans la consommation humaine (Shaha *et al*, 2013). Il est très riche en eau (83%) (Sinha et Petersen, 2011), et pauvre en calories (25 Kcal pour 100g) (Samira *et al*, 2013). La valeur nutritionnelle du piment rouge est donnée dans le TAB.02. Le piment est largement utilisé partout dans le monde pour ses caractéristiques sensorielles : couleur, arôme, goût piquant et flaveur (Siddiqui *et al*, 2013). Les fruits murs du piment sont riches en pigments tels que les caroténoïdes et les xanthophylles (Grubben et Denton, 2004) dont la couleur rouge est due principalement aux capsanthine et capsorubine qui appartiennent au groupe des caroténoïdes (Topuz et Ozdemir, 2007). La source principale du goût piquant dans le piment est due à un complexe d'alcaloïdes appelé capsaïcinoïdes. Le capsicum contient plus de 1,5% des principaux composés piquants, qui sont la capsaïcine, la dihydrocapsaïcine et autres. La composition du piment en capsaïcinoïdes diffère selon les variétés (Charles, 2013). Le goût et la saveur des piments dépendent d'autres composés. Le glucose et le fructose donnent le goût doux au poivron. Un composé volatil, le 2-méthoxy-3-isobutyl-pyrazine, donne la saveur et l'odeur spécifiques du poivron. Les fruits du piment contiennent plus de 100 composés qui contribuent à sa saveur et à son arôme (Grubben et Denton, 2004). Le piment contient une faible quantité en huiles essentielles mais avec plus que 125 composés (Charles, 2013). Les piments sont riches en polyphénols, en particulier les flavonoïdes(quercétine et lutéoléine) (MeyChuah *et al*, 2008), et représentent une source excellente en vitamine C, vitamine A et la plupart des vitamines du groupe B (en particulier B6) dont la teneur est plus élevée lorsque le fruit est mûr. Le piment piquant contient aussi une quantité considérable en potassium, magnésium et en fer (Sinha et Petersen, 2011). La composition du piment en composés photochimiques est influencée par plusieurs facteurs tels que les conditions climatiques, période de récolte, génotype et technique de culture (Menichini *et al*, 2009), ainsi que la durée de stockage et la transformation (Iqbal *et al.*, 2013).

TAB. 2- Composition nutritionnelle du piment rouge (Charles, 2013).

Nutriments	Unité	Valeur pour 100 g
Eau		8.05
Energie	kcal	318
Proteine	g	12.01
Lipides totaux	g	17.27
Carbohydate	g	56.63
Fibre	g	27.2
Sucres totaux	g	10.34
Calcium, Ca	mg	148
Vitamine C	mg	76.4
Vitamine B ₆	mg	2 450
Vitamine B ₁₂	µg	0.00
Vitamine A	UI	41,610
Vitamine D	UI	0
Vitamine E (alpha tocopherol)	mg	29.83
Acides gras saturés	g	3 260
Acides gras monoinsaturés	g	2 750
Acides gras polyinsaturés	g	8 370

2. Les caroténoïdes

2.1. Généralités

Parmi les métabolites secondaires des plantes, on trouve les caroténoïdes (Arscott, 2013) qui représentent les deuxièmes pigments naturels les plus abondants sur terre, avec plus de 750 de membres (Nisar *et al*, 2015). Sont synthétisés par tous les organismes photosynthétiques, de même par certains organismes non photosynthétiques champignons et bactéries (Woodside *et al*, 2015), les animaux sont incapables de synthétiser ces composés, une alimentation riche en fruits et légumes colorés est la seule source de ces derniers (Arimboor *et al*, 2014). Certaines des caroténoïdes végétaux ont été identifiés, dont environ 50 présents dans les fruits et légumes comestibles (Jamieson et Morehouse, 2013) et approximativement 20 ont été identifiés dans les tissus humains et aussi dans le sang (Woodside *et al*, 2015).

Les caroténoïdes sont des pigments végétaux naturels lipophiles de couleur jaune-orange-rouge présents dans les plantes photosynthétiques, les micro-organismes et les algues. (Arimboor *et al*, 2014) Lorsqu'ils sont liés à des protéines, ils acquièrent des couleurs verte, bleue ou violette (Machmudah et Goto, 2013).

Les caroténoïdes sont un sous-groupe de composés isoprénoïdes, comprennent récemment plus de 700 structures caractérisées. La plus part des caroténoïdes sont dérivés du phytène linéaire tétraterbe (C40) (Arimboor *et al*, 2014). Parmi les caractéristiques des caroténoïdes les plus importants, la présence d'un système de doubles liaisons conjuguées créant un chromophore responsable des caractéristiques de variation de couleur (Arscott, 2013).

Les caroténoïdes sont une classe des hydrocarbures qui composent 8 unités isoprénoïdes de nature liposolubles. Participent à divers processus biologiques chez les plantes, tels que la photosynthèse, le développement, la photoprotection et la photomorphogenèse (Nisar *et al*, 2015). Les méthodes d'extraction de ces substances bioactifs sont divers telque l'extraction par solvants (l'extraction liquide-liquide, liquide-solide), extraction au soxhlet, centrifugation et méthodes d'extraction non conventionnelles telles que l'extraction assistée par micro-ondes, assistée par ultrasons, enzymatique et la technique innovante d'extraction au dioxyde de carbone supercritique (Singh *et al*, 2015).

Le principal avantage des caroténoïdes est leur potentiel antioxydant, qui sont des composés qui protègent les cellules du corps contre les dommages causés par les radicaux libres (Jamieson, 2013). Ils possèdent une activité de provitamine A (Kiokias *et al*, 2007). Ils sont largement utilisés dans les industries agro-alimentaires comme colorant. La consommation de caroténoïdes a un effet sur la diminution des risques de cancer et offrent une protection contre les maladies cardio-vasculaires (Voutilainen *et al*, 2006) ils réduisent

Le stress oxydatif (Edge et al, 1997) et aussi la dégénérescence maculaire et la cataracte (Gale et al, 2003).

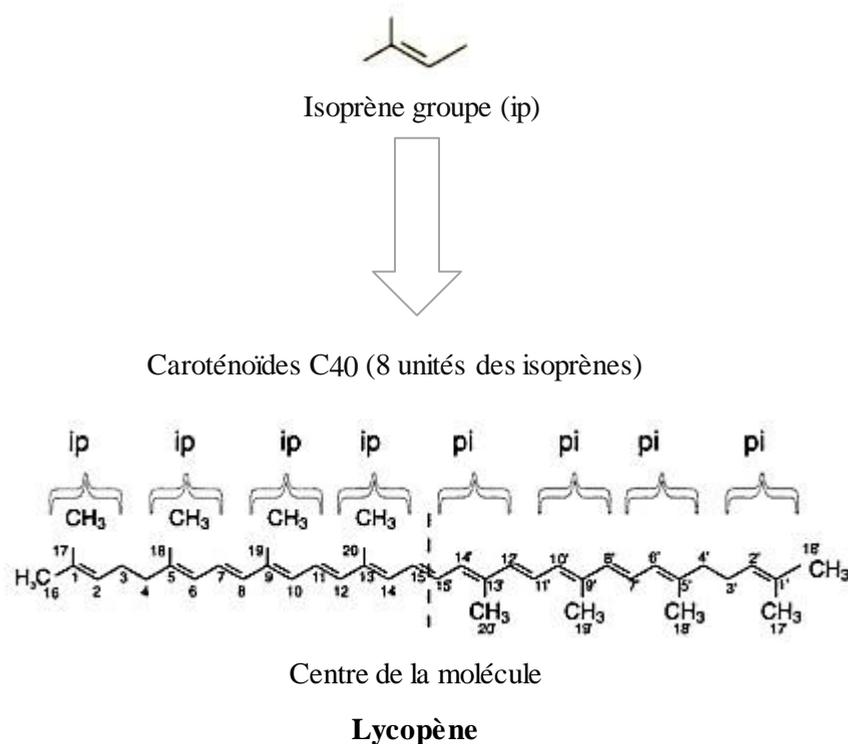


FIG.2 - Structure des caroténoïdes (Delgado -Vargas et Paredes-Lopez 2002 ; Socaciu, 2007).

2. 2. Classification

La classification des caroténoïdes est basée sur plusieurs critères, la plus répandue est celle basée sur leur structure chimique, dont les caroténoïdes ont été classés en deux groupes: les carotènes (ne possédant aucun atome d'oxygène) et les xanthophylles (contiennent de l'oxygène) (Woodside et al, 2015).

Ils peuvent être classés selon leurs sources en deux classes : les Zoocaroténoïdes (chez les animaux) et les Phytocaroténoïdes (chez les plantes) (Agarwal, 2006).

Ils sont classés en caroténoïdes primaires (β -carotène, lutéine, zeaxanthine, antheraxanthin, néoxanthine et violaxanthine) et en caroténoïdes secondaires (α -carotène, lycopène, capsanthine, bixine, astaxanthine et canthxanthine) selon leurs fonctionnalités (Delgado-Vargas et Paredes-Lopez, 2002).

En fonction de la nature cyclique ou ouverte des groupes terminaux, les caroténoïdes sont classés comme acycliques (les deux groupes terminaux sont ouverts exemple : lycopène), monocycliques (un groupe terminal est fermé exemple : γ carotène) et bicycliques (les deux groupes terminaux sont fermés, exemple: β -carotène) (Arimboor et al, 2014).

Ils peuvent être classés aussi selon leur distribution entre deux solvants non miscibles (Le méthanol aqueux 90 % et le pétrole léger) en caroténoïdes hypophasiques (caroténoïdes contient deux ou plus d'un groupement hydroxyle) et caroténoïdes épiphassiques (hydrocarbures et xanthophylles estérifiés) (Agarwal, 2006).

2.3. Biosynthèse des caroténoïdes

Les caroténoïdes représentent l'un des groupes importants de pigments naturels, en particulier dans le règne végétal (Britton et Goodwin, 1971). Au cours de la dernière décennie, les gènes codant de la majorité des enzymes de la biosynthèse des caroténoïdes chez les plantes sont identifiés et leurs activités enzymatiques est caractérisées (Cunningham et Gantt, 1998). Les principales étapes de la voie de biosynthèse sont presque les mêmes pour toutes les espèces des plantes (Nisar et al, 2015), et peuvent être résumé comme suit : Les caroténoïdes issus de la voie de biosynthèse des isoprénoides (Rambour, 2003), dont ils sont dérivés de deux isoprènes isomères, le isopentenyldiphosphate (IPP) et son allylique isomère le dimethylallyldiphosphate (DMAPP). Il existe deux voies pour la production de l'IPP dans les plantes soit par la voie de l'acide mévalonique cytosolique (AMV) ou par la voie de methylethritol 4-phosphate plastidique (MEP), dont cette dernière utilise le glycéraldéhyde 3-phosphate et le pyruvate comme des substrats initiaux. La biosynthèse des caroténoïdes commence avec la condensation de deux molécules de C₂₀ geranylgeranyldiphosphate (GGPP) par le phytoène synthase (PSY) pour former le phytoène à 15-*cis* isomère. Le phytoène est converti en lycopène grâce à une série de désaturation et d'isomérisation. Ce composé à son tour subit une cyclisation pour ses deux extrémités à fin de former les α et β -carotènes tous dépendent du type de cycle introduit (β , ϵ ou γ) (Nisar et al, 2015).

Ensuite, les α et β -carotènes vont s'hydroxyler pour produire les xanthophylles, dont l' α -carotène est hydroxylé deux fois pour former la zeinoxanthine et la lutéine grâce à la β -oxydase et l' ϵ -oxydase. La β -oxydase catalyse deux réactions d'hydroxylation convertissant ainsi le β -carotène en zeaxanthine via β -cryptoxanthine. La zeaxanthine à son tour subit une hydroxylation au niveau de β -cycle à fin de donner antheraxanthine puis la violaxanthine qui est converti en neoxanthine, ce qui représente la dernière étape dans la biosynthèse des caroténoïdes (Nisar et al, 2015).

