(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 février 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/13634 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : A23L 2/06, A23N 1/00, A23L 1/0524, 1/212, 2/62

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/02595

(22) Date de dépôt international : 10 août 2001 (10.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/10646 16 août 2000 (16.08.2000) FR

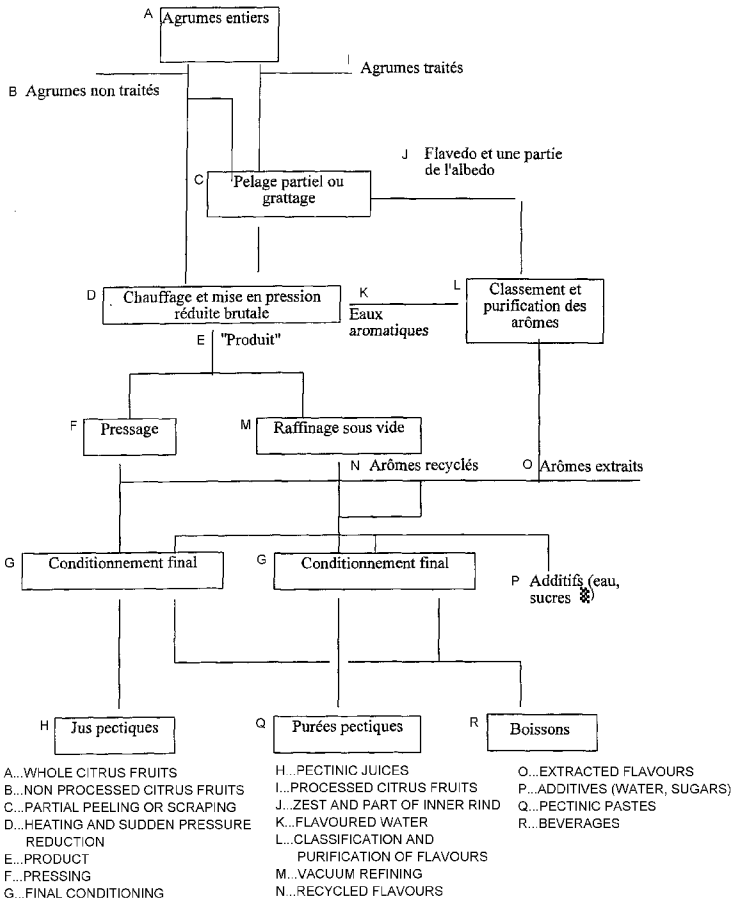
(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **AURORE DEVELOPPEMENT SA** [FR/FR]; Z. I. no. 3, F-97455 Saint-Pierre (Ile de la Réunion) (FR). **CENTRE DE COOPERATION INTERNATIONALE EN RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT** [FR/FR]; 42, rue Scheffer, F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BRAT, Pierre** [FR/FR]; 2, rue des deux Croix, F-34980 Montferrier sur Lez (FR). **OLLE, Didier** [FR/FR]; 6, ancien chemin de Meyrargues, F-34740 Vendargues (FR). **REYNES, Max** [FR/FR]; 1, plan Jeanjean, F-34830 Clapiers (FR). **ALTER, Pascaline** [FR/FR]; 7, impasse des Barris, F-34980 Montferrier sur Lez (FR). **BRILLOUET, Jean-Marc** [FR/FR]; 1, rue Anatole France,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A CITRUS FRUIT EXTRACT RICH IN PECTIN

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN EXTRAIT D'AGRUMES RICHE EN PECTINE



(57) Abstract: The invention concerns a method for continuous production of citrus fruit extracts rich in soluble pectins, which consists in: eliminating the outer part of the peel consisting of the zest; heating the core citrus at a temperature less than 110 °C; subjecting in less than three seconds, the heated citrus fruit to a reduced pressure; finally, treating the resulting product so as to produce an extract more or less rich in pulp.