2.4. Propriété antioxydante

Les caroténoïdes sont des composés ubiquitaires qui remplissent plusieurs fonctions qui les rendent spéciaux (Martínez et al, 2007). Ce sont des antioxydants efficaces qui piègent l'oxygène moléculaire singulet et pourraient capturer et désactiver les radicaux libres, agissant ainsi comme antioxydants à la fois dans les systèmes alimentaires (in vitro) et dans l'organisme

Humain (in vivo) (Polyakov *et al*, 2001). La propriété des caroténoïdes à piéger les radicaux Libres est basée sur quatre mécanismes principaux : oxydation, abstraction d'hydrogène, addition, et réduction (Jomova *et al*, 2013).

Les espèces radicalaires oxydées ont un potentiel redox élevé ce qui rend capables d'enlever un électron à partir de la molécule de caroténoïde à fin de former un cation radical caroténoïde.

Les radicaux neutres de ces composés bioactifs peuvent être formés par plusieurs voies, comportant l'abstraction d'une molécule d'hydrogène l'addition d'un radical à la chaîne polyénique des caroténoïdes et la déprotonation des radicaux cations/anions de caroténoïdes. La réduction des caroténoïdes induit la formation d'anion radical caroténoïde. L'auto-oxydation est une voie alternative inverse et possible dans un système contenant une concentration élevée en oxygène, dont les caroténoïdes radicaux réagissent avec le dioxyde d'oxygène en formant le radical pyroxyde caroténoïde, ce dernier peut réagir comme un prooxydant, induisant à la peroxydation des lipides ce qui augmente la détérioration oxydative des biomolécules (Jomova *et al*, 2013).

2.5. Caroténoïdes de piment

2.5.1. Localisation

Les caroténoïdes sont des pigments naturels des plants, présents dans les membranes thylakoidiennes des chromoplastes (Bosland *et al*, 2012), ils se trouvent généralement sous forme libre dans les feuilles et sous forme estérifiée dans les autres tissus (Arimboor *et al*, 2014). Chez les plantes, les caroténoïdes sont synthétisés dans les chloroplastes des tissus photosynthétiques et les chromoplastes des fruits, fleurs, et racines (Bosland *et al*, 2012).

Les caroténoïdes ne sont pas répartis au hasard ou librement accessibles dans les chromoplastes, mais environ 95% de ces pigments sont accumulés dans des substructures : fibrilles. Ces fibrilles sont alignées le long des axes longitudinaux des chromoplastes. Les fibrilles purifiées possèdent des phospholipides, galactolipides et protéines simples appelées fibrilles de 32 kDa (Gómez-García *et al*, 2013).

2.5.2. Couleur du fruit

La brillance et la diversité de la couleur des piments sont à l'origine de la présence de pigments caroténoïdes (Bosland *et al*, 2012). Cette variation de couleur est due à la concentration et la composition de la gamme de caroténoïdes. Bien que pour certains cas, elle peut être influencée également par des concentrations en anthocyanes et en chlorophylles (Skinner *et al*, 2013). Ces pigments produits durant la maturation sont responsables de la couleur verte, jaune, orange et rouge du fruit (Bosland *et al*, 2012). Le pigment rouge est accompagné avec autres carotènes et xanthophylles tels que β -carotène la zeaxanthin,

la violaxanthine, l'antheraxanthine (Schweiggert et al, 2007).

Dans les piments, les principales caroténoïdes des variétés rouges sont la capsanthine et la capsorubine (Skinner et Hunter, 2013). Cette couleur est due à la présence d'un groupement carbonyle conjugué avec la chaîne polyénique (Giuffrida et al, 2013).

L'intensité de la couleur rouge et le degré de piquant sont des paramètres de qualité primordiaux dans le commerce du paprika. La quantité de capsaïcine dans les piments forts varie considérablement d'une variété à une autre (Arimboor et al, 2014).

2.5.3. Teneur en caroténoïdes

Dans le fruit de piments, plus de 30 caroténoïdes différents ont été identifiés (Russo, 2012) selon les différentes variétés (Terry, 2011). Les caroténoïdes des fruits mûrs de piment sont sous forme libre, partiellement et totalement estérifiés représentent respectivement (21,3%, 35,6% et 43,1% des caroténoïdes totaux (Gómez-García et Ochoa-Alejo, 2013).

Dans les poivrons rouges, les principaux caroténoïdes sont la capsanthine (35%), le β -carotène (11,6%) et la violaxanthine (10%) (Al curl, 1961). À la suite des travaux de (Arimboor et al, 2014), la teneur en caroténoïdes varie entre 0 - 3,2 g/ 100 g de poids sec avec des différences significatives dans la composition.

2.5.4. Facteurs influençant la teneur en caroténoïdes

La concentration en caroténoïdes est influencée par de nombreux facteurs internes et externes, incluant les facteurs de maturation, génétiques, climatiques, procédés technologiques, méthodes de culture, et méthodes de stockage (Arscott, 2013).

- **Facteurs internes**

Les facteurs génétiques affectent la teneur en caroténoïdes (Russo, 2012). La différence dans ces derniers est liée à l'expression des gènes responsables codant pour les enzymes biosynthétiques telles que la capsanthine/capsorubine synthase, la phytoène synthase ou de la protéine structurale (la fibrilline) (Kilcrease et al, 2015).

La teneur en caroténoïdes varie significativement à la cour de stade de développement végétatif chez les fruits, la biosynthèse de ces composés bioactifs augmente durant la maturation, dont la concentration en caroténoïdes totaux peut atteindre 6 à 90 fois pour les génotypes à fruits-rouges (Russo, 2012).

- **Facteurs externes**

- **Facteurs environnementaux**

Les conditions de croissance et les méthodes de culture peuvent avoir des effets

importants sur la teneur en caroténoïdes. La culture des piments dans les serres souvent donne des teneurs typiquement élevées par rapport à la culture en plein champs, la luminosité a aussi une influence sur la biosynthèse des pigments, dont l'élévation de son intensité dans le champ ou la serre stimule activement la synthèse des caroténoïdes comme une défense contre la photo-oxydation. Une faible fréquence d'irrigation influence positivement sur l'augmentation de la teneur en caroténoïdes totaux ainsi que sur les caroténoïdes pro-vitaminiques A dans les fruits rouges. La salinité ne semble pas avoir d'effets sur la teneur en caroténoïdes dans les piments, contrairement aux nutriments minéraux semblent avoir des effets variables dépendant du génotype et du système de production (Russo, 2012).

➤ Impact des procédés technologiques

Les caroténoïdes sont assez stables dans leur environnement naturel (Schweiggert *et al.*, 2007).

Lorsque ces composés bioactifs exposés aux facteurs néfastes sont susceptibles à l'oxydation et à l'isomérisation, dont les conséquences pratiques étant la perte de l'activité biologique et la couleur de fruits, et aussi la formation des composés volatiles désirables ou indésirables dans certains aliments (Rodriguez-Amaya, 2001).

La biodisponibilité potentielle des caroténoïdes est provoquée par les traitements mécaniques, cela est dû à l'altération de la matrice des structures cellulaires. Ils peuvent aussi causer la perte des caroténoïdes et introduire la *cis-trans* isomérisation (Arscott, 2013). Les traitements mécaniques comme: la découpe, le râpage et le hachage des fruits et légumes augmentent la surface exposée à l'oxygène et enlève les barrières physiques ce qui provoquent l'oxydation enzymatique des caroténoïdes (Britton et Khachik, 2009).

La composition et la bioactivité des pigments de piments peuvent altérer par les traitements thermiques, provoquent ainsi leur isomérisation et oxydation. Ces changements dépendent du type de traitement thermique appliqué et de son intensité (Cervantes-Paz *et al.*, 2014). Durant le chauffage, les complexes caroténo-protéiques qui sont plus stables que les caroténoïdes libres, sont détruits et les caroténoïdes sont libérés et rendus plus exposés à la dégradation. En absence d'oxygène, le seul effet du chauffage est la conversion des *trans* isomères naturels en *cis* isomères, qui sont moins stables avec une activité vitaminique A réduite. La diminution du temps de chauffage, la réduction de la présence d'oxygène au minimum, et l'addition des antioxydants durant le traitement thermique provoque une oxydation minimale des caroténoïdes (Gross, 1991). La congélation protège généralement les caroténoïdes, mais la décongélation lente, dans le cas les produits qui ne subissent pas le blanchiment, peut être détruisant (Britton et Khachik, 2009).

Le conditionnement avec exclusion d'oxygène (sous vide ou sous atmosphère modifiée) et la protection contre la lumière, et le stockage à une basse température protègent la composition en caroténoïdes (Britton et Khachik, 2000).

2

Matériel et méthodes

I. Matériel et méthodes

1. Matériel végétal

Pour la réalisation de notre étude, l'unité d'El-Kseur de l'entreprise CEVITAL a été choisie. La matière végétale concernée est un sous-produit du piment rouge, utilisé pour la fabrication industrielle de la conserve Harissa

Les étapes de fabrication sont présentées dans la figure suivante :

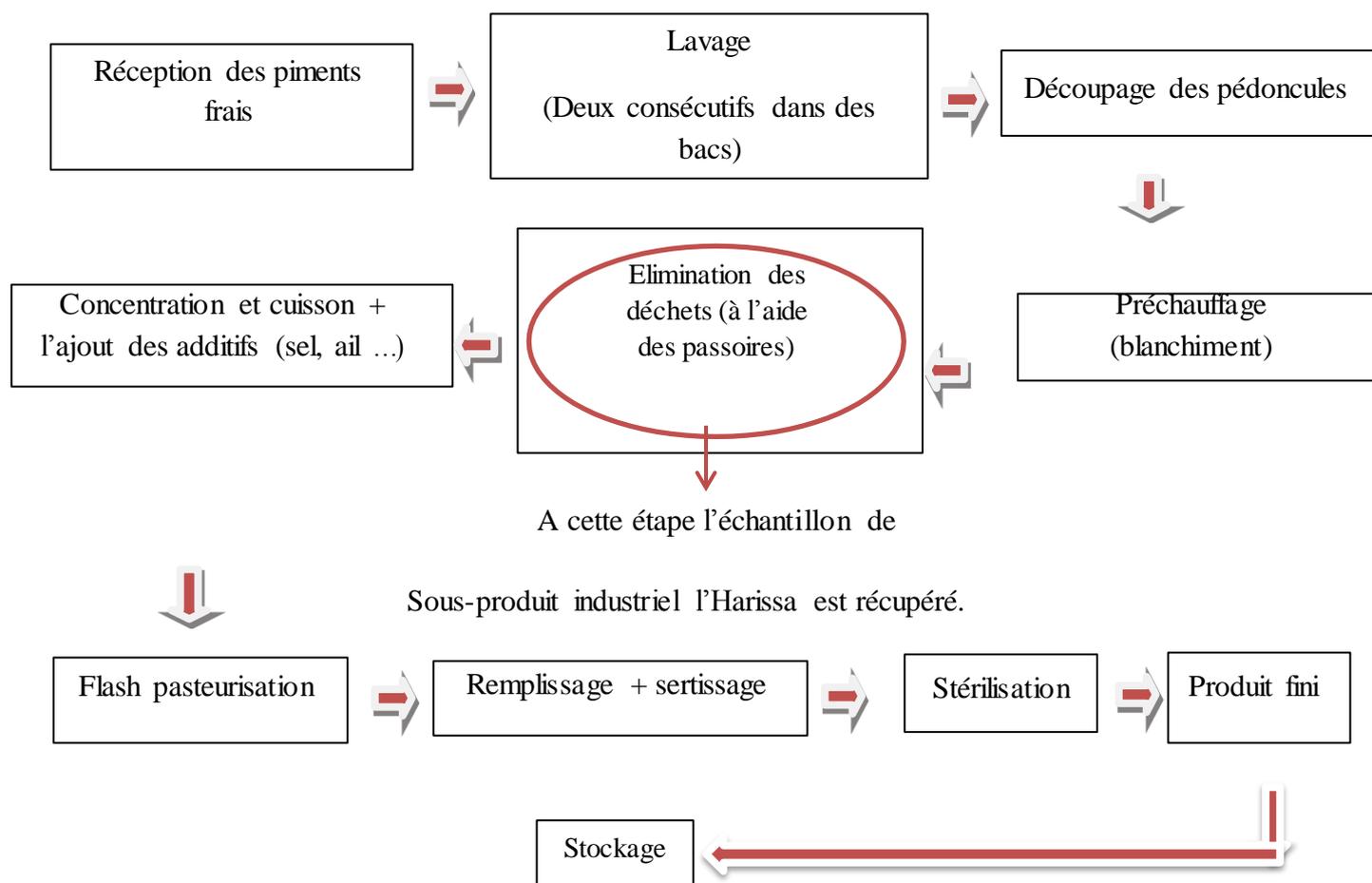


FIG. 3- procès de fabrication de conserve de l'Harissa.