(57) Abrégé : Procédé pour la fabrication en continu d'extraits d'agrumes riches en pectines solubles, selon lequel : on élimine la partie externe de la peau constituée par le flavedo ; on chauffe l'agrume à coeur à une température inférieure à 110° C ; on soumet en moins de trois secondes, l'agrume chauffé à une pression réduite ; enfin, on traite le produit obtenu de manière à conduire à un extrait plus ou moins riche en pulpe.

WO 02/13634 A1

F-34000 Montpellier (FR). **COGAT, Olivier** [FR/FR]; 17, avenue Saint-Exupéry, F-92320 Chatillon (FR).

(74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno etc.; Cabinet Laurent & Charras, 20, rue Louis Chirpaz, BP 32, F-69131 Ecully (FR).

(81) États désignés *(national)* **:** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)* **:** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE FABRICATION D'UN EXTRAIT D'AGRUMES RICHE EN PECTINE

L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un extrait d'agrume riche en pectine. Elle se rapporte également à l'extrait susceptible d'être obtenu par ledit procédé. Elle s'étend aussi aux boissons incorporant l'extrait.

Dans la suite de la description et dans les revendications, le terme « agrumes » désigne notamment mais de façon non limitative, les fruits du type oranges, citrons, pomelos

Le document FR-A-2 731 588 décrit une composition pour stabiliser des boissons à base de fruits, dont notamment le jus d'orange. En effet, de dernier contient une certaine quantité de pulpe qui a tendance à sédimenter au cours du temps, en faisant une composition dite « instable ». C'est la raison pour laquelle il est nécessaire pour rendre au jus tout son arôme de même que pour uniformiser son aspect, d'agiter le jus de fruit avant sa consommation. L'agent stabilisant proposé consiste en une composition à base de pectines et d'alginates qui est ajoutée à l'arôme orange pendant la préparation de la boisson permettant ainsi le maintien de la pulpe en suspension. Cette solution présente donc l'inconvénient de requérir un agent stabilisant externe d'origine non naturelle, qui doit être rajouté extemporanément pendant la préparation de la boisson.

Le document WO 99/47008 tend à résoudre le problème de l'origine de l'agent stabilisant. Il part tout d'abord du constat selon lequel la peau des agrumes est très concentrée en pectines. Il est en outre indiqué que les pectines présentent des propriétés stabilisantes des particules solides. En conséquence, ce document décrit un procédé selon lequel un mélange de parties d'agrumes et en particulier de peau, de jus et de noyau, est soumis à une extraction aqueuse conduisant à l'obtention d'un extrait aqueux contenant des particules solides. L'extrait est ensuite séparé de ses grosses particules de telle sorte à obtenir une liqueur comprenant jusqu'à 15 %, de préférence entre 1 et 5 % de pulpe en poids. La liqueur est ensuite soumise à l'action d'une enzyme pectolityque permettant de diminuer le poids moléculaire des pectines présentes dans la liqueur pour les rendre solubles et tensioactives. On procède ensuite à une étape de pasteurisation puis de centrifugation. . [,] Un des inconvénients de ce procédé est que l'extraction aqueuse ne permet pas de solubiliser directement les pectines de sorte qu'il est nécessaire de procéder à un traitement enzymatique ultérieur.

En outre, la présence de peau dans le procédé conduit à obtenir des extraits contenant des terpènes conférant au produit une saveur « brûlante » et une couleur terne.

Le document FR-A-2 782 899 décrit un procédé discontinu de traitement thermomécanique du fruit entier ou de leur peau consistant pour l'essentiel à appliquer à la matière, une haute température, dont la valeur n'est pas spécifiée, couplée à une haute pression, suivie d'une détente brusque instantanée vers une pression réduite. Ce document indique en outre que la peau récupérée après le traitement subit ensuite un traitement classique d'extraction de pectines ce qui confirme que selon ce document, toute la peau est retirée (flavedo + albedo). Ce procédé présente donc l'inconvénient de conduire à un extrait pauvre en pectines solubles (si la peau est retirée) ou riche en terpènes (si le fruit reste entier).

Le problème que se propose de résoudre l'invention est donc de développer un procédé de fabrication d'extrait d'agrume qui permette d'extraire directement les pectines solubles et ce, dans des quantités importantes et d'obtenir un extrait exempte de terpènes dont l'inconvénient est de conférer une saveur brûlante et une couleur terne au produit final.