Un échantillon de 5kg congelé du sous-produit est récupéré et transporté au laboratoire de biochimie alimentaire (Université de Bejaia) dans une glacière. Les analyses physico-chimiques (Humidité, taux de cendres, pH, acidité) sont déterminées à partir de l'échantillon frais (**FIG. 4**) et la détermination de la teneur en sucres ainsi que l'optimisation de l'extraction des caroténoïdes sont effectuées sur le sous-produit séché.



FIG. 4- Echantillon du sous-produit industriel de la Harissa.

2. Préparation des échantillons

2.1. Séchage

L'étape de séchage a pour objectifs l'élimination de la principale partie d'eau et de réduire le poids, le volume ainsi que l'activité des microorganismes de l'échantillon. Une partie de l'échantillon est étalé en fine couche puis séchée dans une étuve ventilée réglée à une température de 40°C pendant 24h.

2.2. Broyage et tamisage

La matière séchée a subit un broyage à l'aide d'un broyeur électrique puis un tamisage par un tamis de porosité de 500µm. La poudre obtenue est conservée dans un flacon fumé à l'abri de la lumière.

3. Analyses physico-chimiques

3.1. Taux d'humidité

La détermination du taux d'humidité est faite à partir de sous-produit industriel. Deux grammes de l'échantillon frais sont étalés sur une boîte en verre qui est placée dans le dessiccateur électrique sous une température de 120°C jusqu'à stabilisation du poids (10 minutes environ). Le dessiccateur indique directement en pourcentage le taux d'humidité sur l'écran([Ognyanov et al., 2018](#)).

3.2. Détermination de la teneur en cendres

Les cendres constituent le résidu d'une denrée après l'élimination totale de substances organiques par calcination et évaporation de l'eau.

Les échantillons à analyser récupérés du dessiccateur sont mis dans des creusets en porcelaine résistants à la chaleur, puis placés dans le four à moufle réglé à 550°C pendant 4 heures jusqu'à obtention d'une poudre de couleur grisâtre (Pizarro et al., 2004). Les creusets sont retirés du four et placés dans le dessiccateur pour refroidissement et le résidu est ensuite pesé. Le taux de cendre est calculé selon la formule suivante :

Taux de cendre (%) = $[(P_2 - P_0) / P_1] \times 100$. Dont, P_0 est le poids des creusets vides avant l'incinération ; P_1 est la prise d'essai ; P_2 est le poids des creusets avec l'échantillon après l'incinération.

3.3. Détermination du pH et de l'acidité

Une aliquote de 10g de l'échantillon est additionnée de 90ml d'eau distillée, le mélange est homogénéisé à l'aide d'un ultra-turrax pendant 5 min suivi d'une filtration.

Pour la détermination du pH, l'électrode du pH-mètre est directement trempée dans un volume de 10ml du filtrat à une température de 20°C. Une fois le pH est mesuré, la solution est utilisée pour la détermination de l'acidité par titration avec NaOH à 0,1N. Le point d'équilibre est considéré au pH de 8,2 (Mitcham et al., 1996). Le résultat est exprimé en gramme équivalent acide citrique/100g MF et rapporté en pourcentage.

3.4. Dosage des sucres

La teneur en sucres est déterminée selon la méthode de Dubois et al. (1956) dont le principe repose sur la réaction suivante : l'acide sulfurique concentré provoque, à chaud, le départ de plusieurs molécules d'eau à partir des oses. Cette déshydratation s'accompagne par la formation de l'hydroxy-méthylfurfural (HMF) dans le cas d'hexose et du furfural dans le cas d'un pentose. Ces composés se condensent avec le phénol pour donner des complexes colorés (jaune-orangé). L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration des oses.

Les sucres sont extraits à partir de 1g d'échantillon séché par 100ml d'eau pendant 1h dans un bain marie à 95°C. Les sucres sont récupérés par centrifugation à 5000rpm/10min. Le dosage est réalisé par mélange de 0,5ml de surnageant avec 0,3ml du phénol (5%) et de 1,5ml d'acide sulfurique. Après incubation à 105°C pendant 5 min, l'absorbance est mesurée à 490 nm. Les résultats sont exprimés en g équivalent glucose par 100g de matière sèche en se référant à une courbe d'étalonnage réalisée avec du glucose (Annexe 1, FIG.a.).

4. Optimisation d'extraction des caroténoïdes

4.1. Effet du type de solvant et du temps

Afin de tester l'effet du type de solvants sur l'extraction des caroténoïdes du sous-produit industriel, 15 solvants de polarités différentes sont utilisés (TAB. 3). L'extraction est réalisée à partir de 1g de poudre de l'échantillon par 100 ml des différents solvants pendant des temps variables (0, 2, 5, 10, 20 et 30 minutes). L'extrait de caroténoïdes est obtenu après centrifugation à 5000rpm pendant 10min.

TAB. 3 - Solvants utilisés pour l'extraction des caroténoïdes.

N°	Solvants	Polarité	Type de solvant
1	Eau	10	Polaire protique
2	Ethanol	5,2	Alcools
3	Méthanol	5,1	
4	1-Butanol	4	
5	1-Propanol	4	
6	n-Pentanol	2,2	
7	Diméthylsulfoxyde	7,2	
8	Diméthylformamide	6,4	
9	Acétonitrile	5,8	
10	Acétone	5,1	
11	Chloroforme	4,1	Organochlorés
12	Toluène	2,4	Aprotiques Apolaires (Hydrocarbures)
13	Ether de pétrole	0,1	
14	Heptane	0,1	
15	Hexane	0,1	

4.2. Dosage des caroténoïdes

Pour le dosage des caroténoïdes, le surnageant obtenu après centrifugation est récupéré et l'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 450nm (Solovchenko et Merzlyak, 2008). Les concentrations en caroténoïdes sont obtenues suivant la courbe d'étalonnage tracée par différentes concentrations de β -carotène (Annexe 1, FIG.b.) et les résultats sont exprimés en milligramme équivalent de β -carotène par un kilogramme de matière sèche (mg E β -C/kg MS)

4.3. Plan de mélanges

Après l'étude de la cinétique d'extraction des caroténoïdes pour les quinze solvants, les trois solvants les plus efficaces (acétone, hexane et éther de pétrole) sont sélectionnés afin d'étudier l'effet du mélange. Pour cela, un plan de mélange en réseaux est appliqué en utilisant différentes combinaisons des trois niveaux (1/3, 2/3 et 3/3) des solvants choisis. Pour le plan de mélange en question, les points de composition sont régulièrement repartis dans l'espace d'étude. Les points représentatifs des produits purs sont aux sommets du triangle équilatéral avec les coordonnées de 0 et 1. Les combinaisons des trois solvants sont représentées par les niveaux 1/3, 2/3 et 1/3-1/3-1/3 (FIG. 5) (Goupy et Creighton, 2006).

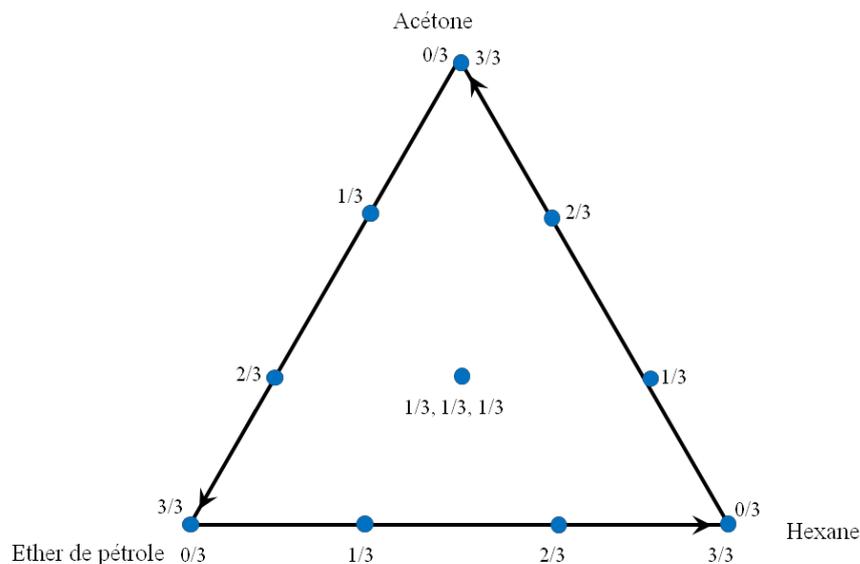


FIG. 5 - Représentation des mélanges en réseau à trois constituants

Les dix différentes combinaisons de solvants sont déterminées par le logiciel JMP (TAB. 4) 100ml de chaque mélange sont utilisés pour l'extraction des caroténoïdes à partir de 1g de poudre du sous-produit industriel sous agitation magnétique pendant une durée de 20min (temps de l'extraction optimal). Après centrifugation, les teneurs en caroténoïdes sont Déterminées suivant la procédure indiquée en haut (section 4.2.).

TAB. 4- Plan de mélange en réseau montrant les différentes combinaisons des trois niveaux des trois solvants.

N°	Acétone	Ether pétrole	Hexane
1	0,67	0,33	0,00
2	0,33	0,00	0,67
3	0,67	0,00	0,33
4	0,00	0,00	1,00
5	1,00	0,00	0,00
6	0,00	0,33	0,67
7	0,00	0,67	0,33
8	0,33	0,67	0,00
9	0,00	1,00	0,00
10	0,33	0,33	0,33

La réponse recherchée (teneurs en caroténoïdes) est exprimée selon l'équation Suivante :

$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$ où y est la teneur en caroténoïdes, b_1 , b_2 et b_3 sont les termes linéaires de l'équation, b_{12} , b_{13} et b_{23} sont les termes d'interactions de l'équation, x_1 , x_2 et x_3 sont les facteurs (acétone, hexane et éther de pétrole).

4.4. Etude de l'extraction à l'épuisement en fonction du ratio

Pour optimiser la quantité de caroténoïdes extraite, qui correspond à l'extraction de maximum de caroténoïdes pour un minimum de solvant d'extraction, le ratio ainsi que le nombre d'extraction à l'épuisement sont étudiés. Pour cela, différentes quantités de poudre du sous-produit (15, 60, 150, 400 et 1000 mg) sont extraites par 15ml du mélange de solvant optimal (acétone/éther de pétrole 60/40). Après une agitation pendant 20min, le surnageant est récupéré par centrifugation à 5000tpm/10min et le culot est ré-extrait de la même manière pour un nombre de cycles nécessaires à l'épuisement des caroténoïdes de la poudre (obtention d'un surnageant claire). Les quantités en caroténoïdes extraites dans les extraits sont quantifiées séparément puis sont cumulées pour chaque ratio.