Un autre problème que se propose de résoudre l'invention est de développer un procédé de fabrication d'extraits, dont la teneur en pulpe puisse varier jusqu'à des teneurs élevées, de l'ordre de 1 à 2.5 % en poids.

Pour ce faire, l'invention propose un procédé pour la fabrication en continu d'extraits d'agrumes riche en pectines solubles, selon lequel :

- on élimine la partie externe de la peau constituée par le flavedo ;
- on chauffe l'agrume à cœur à une température inférieure à 110° C ;
- on soumet en moins de 3 secondes, l'agrume chauffé à une pression réduite ;
- enfin, on traite le produit obtenu de manière à conduire à un extrait plus ou moins riche en pulpe.

Les demandeurs ont en effet constaté que de façon tout à fait surprenante, le fait d'appliquer une pression réduite en un temps inférieur à 3 secondes à un agrume entier chauffé, permettait de dégrader les parois cellulaires de l'albedo de la peau de l'agrume et concomitamment d'extraire les pectines solubles non volatiles présentes dans ledit l'albedo, dans des quantités importantes. Pour mémoire, la peau des agrumes

comprend deux parties distinctes. La partie externe dénommée « flavedo » contient la majorité des huiles essentielles et des arômes volatils tandis que la partie interne, dénommée « albedo » contient essentiellement des pectines solubles. En d'autres termes, non seulement les pectines présentes dans l'extrait final sont extraites directement sans nécessiter d'étapes complémentaires et sont 100% naturelles, mais en outre, leur proportion importante permet d'améliorer la stabilité à long terme de l'extrait et ce, même pour des quantités importantes de pulpe. Par ailleurs, le procédé de l'invention présente l'avantage d'être conduit sur des agrumes entiers, c'est-à-dire des agrumes n'ayant subi aucune détérioration physique et oxydation.

La combinaison du chauffage, la température de l'agrume à coeur étant avantageusement comprise entre 60 et 90° C , de préférence égale à 80° C, avec la mise sous pression réduite, de préférence inférieure à 0,075 bar absolu, en un temps inférieur à 3 secondes, avantageusement en moins de une seconde, conduit aux phénomènes suivants. La mise sous vide brutale provoque une évaporation instantanée de l'eau de constitution de l'agrume, ce qui entraîne une dégradation totale ou partielle des tissus de l'agrume due à la création de micro-canaux intercellulaires, favorisant l'extraction de composés colorants et de polysaccharides, en particulier les pectines. Elle provoque également une inhibition des enzymes endogènes due au blanchiment des fruits, lequel permet d'éviter les phénomènes de brunissement enzymatique. La combinaison de la chaleur et de la mise sous pression réduite brutale, conduit également à un prébroyage dû à l'évaporation instantanée d'une partie de l'eau de constitution. Enfin, la mise sous pression réduite provoque un refroidissement immédiat du matériel végétal dû à un brusque retour à l'équilibre thermodynamique, en pratique de 90°C à environ 40°C. Si le passage rapide sous pression réduite constitue un des éléments essentiels du procédé, ladite pression peut être maintenue pendant une durée variable, en pratique comprise entre 3 et 4 secondes.

De plus, l'étape préliminaire d'élimination du flavedo, en pratique par grattage ou pelage permet de s'affranchir de la présence de pesticides existant à la surface des fruits, de même que de celle de terpènes conférant à l'extrait obtenu une sensation de brûlure lors de l'ingestion. Cependant, dans la mesure où la quasi-totalité de l'albedo reste présent à la surface du fruit, l'extraction des pectines solubles subsiste permettant d'obtenir un extrait stable.

Dans une forme de réalisation avantageuse, l'eau de constitution évaporée lors de la mise brutale sous pression réduite est condensée, par exemple par l'intermédiaire d'un échangeur à surface, puis récupérée sous forme d'eau aromatique. Cette eau aromatique, représentant environ 8 % de la masse du produit, contient différentes familles de composés, notamment de nombreux hydrocarbures terpéniques qu'il est nécessaire d'éliminer. On soumet donc l'eau aromatique à divers traitement de purification, par exemple à une distillation de fractionnement sur colonne. L'eau aromatique alors traitée peut être réintroduite éventuellement dans l'extrait final.

Comme déjà dit, le produit obtenu à l'issu des étapes de chauffage puis de mise sous pression réduite brutale, est ensuite traité en fonction de la teneur en pulpe souhaitée dans l'extrait final. La pulpe est constituée des parois cellulaires issues de la dégradation de l'albédo lors de la mise sous pression réduite brutale de l'agrume. Cette pulpe peut rentrer dans la composition de l'extrait final dans des teneurs variables, en fonction du mode de séparation de la dite pulpe.

Ainsi, dans une première forme de réalisation, pour obtenir un extrait d'agrume présentant l'aspect d'un jus c'est à dire très pauvre en pulpe, le traitement consiste en un pressage, avantageusement conduit à pression atmosphérique. Cependant la teneur en pulpe de l'extrait peut varier en fonction du mode de pressage. En pratique, les jus d'agrumes obtenus à l'issu du procédé de l'invention comprennent une teneur très faible en pulpe, inférieure à 0,2 % en poids.

Dans une seconde forme de réalisation, pour obtenir un extrait d'agrume riche en pulpe, présentant la consistance d'une purée ci après dénommée « purée pectique », le traitement consiste en un raffinage. Par le terme « raffinage », on désigne une opération consistant à passer le produit obtenu à travers une grille ou équivalent dont la taille de la maille permet le passage d'une plus ou moins grande partie de la pulpe. Avantageusement, le raffinage est effectué sous vide de sorte à diminuer la teneur en oxygène dans le produit raffiné. En pratique, la purée d'agrume obtenue à l'issue du procédé de l'invention contient entre 1 et 2,5 % de pulpe en poids de la matière humide traitée.

Comme déjà dit, l'un des intérêts du procédé est de parvenir à extraire directement les pectines solubles et ce en grande quantité en pratique comprise entre 0,3 et 2,5 % en poids de la matière humide traitée. Les demandeurs ont constaté que la teneur en

pectine soluble dans l'extrait final était importante dans la purée et le jus. En pratique, le jus obtenu par pressage contient entre 0,3 et 1,8 % de pectines solubles en poids de la matière humide traitée. De même, la purée obtenue par raffinage contient entre 0,5 et 2,5 % de pectines solubles en poids de la matière humide traitée.

La teneur en pectines solubles (P.S.) et en parois cellulaires (P.C.) ou pulpe dans les purées, est variable selon les fruits : ainsi, pour le citron, P.S. est voisin de 2 % et P.C. est voisin de 2 %. ; pour les oranges Valencia, P.S. est voisin de 1 % et P.C. voisin de 2,5 % ; pour les pomelos, P.S. est voisin de 0,5 % et P.C. voisin de 1 %, les proportions étant indiquées par rapport au poids humide du produit traité et pour un chauffage à cœur du fruit à 80° C, avant mise sous pression réduite brutale.

L'invention concerne également les boissons incorporant les extraits susceptibles d'être obtenus à l'issue du procédé sous forme de jus ou de purées. De telles boissons résultent de l'addition d'eau et de produits édulcorants aux extraits obtenus.

Lorsque l'élimination du flavedo est effectuée par grattage, l'opération de grattage entraîne en pratique l'élimination d'une petite partie de l'albedo.

Dans une forme de réalisation avantageuse, le mélange flavedo-albedo provenant du grattage peut être traité séparément pour en récupérer les eaux aromatiques après purification par distillation, absorption, décantation, de manière à sélectionner des composés aromatiques volatils. Ces fractions aromatiques peuvent être réintroduites totalement ou partiellement aux jus ou purées obtenus à l'issue du procédé de l'invention.