5. Analyse statistique

Les résultats représentent la moyenne des valeurs de trois essais \pm écart type à L'exception du plan de mélange où une seule extraction est suffisante. L'analyse de la variance

(Test LSD du logiciel de statistica 5.5) est appliquée pour déceler les différences entre les moyennes. Le logiciel de JMP est utilisé pour construire le plan de mélange en réseaux ainsi que l'étude statistique relative à cette partie. Microsoft Excel est exploité pour les calculs des moyennes, les écarts types et les représentations graphiques.

3

Résultats et discussion

II. Résultats et discussion

1. Paramètres physico-chimiques

Les résultats obtenus pour les paramètres physico-chimiques du sous-produit industriel de l'Harissa analysé (humidité, pH, acidité, cendres et glucides) sont regroupés dans le tableau suivant :

TAB. 5- Résultats des paramètres physico-chimiques

Paramètres	Valeurs
Humidité	58,74 ± 2,73%
pH	6,2 ± 0,04
Acidité	0,44 ± 0,09%
Cendres	1,10 ± 0,15%
Glucides	3,89 ± 0,47g/100g

1.1 Taux d'humidité

Le dessiccateur détermine la teneur en humidité dans les produits alimentaires d'une manière fiable, rapide et précise dans le cadre de la qualité des produits. La teneur en humidité est un paramètre important pour les denrées alimentaires qui joue un rôle clé dans le secteur agro-alimentaire. Il est essentiel pour la conservation et le stockage des aliments, en effet, un taux élevé en eau induit une altération rapide des produits alimentaires par des réactions chimiques et enzymatiques et développement microbien (Ribereau-Gayon, 1968).

A la lumière des résultats, on constate que le sous-produit de piment est moyennement riche en eau, 58,74%. Ces résultats sont inférieurs à ceux indiqués par Samira et al. (2013) (91,7% à 89,4%) et de Luitel et Kang (2013) (84.3% - 92.0%), cette détermination du taux de l'humidité est réalisée sur la pulpe de piment, contrairement à notre analyse faite sur le sous-

produit contenant les graines et résidus de tégument, qui est moins riche en eau.

2. Teneur en cendre

La teneur en cendres de l'échantillon analysé est 1,10 %. Cette valeur est inférieure à celle indiquée par [Christine Emmanuel-Ikpeme et al. \(2014\)](#) 9.78 ± 0.04 taux de cendre de *Capsicum annum*.

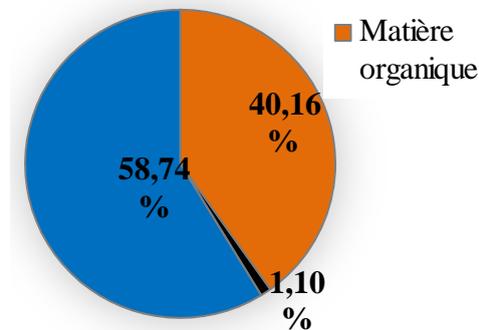


FIG. 6 - Représentation en secteurs des matières organique et minérale et du taux d'humidité

1.3. pH et acidité

D'après les résultats obtenus on remarque que le pH du produit analysé est proche de la Neutralité (pH 6,2). En comparant le pH de l'échantillon testé à ceux des autres études.

Le Résultat obtenu se situe dans l'intervalle de pH du piment cité par [Rico et al, 2010](#), les valeurs enregistrées sont entre (4.85-6.25). Kumar Shaha et al, 2013 pH de 4,2 à 6.8 Et aussi celle de [Nunez-Ramirez et al,2011](#) (5.72-6.41). Mais sont légèrement supérieurs par rapport à ceux d'[Ozgur et al, 2011](#) (5,21- 5,43)

Le produit testé présente un taux d'acidité de 0,44% indiquant une faible acidité ce qui Confirme le résultat de la mesure de pH.

En Comparant à l'acidité des piments verts on trouve que les valeurs trouvées sont inférieure par rapport à ceux de [Zaulia et al,2006](#), les valeurs sont variées entre (1.23-1.65).

1.4 Sucres

La valeur moyenne de la teneur en sucres de sous-produit industriel de piment est de $3,89 \pm 0,47$ g/100g. Ces résultats concordent avec ceux trouvés dans l'étude faite par [Naima ZAKI et al. \(2017\)](#) qui est basée sur les Caractéristiques physicochimiques, nutritionnelles et antioxydantes du paprika produit par procédé semi-industriel à partir de la Niora (*Capsicum annum* L.) cultivée dans trois régions Marocaines. Les résultats obtenus pour le dosage des sucres totaux sont de $7,90 \pm 0,98$ (g/100g PS) dans la région de El Gharb.

2. Optimisation d'extraction des caroténoïdes

Les caroténoïdes représentent une classe de pigments responsables de diverses couleurs de fruits et légumes (Mey Chuah et al., 2008). De nombreux paramètres sont importants pour l'extraction dont le solvant utilisé, la durée d'extraction et le ratio échantillon/solvant. Le choix approprié de ces paramètres est celui qui permet d'effectuer la meilleure extraction d'un composé d'intérêt en un temps le plus court possible.

L'influence de solvants et de temps sur le taux d'extraction est étudiée en réalisant des extractions avec les quinze solvants à six différents temps (0, 2, 5, 10, 20 et 30min) à température ambiante et sous agitation. Après avoir choisi les trois meilleurs solvants, un plan de mélange est établi afin d'avoir un mélange optimal pour l'extraction de ces composés bioactifs. Afin de maximiser le recouvrement des caroténoïdes à partir du sous-produit industriel, une série de cycles d'extraction selon le ratio est également étudié.

o Effet du type de solvant et de temps

Le solvant et le temps sont des paramètres importants qui présentent des influences significatives sur le rendement d'extraction des caroténoïdes. Les résultats de la cinétique d'extraction de ces composés bioactifs sont regroupés les figures qui suit.

L'extraction des caroténoïdes par l'eau est faible, elle commence par une teneur 6,20mg/kg MS puis elle progresse lentement pour atteindre un taux de 9.88mg/kg MS vers 20min (FIG. 7). Cela est dû au faible pouvoir de solvation de l'eau (solvant très polaire) pour les caroténoïdes qui sont des molécules apolaires.

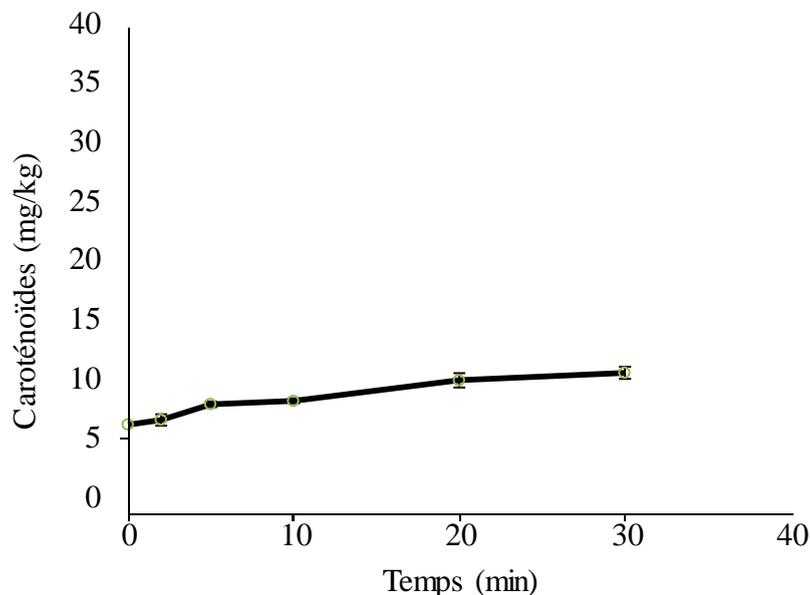


FIG. 7 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par l'eau.

L'extraction des caroténoïdes par les alcools commence par un taux de 10,8 mg/kg (FIG. 8). Cette quantité représente les molécules qui sont extraites directement par le premier contact du solvant avec la poudre du sous-produit. Au cours de l'extraction, l'accumulation

Des caroténoïdes dans le solvant augmente dans la première phase d'extraction (0-10min) puis l'extraction est ralentie pour atteindre un plateau où la majorité des caroténoïdes sont extraits vers environ 20min. Les teneurs maximales sont atteintes à 10min pour le méthanol et le pentanol avec une valeur de 26,27 et 20,28 mg/kg, à 20min pour l'éthanol et le butanol avec une valeur de 24,24 mg/kg et 23,02mg/kg et à 30min pour propanol. Le pouvoir d'extraction des caroténoïdes par les alcools varie selon l'ordre décroissant suivant : Méthanol > 1-Butanol = 1-Propanol > Ethanol > n-Pentanol.

Plusieurs paramètres comme la solubilité des caroténoïdes dans le solvant d'extraction affectent le pouvoir extractant des solvants, ainsi que le pouvoir de dissolution. Une viscosité moindre du solvant favorise la diffusivité des solvants dans la matrice végétal, ainsi le transfert de matière dans la phase liquide **Ramesh Kumar Saini, Young-Soo Keum, 2018**

Le temps est un paramètre important qui influence sur le taux d'extraction des antioxydants. Au premier contact de l'échantillon avec les solvants, le taux des caroténoïdes évalué est faible, et augmente considérablement quand le temps d'extraction augmente.

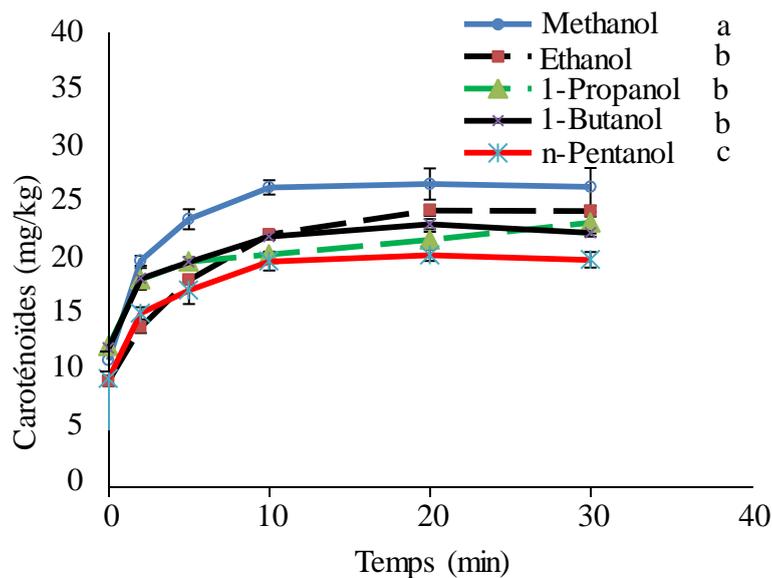


FIG. 8 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par les alcools.

Les hydrocarbures

Les résultats de l'extraction des caroténoïdes par les quatre solvants hydrocarbures sont représentés dans la (FIG. 9). La teneur initiale en caroténoïdes obtenues par ce type de solvant est évaluée à 17,60mg/kg MS et qui augmente au cours du temps pour se stabiliser vers 5min pour éther de pétrole et heptane et pour hexane et toluène vers 10min pour atteindre les valeurs de 27,02- 20,02 - 25,92 et 22,69 mg/kg MS, respectivement. L'étude statistique montre que les quatre solvants ont des pouvoirs d'extraction significativement différents, classés comme suit : éther de pétrole > hexane > toluène > heptane.

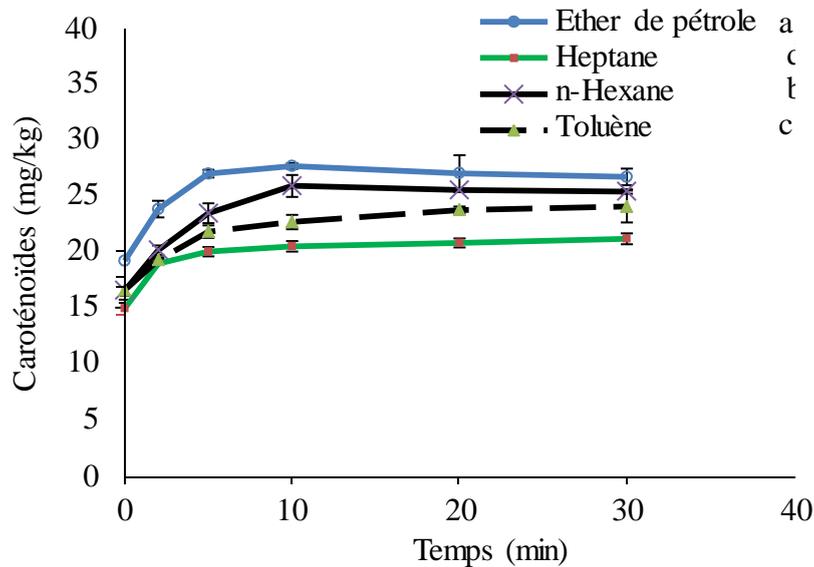


FIG. 9 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par les hydrocarbures

La figure 10 regroupe les résultats de l'extraction par les solvants aprotiques polaires en fonction du temps. L'acétone présente une forte aptitude d'extraction des caroténoïdes à partir de la poudre du sous-produit industriel, dès que le solvant est mis en contact avec l'échantillon la majorité des composés (80%) sont extraits. Par la suite, l'extraction continue de manière linéaire pour se stabiliser à 10min vers une teneur 37,5mg/kg MS. Cependant, les trois autres solvants sont relativement moins efficace dont une concentration de seulement de 6,3mg/kg MS est obtenue. Les deux solvants acetonitrile et diméthyle formamide suivent la même allure d'extraction et se stabilisent vers 20min à une concentration de 19mg/kg MS alors que le dimethyl sulfoxide est le solvant aprotique polaire le moins efficace et présente une extraction maximale seulement de 10,23mg/kg MS.

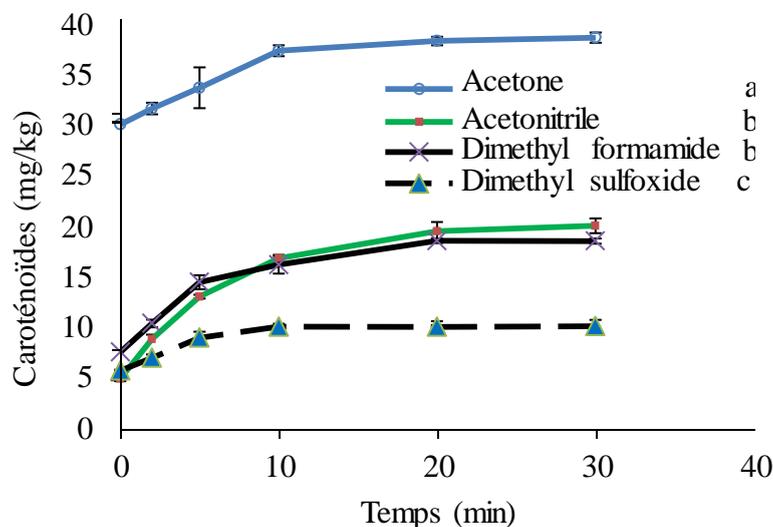


FIG. 10 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par les solvants aprotiques polaires.

Le dernier solvant d'extraction des caroténoïdes testé est le chloroforme (solvant organochloré) qui débute par une extraction de 15,13mg/kg MS puis progresse pour se stabiliser rapidement vers 5 min à une valeur de 20,29mg/kg MS.

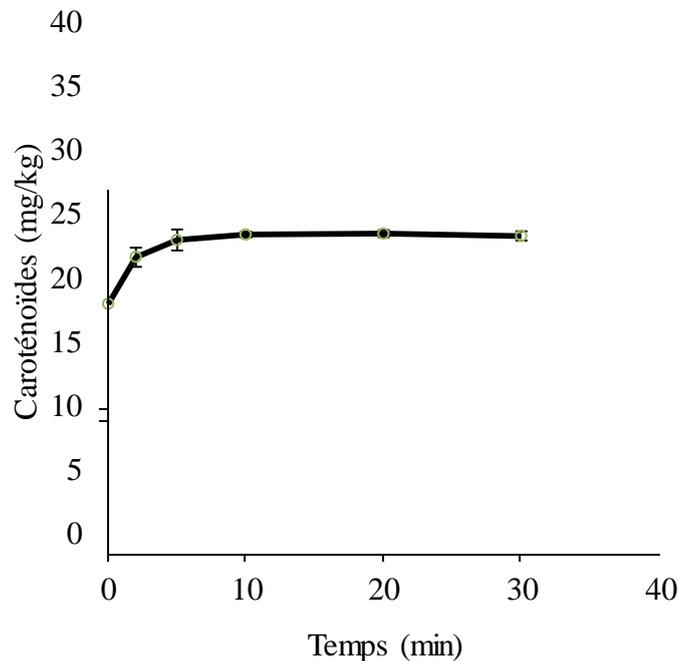


FIG. 11 - Cinétique d'extraction des caroténoïdes par le chloroforme.

L'analyse statistique montre toutes les types de solvants utilisés dans cette étude présente des différences significatives et un pouvoir d'extraction des caroténoïdes variables est qui sont classés comme suit : Hydrocarbures > Organochlorés > Alcools> polaires aprotiques (à l'exception de l'acétone) > eau. Il ressort de l'analyse statistique que le pouvoir d'extraction varie fortement entre les solvants testés et qui sont donnée par l'ordre suivant : Acetone > Ether de pétrole > n-Hexane > Methanol > Toluène = Chloroforme > Butanol = Heptane = Propanol > Ethanol > n-Pentanol > Dimethyl formamide = Acetonitrile > Dimethyl sulfoxide> Eau.

Les résultats obtenus pour les caroténoïdes totaux sont proches de ceux obtenus par **Guil-Guerrero et al. (2006)** pour des piments rouges (179,6 mg/100g de matière sèche).

Les différences des teneurs entre les différents solvants sont dues à la différence de solubilité du soluté (caroténoïdes) dans les solvants de différentes polarités.

L'accroissement des taux des caroténoïdes avec la prolongation du temps d'extraction est observé, Les résultats montrés dans les figures précédentes témoignent à l'existence de deux régimes cinétiques. D'abord, pendant la première étape, les courbes montent rapidement, les teneurs en caroténoïdes sont faibles et augmentent avec le temps, jusqu'à 20 minutes,

L'étude statistique a montré que 20min est l'optimum pour l'optimisation d'extraction des caroténoïdes, qui correspond à l'extraction rapide des caroténoïdes se trouvant dans les pores superficiels de la matrice végétale. Pendant la seconde étape la teneur en caroténoïdes diminue légèrement puis se stabilise, la courbe cinétique change sa pente pour prendre une position horizontale, correspondante peut être à l'isomérisation et à la dégradation des caroténoïdes solubilisés, se stabilise et cette stabilité peut être expliquée par l'équilibre qui se forme entre le soluté (caroténoïdes) et le solvant d'extraction **NEDA AFLAKI, 2012.**

3. Plan de mélanges

Les valeurs des trois niveaux des mélanges de solvant et les valeurs mesurées et prédites de teneurs en caroténoïdes du sous-produit sont regroupées dans le tableau 000. Les concentrations obtenues varient entre 32,62 et 41,26 mg/kg. Il est constaté que les valeurs expérimentales et calculées sont proches et cela est soutenu par la courbe de corrélation tracée entre les deux types de valeurs (FIG.7) qui montre un coefficient de détermination de 0,89.

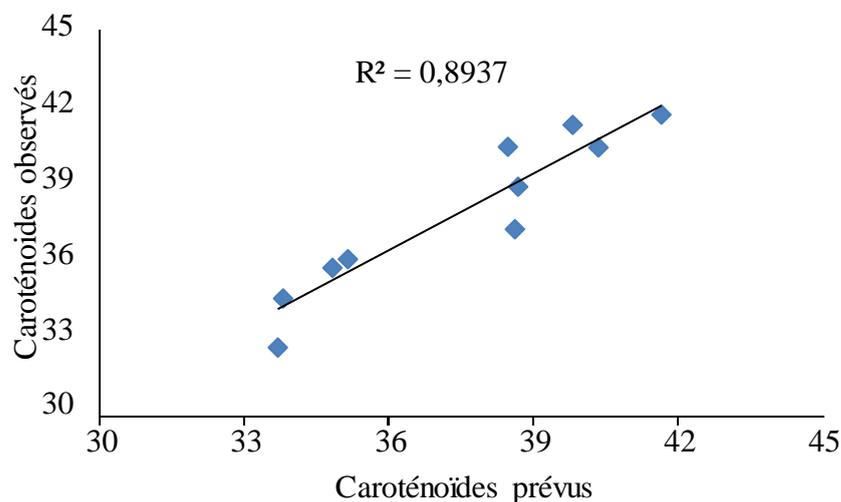


FIG. 12 - Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour les concentrations en caroténoïdes.

3.1. Modèle globale d'ajustement

Le TAB. 6 résume l'analyse de la variance du modèle d'extraction des caroténoïdes. Le rapport de Fisher montre une valeur de 1071,59 correspondant à une probabilité inférieure à 0,0001 indiquant que le modèle est très hautement significatif.

TAB. 6 - Analyse de la variance du modèle pour l'extraction des caroténoïdes

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré des moyennes	Rapport F	Prob. > F
Modèle	6	14141,67	2356,94	1071,59	<0,0001*
Résidus	4	8,80	2,20		
Total	10	14150,46			

* indique une valeur significative.

3.2. Effet des facteurs

Les effets des trois solvants (Acétone, éther de pétrole et hexane) ainsi que leurs interactions sur la réponse sont montrés dans le TAB. 7. Plus la différence entre la valeur du coefficient (estimation) et l'erreur standard est grande, plus le facteur est jugé influent. Cela peut se traduire par la comparaison du rapport de coefficient et de l'erreur standard indiqué par le «Rapport t ». La valeur de la probabilité renseigne sur la significativité du paramètre,

elle est considérée statistiquement significative lors qu'elle est inférieure à 0,05. Il ressort du tableau que les trois solvants ont des effets très significatifs sur l'extraction des caroténoïdes ainsi qu'une interaction significative entre l'acétone et éther de pétrole. Cependant, les termes d'interaction entre l'acétone-hexane et éther de pétrole-hexane n'ont pas d'effets sur l'extraction des caroténoïdes.

TAB. 7 - l'Effet des facteurs et leurs interactions sur la réponse.

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Acétone	38,68	1,39	27,75	<0,0001*
Ether de pétrole	34,83	1,39	24,99	<0,0001*
Hexane	35,15	1,39	25,22	<0,0001*
Acétone*Ether de pétrole	19,20	6,22	3,09	0,0367*
Acétone*Hexane	10,40	6,22	1,67	0,1698
Ether de pétrole*Hexane	-5,61	6,22	-0,90	0,4179

* indique une valeur significative.

Les modèles mathématiques du plan de mélange pour l'extraction des caroténoïdes peut se présenter sous formes de polynômes de premier ordre. Ce modèle englobe les effets linéaires et d'interaction des facteurs et le modèle mathématique la de réponse en considérant les termes d'influences significatives est comme suit :

$Y = 38,68x_1 + 34,83x_2 + 35,15x_3 + 19,20x_1x_2$ où Y est la réponse (teneurs en caroténoïdes), x_1 est l'acétone, x_2 est l'éther de pétrole, x_3 est l'hexane.

3.3. Détermination et validation expérimentales des conditions optimales d'extraction

Le mélange requis afin de maximiser l'extraction des caroténoïdes à partir du sous-produit industriel étude déterminé à l'aide du module de Profileur de prévision (logiciel de JMP) qui est estimé avec la combinaison de l'acétone et de l'éther de pétrole avec un rapport 0,6/0,4 (60/40%, v/v) (FIG. 13). Ce mélange permet de prédire une extraction maximale en caroténoïdes de 41,75mg/kg MS.

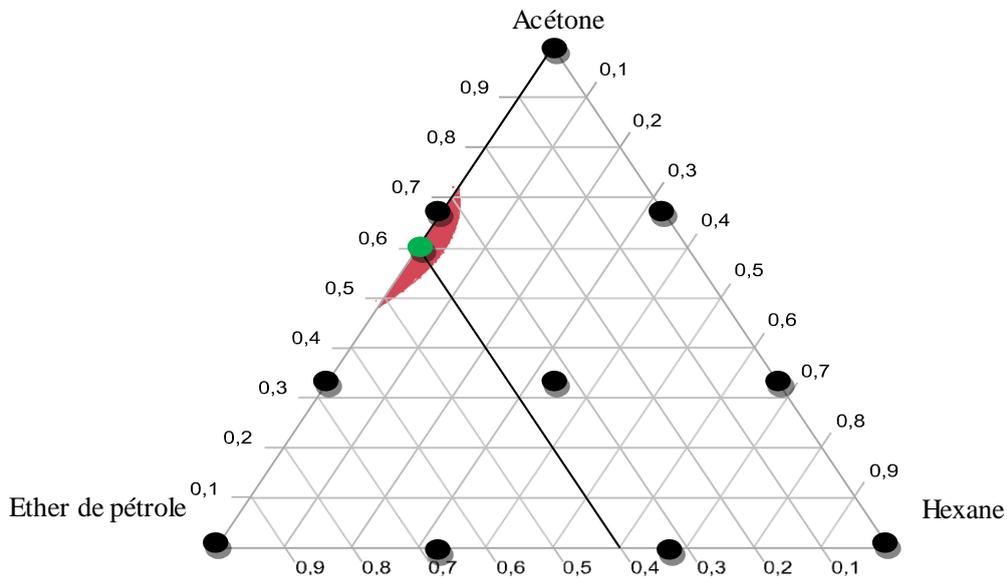


FIG. 13 - Triangle équilatéral du plan de mélange en réseau montrant le mélange de solvants optimal pour l'extraction des caroténoïdes.

Afin de confirmer les valeurs théoriques optimales, une validation expérimentale est réalisée. Pour cela, le mélange de solvant optimal pour l'extraction des caroténoïdes est testé. Le résultat expérimental, qui est de $42,05 \pm 1,37$, est très proche de la valeur théorique, indiquant ainsi la validité du modèle mathématique élaboré.

4. Etude de l'extraction à l'épuisement en fonction du ratio

Dans l'objectif de maximiser la quantité de caroténoïdes extraite et de minimiser le volume de solvant utilisé, une étude de cycles d'extraction à l'épuisement de la poudre du sous-produit en fonction du ratio est réalisée. Cela permettra de réduire les pertes inutiles de solvant et de rentabiliser les quantités des caroténoïdes récupérés. Les quantités de caroténoïdes extraites pour les différents ratios et cycles d'extraction sont présentées dans la FIG.14. Les résultats montrent que la quantité de caroténoïdes extraite ainsi que le nombre de cycles d'extraction augmente avec l'augmentation du ratio. En effet, la quantité de caroténoïdes cumulés par cycle d'extraction augmente pour chaque ration jusqu'à stabilisation. Cette dernière indique l'épuisement de la poudre en caroténoïdes et cet épuisement nécessite un nombre de cycles de plus en plus considérable avec l'augmentation du ratio.

C'est une méthode d'extraction des caroténoïdes à partir de la poudre de sous-produit de Harissa industrielle jusqu'à son épuisement en substances d'intérêt par le mélange optimal de solvant :

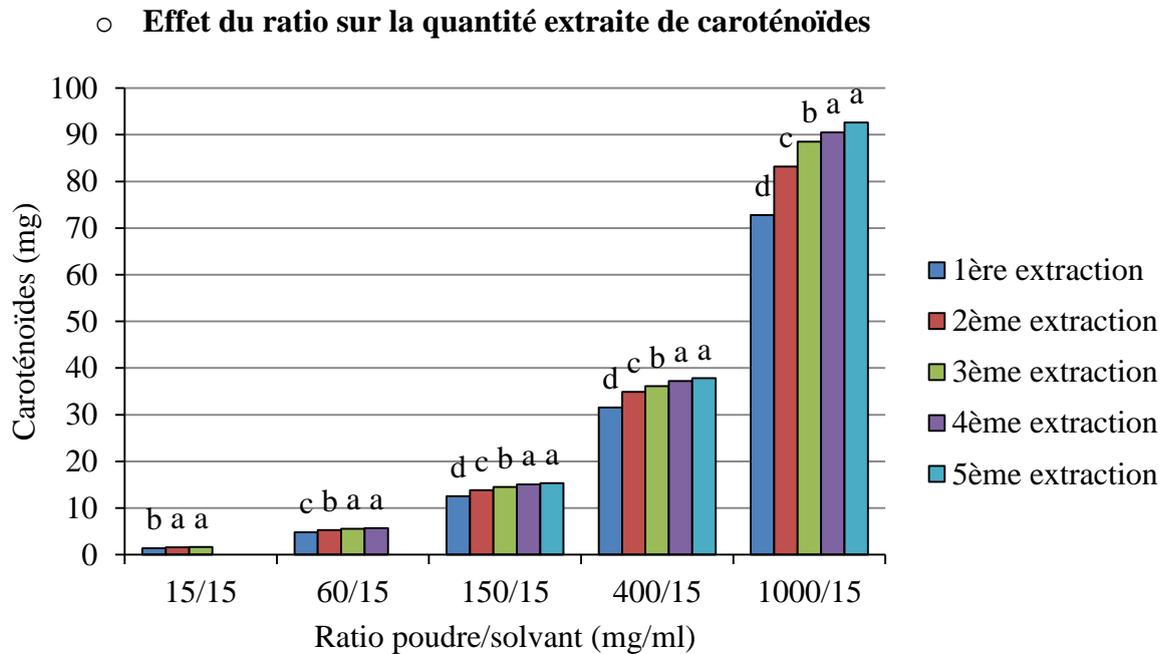


FIG. 3.9 - Effet du ratio sur la quantité extraite de caroténoïdes

Les résultats de l'effet du ratio sur la quantité des caroténoïdes extraits de l'échantillon étudié sont représentés dans la FIG.10.

La plus petite quantité de caroténoïde (1.61 g/l) est extraite dans le minimum d'échantillon (le ratio 15/15 g/l). En augmentant le ratio à 60/15 le taux de caroténoïde indiqué est de (5.59 g/l), la quantité de caroténoïdes accroît, pareil pour le ratio 150/15 avec une valeur de (15.05 g/l) et 400/15 avec une valeur de (35.84 g/l), et un optimum d'extraction (92.59 g/l) est indiqué avec un ratio de 1000/15.

Le minimum du nombre de cycles d'extraction qui est de 2 extractions est fait dans l'échantillon à faible ratio (15/15), une troisième extraction est rajoutée pour le ratio 60/15, et une quatrième et cinquième pour 150/15 et 400/15 respectivement. Aucune autre extraction n'est rajoutée pour le ratio 1000/15.

A la lumière des résultats obtenus, on constate que la quantité des caroténoïdes extraite et le nombre de cycles d'extraction sont proportionnellement dépendants du ratio. Au-delà du ratio 400/15 aucune autre extraction n'est nécessaire, cela est dû à l'épuisement de la substance d'intérêt dans l'échantillon. La figure montre que le meilleur cycle d'extraction des caroténoïdes de l'échantillon est le cinquième cycle.

○ **Effet du nombre de cycle d'extraction sur le pourcentage d'extraction**

La figure 15 montre les pourcentages de recouvrement des caroténoïdes pour chaque cycle d'extraction en fonction du ratio. La quantité de caroténoïdes cumulée pour chaque ratio à la stabilisation est considérée comme le 100%. Le premier cycle d'extraction pour les ratios 15/15 au 400/15 permet d'extraire la majorité des caroténoïdes avec des valeurs

Similaires d'environ 85,6%. Cependant, pour le ratio 1000/15, le pourcentage d'extraction au cours du premier cycle est inférieur comparativement aux précédents avec 78,59%. Cela indique que le solvant d'extraction pour ce ratio a atteint la saturation. Le nombre d'extraction pour chaque ratio nécessaire pour aboutir à l'épuisement de la poudre en caroténoïdes augmente avec le ratio, exceptés des deux derniers, où 5 cycles d'extraction sont suffisants pour l'extraction complète. Le taux de caroténoïdes extraits diminue au fur et à mesure que le cycle d'extraction est répété. La quantité de caroténoïdes récupérée lors de la première extraction est élevée et cela est dû au fait que les caroténoïdes qui se trouvent proche ou en surfaces des graines de la poudre sont facilement extraits et sont récupérés dès le premier cycle d'extraction. Cependant, l'extraction des caroténoïdes qui se trouve au centre des graines sont difficiles à la diffusion et à la solubilisation et cela explique la diminution de recouvrement des caroténoïdes dans les prochains cycles.

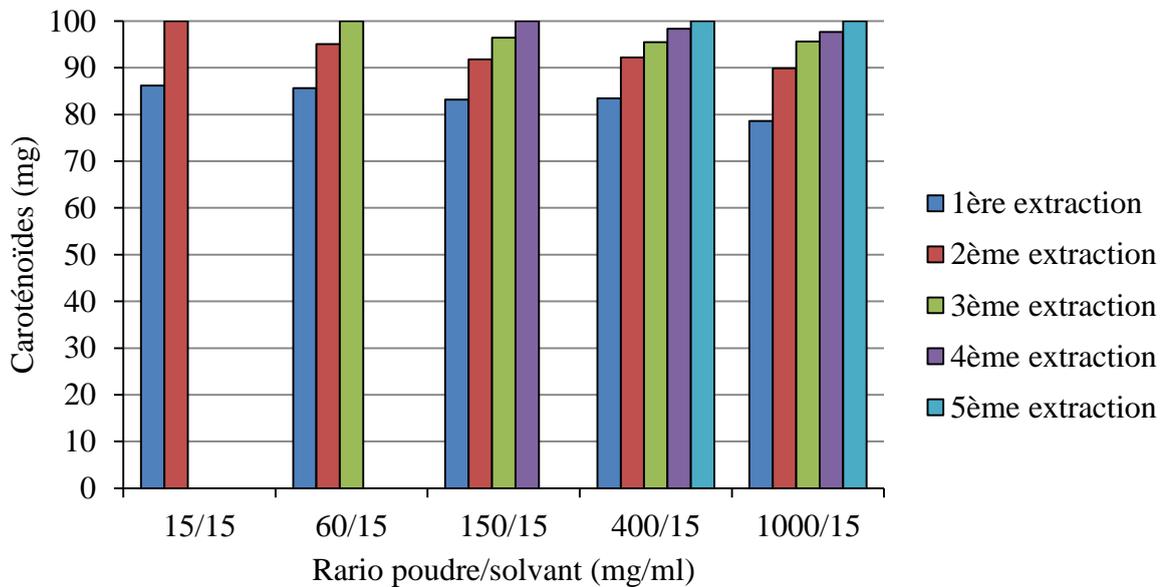


FIG. 3.15 - Effet du nombre de cycle d'extraction sur le pourcentage d'extraction.

L'extraction jusqu'à l'épuisement a lieu quand la teneur en caroténoïdes dans le solvant est de 100%

Pour le ratio 15/15 seulement deux extractions sont suffisantes. La première avec un rendement de 86,21% et la deuxième avec 13,79%.

Pour chaque ratio, un nombre de cycle d'extraction est nécessaire pour arriver à un pourcentage d'extraction de 100%, c'est une extraction à l'épuisement.

Conclusion

Nous rappelons que le but de cette étude est l'optimisation des conditions d'extraction et dosage des caroténoïdes, suivant une cinétique d'extraction, utilisant la méthodologie de plan de mélanges et de l'extraction à l'épuisement, contenus dans le sous-produit industriel de l'Harissa.

Une cinétique d'extraction des caroténoïdes sur l'échantillon est réalisée avec quinze solvants différents. Une étude statistique est effectuée avec le test LSD du logiciel de statistica 5.5 pour le classement et le choix des trois meilleurs solvants d'extraction.

Le choix de types de solvants et de temps a une influence significative sur le taux d'extraction des caroténoïdes. Au premier contact de la poudre avec le solvant, un taux de caroténoïde est extrait, il s'accumule et augmente dans la première phase jusqu'à un optimum d'extraction. La valeur optimale enregistrée pour l'acétone est de 37,5 mg/kg (taux d'extraction est enviro80%), 27,02 mg/kg pour l'éther de pétrole et 25,92 mg/kg pour l'hexane, puis ils se stabilisent au cours de la deuxième phase.

Un plan de mélange de ces trois meilleurs solvants (acétone, éther de pétrole et hexane) est réalisé à l'aide du logiciel JMP pour objectif d'optimiser le rendement d'extraction des caroténoïdes. Les trois solvants ont des effets très significatifs sur l'extraction des caroténoïdes ainsi qu'une interaction significative entre l'acétone et éther de pétrole en proportion (0,6/0,4). Les concentrations en caroténoïdes obtenues varient entre 32,62 et 41,26 mg/kg.

Une bonne extraction constitue d'un maximum de rendement d'extraction des caroténoïdes et un minimum de solvant, pour cela une étude des cycles d'extraction et de quantité de caroténoïde à l'épuisement de la poudre de sous-produit est réalisée à différents ratio. L'extraction maximal est obtenue par le ratio 1000/15 elle est d'ordre 92,59 g/l pour cinq cycles d'extraction successifs. Les résultats montrent que la quantité de caroténoïdes extraite ainsi que le nombre de cycles d'extraction augmente avec l'augmentation du ratio.

Les perspectives :

- ❖ Identification des caroténoïdes de sous-produit industriel de l'Harissa .
- ❖ Réalisation des tests In Vivo en utilisant des caroténoïdes extraits (Cancer, anti-inflammatoires).
- ❖ Realisation des tests In vitro.

A

- AGARWAL O.P. (2006)** . Natural Products. Volume 2 . Krishna Prakashan Media. pp 141.
- ALVAREZ-PARRILLAE ., DELAROSAL . A., AMAROWICZR et SHAHIDIF. (2012)**. Protective effect of fresh and processed d Jalapeno and Serrano peppers against food lipid and human LDL cholesterol oxidation. *Food Chemistry*. 133: 827–834.
- ANWARUL HUQ A.S.M et MOHAMED ARSHAD F. (2010)**. Technical Efficiency of Chili Production. *American Journal of Applied Sciences*. 7 (2): 185-190.
- ARSCOTT S.A (2013)**. Food Sources of Carotenoids. *IN: Tanumihardjo S.A. Carotenoids and Human Health*. © Springer Science Business Media NewYork. pp3-4-5.
- ARIMBOORR ., NATARAJANR . B ., MENONK.R ., LEKSHMIP ., CHANDRASEKHAR L.P et MOORKOTHV. (2014)**. Red pepper(Capsicumannuum) carotenoids as a source of natural food colors: analysis and stability—areview.*Association of Food Scientists et Technologists*. DOI10. 1007/s13197-014-1260-7.

B

- BARCELOUX D. G. (2009)** . Pepper and Capsaicin (Capsicum and Piper Species). *Dis Mon*. 55:380-390.
- BOSLANDP.W ., VOTAVAE.J et VOTAVAE.M. (2012)**. Peppers: Vegetable and Spice Capsicums.*Volume22 de Crop production science in horticulture*. CAIB. p 91-160-162.
- BRITTON G et KHACHIKF. (2009)** .Carotenoids in Food. *In: Britton G. et Liaaen-Jensen S. Carotenoids Volume 5: Nutrition and Health*. *Birkhauser Verlag*. pp: 58-59.

C

- CERVANTES-PAZB ., YAHLAE.M ., ORNELAS-PAZ J.D.J., VICTORIA-CAMPOS C.I., IBARRA-JUNQUERAV., PEREZ-MARTINEZ J.D., ESCALANTE-MINAKATAP. (2014)** . Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in rawandh eat processed Jalapeno peppers at interme diatestages of ripening.*FoodChemistry*.146:188–196.
- CHALES D.J. (2013)** . Antioxidant Properties of spices, Herbs and Other Sources. © Springer Science Business Media New York. pp 25-193.
- Christian ROQUETA. (1989)**. Analyse qualitative et quantitative des caroténoïdes du plasma sanguin par spectrometrie raman de resonance. Site web : <http://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/082c3b78-a420-4e81-8080-d5ed0b823ccf>.

Christine Emmanuel-Ikpeme., Peters Henry., Orim Augustine Okiri. (2014). Comparative evaluation of the nutritional, phytochemical and microbiological quality of three pepper varieties. *Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2(3): 74-80

COUPLAN F (2012) . Les plantes et leurs noms : Histoires insolites. Editions Quae. pp 153-154.

Cunningham FX., Gantt E ., Annu Rev. (1998) *Physiologie végétale*. 49: 557-583.

D

DELGADO-VARGASF.,PAREDES-LOPEZO. (2002) . Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses.*Foodscienceand technology*,CRC Press.pp 141.

DEL MEDICO B. (2014). Cultiver piments dans votre jardin potager ou sur le balcon: Par variété inoffensif, comme Bell et Poblano, à ceux de l'enfer, comme Fatali, Habanero, Jolokia et Trinidad Scorpion Moruga. 2^{ème} édition. pp13.

DORE C. et VAROQUAUX F. (2006). Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées. Collection Savoir faire. Editions Quae. pp 543.

E

Edge R., DJ McGarvey., Truscott TG. (1997) Les caroténoïdes en tant qu'antioxydants: un bilan. *J Photo chem Photo biol B Biol*. 41 (3): 189-200.

F

FIDEL NÚÑEZ-RAMÍREZ, DANIEL GONZÁLEZ-MENDOZA1., ONÉSIMO GRIMALDO-JUÁREZ et LOURDES CERVANTES DÍAZ (2011) . Nitrogen Fertilization Effect on Antioxidants Compounds in Fruits of Habanero Chili Pepper (*Capsicum chinense*). 13(5):1560-8530.

G

Gade J. et Gotmare S. (2018). Orange Peel: A Potential Source of Phytochemical Compounds. *International Journal of ChemTech Research*, 11(02), 240-243.

GEORGE Britton. (1985) . METHODS IN ENZYMOLOGY, Volume 111, Pages 113-149VOL. ISBN 0-12-182011-4

GEORGE Britton., (1995) . Structure and properties of carotenoids in relation to function. <https://doi.org/10.1096/fasebj.9.15.8529834>.

- GIUFFRIDA D., DUGOP., TORREG., BIGNARDI C., CAVAZZAA., CORRADINI C., DUGOG. (2013)** .Characterization of 12 Capsicum varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. *Food Chemistry*. 140: 794–802.
- GIUFFRIDA D., DUGO P., TORRE G., BIGNARDI C., CAVAZZA A., CORRADINI C., DUGO G. (2014)** . Evaluation of carotenoid and capsaicinoid contents in powder of red chili peppers during one year of storage. *Food Research International*. 65: 163–170.
- GOETZ P. et LE JEUNE R. (2012)** . Capsicum annum et Capsicum frutescens Piment. © Springer-Verlag France. *Phytothérapie*. 10:126–130.
- GOMEZ-GARCIA M.D.R. et OCHOA-ALEJON. (2013)** . Biochemistry and Molecular Biology of Carotenoid Biosynthesis in Chili Peppers(*Capsicum* spp.).*Int.J.Mol.Sci*. 14:19025-19053.
- GRUBEN G. T. H. et DENTON O.A. (2004)** . Légumes. Volume 2 de Ressources végétales de l'Afrique tropicale. PROTA. Pays-bas. pp 173-174.
- Goupy J et Creighton L. (2006)** . Introduction aux plans d'expériences (3èmeEd), Paris, France. 179-206.
- GROSS J., (1991)** . PIGMENTS IN VEGETABLES: Chlorophylls and Carotenoids. Springer Science+Business Media, LLC, New York. 351p.
- GRUBEN G. T. H. et DENTON O.A., (2004)**. Légumes. Volume 2 de Ressources végétales de l'Afrique tropicale. PROTA. Pays-bas. pp 173-174.
- GUIL-GUERRERO J.L., MARTINEZ-GUIRADO C., REBOLLOSO-FUENTES M.D.M., CARRIQUE-PÉREZ A., (2006)**. Nutrient composition and antioxidant activity of 10 pepper (*Capsicum annum*) varieties. *Eur Food Res Technol*. 224: 1–9.

I

- IQBAL Q., AMJADM., MUHAMMAD RAFIQUE ASIM R., AGUSTINARIÑO A. (2013)** . Characterization of Capsaicinoids and Antioxidants in Hot Peppers as Influenced by Hybrid and Harvesting Stage. *Plant Foods Hum Nutr*. 68:358–363.

J

- JOMOVA K. et VALKOM. (2013)** . Health protective effects of carotenoids and their interactions with other biological antioxidants. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 70:102-110.

JOHNSON I.T. et WILLIAMSON G., (2003) . Phytochemical Functional Foods. Woodhead Publishing. pp 301.

K

Kader F., Rovel B., Metche M. (1993) . Role of invertase in sugar content in high bush blue berries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. (26): 593-595.

KILCREASE J., RODRIGUEZ-URIBEL., RICHINS R.D., ARCOS J.M.G., VICTORINO J., O'CONNELL M.A. (2015) . Correlation of carotenoid content and transcript abundances for fibrillin and carotenogenic enzymes in *Capsicum annum* fruit pericarp. *Plant Science*, 232: 57–66.

Kiokias S., Gordod H.M., (2004) . Antioxidant properties of carotenoids in vitro and in vivo. *Food Review International*. 20(2): 99-121.

KOTHARI S.L., JOSHI A., KACHHWAHA S., OCHOA-ALEJO N. (2010). Chilli peppers — A review on tissue culture and transgenesis. *Biotechnology Advances*. 28: 35–48.

KRISHNA DE A. (2004) . *Capsicum: The genus Capsicum*. Medicinal and Aromatic Plants Industrial Profiles. CRC Press, Taylor & Francis e-Library. pp13.

KUMAR SHAHAR., RAHMAN S. ET ASRULA. (2013). Bioactive compounds in chilli peppers (*Capsicum annum* L.) at various ripening (green, yellow and red) stages. *Annals of Biological Research*, 4 (8):27-34.

M

MACHMUDAH S. ET GOTO M., 2013. Methods for Extraction and Analysis of Carotenoids. *Natural Products*. 111: 3367-3411.

Martínez C, et al. (2007) High degree of correlation between molecular polymorphism and geographic origin of wine yeast strains. *J Appl Microbiol* 103(6):2185-95

MENICHINI F., TUNDIS R., BONESI M., LOIZZO M.R., CONFORTI F., STATTI G., CINDIO B.D., HOUGHTON P.J., MENICHINI FR. (2009). The influence of fruit ripening on the phytochemical content and biological activity of *Capsicum chinense* Jacq. cv Habanero. *Food Chemistry*. 114: 553–560.

METTLER TOLEDO, Produits et Solutions METTLER TOLEDO Suisse [en ligne], disponible sur : <https://www.mt.com> (01/05/2019).

Merlin j.c., noel p., laface-szidlowski n., petit-cossi g., wallart. (1986). Dosage des caroténoïdes de la macrofaune benthique par spectrométrie Raman de résonance - comparaison avec les dosages par spectrométrie d'absorption visible ; La baie de seine (greco-manche) .p 397 à 402.

MEY CHUAH A., LEE Y.C., YAMAGUCHI T., TAKAMURA H., YIN L.J., MATOBA T., (2008). Effect of cooking on the antioxidant properties of coloured peppers. *Food Chemistry*. 111: 20–28.

N

NEDA AFLAKI . (2012) . OPTIMIZATION OF CAROTENOID EXTRACTION IN PEEL AND FLESH OF CANTALOUPE (CUCUMIS MELO L.), WITH ETHANOL SOLVENT. p

NISARN,LIL.,LUS.,CHIKHINN.etPOGSONB.J. (2015) . Carotenoid Metabolism in Plants. *Molecular Plant*.8: 68–82.

O

Ognyanov, M. H., Hodzhova, M. M., Petkova, N. T., Denev, P. N., Georgiev, Y. N., & Kratchanova, M. G. (2018). Isolation and characterization of plant cell wall material from rose hip fruits. *Bulgarian Chemical Communications*, 50(4).

OZGUR M., T.OZCAN T., AKPINAR-BAYIZITA., ETYILMAZ-ERSAN L. (2011) . Functional compounds and antioxidant properties of dried green and red peppers. *African Journal of Agricultural Research*.6(25): 5638-5644.

P

PALOIX A., DAUBEZE A.M. et POCHARD E. (2003) . Piments. IN : PITRAT M. et FOURY C. *Histoires de légumes: des origines à l'orée du XXIe siècle*. Editions INRA, Paris. pp 279- 283.

PICKERSGILL B., 2003. Peppers and chillies. Elsevier Science Ltd. p 4460.

Pizarro C., Esteban-Diez I., Nistal A.J., et González-Sáiz, J. M. (2004). Influence of data pre-processing on the quantitative determination of the ash content and lipids in roasted coffee by near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 509(2), 217-227.

R

Ramesh Kumar Saini., Young-Soo Keum. (2018) . Carotenoid extraction methods: A review of recent developments, *Food Chemistry* 240 90–103.

Rico C.W., Kim G.R., Ahn J.J., Kim H.K.,Furuta M., Known J.H. (2010). *Food Chem.*119 1012-1016.

RODRIGUEZ-AMAYA D. B. (2001) . A Guide to Carotenoid Analysis in Foods.*OMNI Research* Washington, D. C, 64p.

RUSSO V.M. (2012) . Peppers: Botany, production and Uses.CABI, p 177-179- 180.

S

SAMIRA A., WOLDETSADIK K. ET WORKNEH T.S. (2013). Post harvest quality and shelf life of some hot pepper varieties. *J Food Sci Technol.* 50(5): 842–855.

SCHWEIGGERTU.,KURZ C.,SCHIEBERS.,CARLER.,2007.Effects of processing and storage on the stability of free and esterified carotenoids of red peppers(*Capsicum annuum*L.) and hot chilli peppers(*Capsicum frutescens*L.). *Eur Food Res Technol*, 225:261–270.

SIDDIQUI. MD. W., MOMIN C.M., ACHARYA P., KABIR J., DEBNATH M.K., DHUA R.S. (2013). Dynamics of changes in bioactive molecules and antioxidant potential of *Capsicum chinense* Jacq. cv. Habanero at nine maturity stages. *Acta Physiol Plant.* 35:1141–1148.

SHAHA R.K ., RAHMAN S. ET ASRUL A .(2013). Bioactive compounds in chilli peppers (*Capsicum annuum* L.) at various ripening (green, yellow and red) stages. *Scholars Research Library, Annals of Biological Research.* 4 (8):27-34.

SINHA A. ET PETERSEN J.(2011). Caribe an Hot Pepper Production and Post-Harvest Manual. © FAO et CARDI.

SinghN .,Rajini PS. (2004). Free radical scavenging activity of an aqueous extract of potato peel. *FoodChemistry.* 85(4):611-616.

SKINNERM ., HUNTERD .2013.Bioactives inFruit:HealthBenefitsandFunctional Foods. John Wiley&Sons. 552p.

Solovchenko. A. E., et Merzlyak, M. N. (2008).Screening of visible and UV radiation as a photo protective mechanism in plants. *Russian Journal of Plant Physiology*, 55(6), 719.

SoumSanogo (2003). Chile Pepper and The Threat of Wilt Diseases SoumSanogo, Department of Entomology, Plant Pathology, and Weed Science. 10.1094/PHP-2003-0430-01-RV.

T

TELLEZ PEREZ C., 2014. « Valorisation de la production agricole mexicaine par préservation et séchage par autovaporisation instantanée ; cas du piment vert ». Génie des Procédés Industriels. L'université de la rochelle.

TERRY L.,2011. Health-Promotingproperties of fruits and Vegetables.CABI, pp 331-330.

TOPUZ A. et OZDEMIR F. (2007) à. Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annum* L.) grown in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*. 20: 596–602.

TOUKAMG.M. S. (2010).Diversité de *Ralstonia solanacearum* au Cameroun et bases génétiques de la résistance chez le piment (*capsicumannuum*) et les solanacées. Biologie/Génétique Évolutive et d'Amélioration des Plantes. L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech).

U

United State Department Agruculture. Classification for Kingdom Plantae Down to Genus *Capsicum* L. (2013) [cited 2013 January]

V

VoutilainenS ., Nurmi T ., Mursu J ., Rissanen TH . (2006 juin) Caroténoïdes et santé cardiovasculaire.83 (6): 1265-71.

W

William Hopkins, Serge Rambourg, Charles-Marie Evrard Physiologie végétale
514 pages, parution le 25/06/2003

WOODSIDEJ.V ., MCGRATHA.J ., LYNERN ., MCKINLEY M.C. (2015).Carotenoids and health in older people *Maturitas*. 80:63–68.

Z

Zaulia. O , Razali M et al Effect of different packagings and storage temperatures on the quality of fresh-cut red chilli

ANNEXE

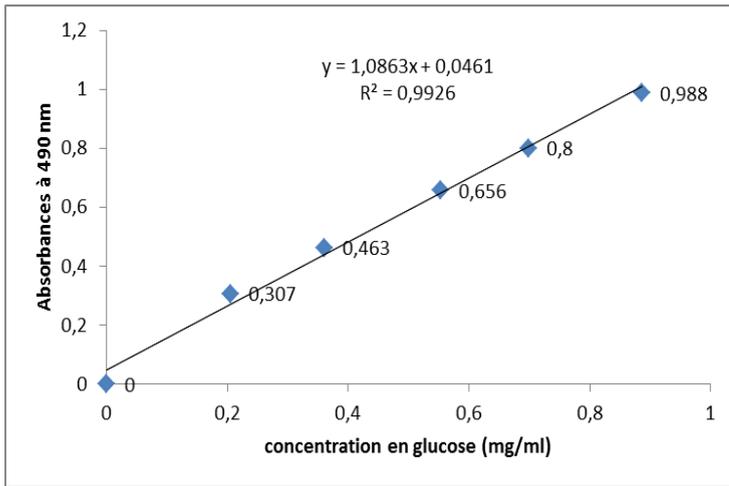


Figure a : Courbe d'étalonnage des glucose

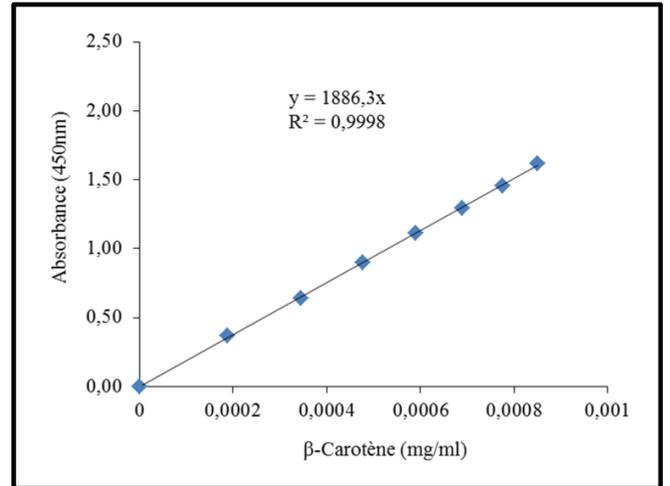


Figure b : Courbe d'étalonnage des caroténoïdes

Résumé

Le piment est considéré comme une bonne source des composés bioactifs tels que les caroténoïdes. Actuellement, il y a un intérêt considérable pour ce dernier en raison de ses propriétés antioxydantes et ses effets bénéfiques sur la santé humaine.

Dans ce rapport, nous examinons le rôle du piment en tant que source de caroténoïdes naturels. Dans un contexte de valorisation, La composition des caroténoïdes dans le piment rouge et l'application de différentes méthodologies pour l'optimisation de leur extraction ont été proposés dans le présent rapport.

La cinétique d'extraction indique à l'aide d'une étude statistique que les solvants les plus efficaces pour l'extraction des caroténoïdes sont l'acétone, éther de pétrole et l'hexane à des temps de 10 min, 5 min et 10 minutes pour des concentrations de 37,5 mg/kg, 27,02 mg/kg et 25.92 mg/kg respectivement. Un meilleur plan de mélange (acétone-éther de pétrole 0,6/0,4) donne un taux d'extraction de 41,26 mg/kg quant à l'extraction à l'épuisement, le maximum d'extraction (92,59 g/l) est révélé à cinq cycles extraction au ratio 1000/15. Les résultats obtenus pour le dosage des caroténoïdes montrent que le sous-produit industriel de l'Harissa est une bonne source d'antioxydants capables de limiter les phénomènes d'oxydation.

Mots clés : sous-produit industriel de l'Harissa, caroténoïdes, optimisation, extraction, solvant, plan de mélange, épuisement, cinétique.

Abstract

Chili is considered a good source of bioactive compounds such as carotenoids. Currently, there is considerable interest for the latter because of its antioxidant properties and its beneficial effects on human health.

In this report, we examine the role of pepper as a source of natural carotenoids. In a context of valuation, the composition of carotenoids in red pepper and the application of different methodologies for the optimization of their extraction have been proposed in this report.

The kinetics of extraction indicate with the aid of a statistical study that the most effective solvents for the extraction of carotenoids are acetone, petroleum ether and hexane at times of 10 min, 5 min and 10 min. minutes for concentrations of 37.5 mg / kg, 27.0 mg / kg and 25.92 mg / kg respectively. A better mixing scheme (acetone-petroleum ether 0.6 / 0.4) gives an extraction rate of 41.26 mg / kg for extraction extraction, maximum extraction (92, 59) is revealed at five extraction cycles at 1000/15 ratio. The results obtained for the determination of carotenoids show that the Harissa industrial by-product is a good source of antioxidants capable of limiting oxidation phenomena.

Key words: Harissa industrial by-product, carotenoids, optimization, extraction, solvent, mixing plan, exhaustion, kinetics.