[.] Une partie des huiles essentielles contenues dans le flavedo sera récupérée avec les eaux aromatiques (phase oléique supérieure). Une partie de ces composés après purification pourra être réintroduite au produit. Suivant le type d'agrume (citron, orange, pomelos), le traitement par montée en température et mise en dépression rapide permet d'obtenir des rendements en huiles essentielles variant de 1,7 à 2,5 litres par tonne de fruit entiers. Ces huiles ont des compositions classiques et ont en ce sens une teneur très élevée en limonène (plus de 95 % dans les huiles essentielles de pomelos).

[,] Comme déjà dit, l'ensemble des traitements de l'invention [] est effectué [] en continu [] En pratique, le procédé peut être conduit dans un appareillage du même type que celui décrit dans le document EP-A-727 948 incorporé ici par référence.

L'invention concerne également l'extrait d'agrume susceptible d'être obtenu par le procédé ci-avant décrit.

Elle a également pour objet une purée d'agrume comprenant entre 0,5 et 2,5 % de pectines solubles et entre 1 et 2,5 % de pulpe en poids de la matière humide traitée.

Elle se rapporte enfin à un jus d'agrume comprenant entre 0,3 et 1,8 % de pectines solubles en poids de la matière humide traitée.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux de l'exemple de réalisation suivant à l'appui des figures annexées.
La figure 1 et un diagramme représentant les différentes étapes du procédé de l'invention.
La figure 2 est un tableau comparatif des caractéristiques physico-chimiques des purées de l'invention et des jus traditionnels.
La figure 3 est un tableau comparatif des caractéristiques biochimiques des purées de l'invention et des jus traditionnels.

Les citrons mis en œuvre dans cet exemple sont de variété Portofiori (Espagne), les oranges de variété Valencia (Espagne) et les pomelos de variété Cavendish (Israël). Ils ont des masses moyennes respectivement égales à 158 ± 23 g.; 181 ± 31 g. et 379 ± 47g.

Comme présenté dans le diagramme de la Figure 1, ces agrumes traités ont subi, dans une première étape, un pelage partiel en utilisant une gratteuse de fruit (type Polycitrus d'INDELICATO). Ce traitement permet de retirer le flavedo ainsi qu'une partie de l'albedo. Il s'en suit l'élimination de la majorité des huiles essentielles, des pesticides et des fongicides contenus dans le flavedo ainsi qu'une partie des composés contenus dans l'albedo. Ce traitement entraîne une perte totale en masse du fruit variant de 0,5 % pour les pomelos à 5 % pour les citrons (2 % pour les oranges). Les composés aromatiques contenus dans le flavedo (majoritairement des huiles essentielles et des

composés terpéniques) pourront être récupérés par distillation et fractionnés sur colonne pour être réintroduits dans les jus ou les purées avant le conditionnement final.

Dans une deuxième étape, les fruits entiers grattés sont traités par mise sous pression réduite brutale. Plus précisément, Ils sont introduits dans une chambre d'étuvage où ils sont chauffés à 80° C à cœur puis brutalement introduits (temps d'ouverture de la vanne pneumatique inférieur à 1 seconde) dans une chambre de détente où règne un vide poussé inférieur à 0,075 bar absolu.

Les eaux de constitution vaporisées sont, par utilisation d'un échangeur à surface, condensées puis récupérées sous forme d'eaux aromatiques (10 % environ en masse du produit). Ces fractions aromatiques contiennent différentes familles de composés avec notamment de nombreux hydrocarbures terpéniques. Elles pourront être récupérées par distillation et fractionnées sur colonne.

Les produits issus de la mise sous pression réduite brutale peuvent subir 2 voies technologiques différentes. La première voix fait appel à un pressage du produit afin de diminuer la teneur en pulpe finale et d'obtenir des jus pectiques d'agrumes. La deuxième solution consiste à raffiner ces produits (raffineuse de type PH3/Auriol munie d'une grille cylindrique (perforation de 1 millimètre de diamètre)) et à obtenir des purées pectiques d'agrumes (très riches en pulpe). Ce raffinage est effectué sous vide afin de diminuer la teneur finale en oxygène dans les produits raffinés. Les première et secondes étapes du procédé induisent une première réduction de la teneur en oxygène (le produit obtenu à l'issue des deux étapes a une teneur en oxygène d'environ 30 %) par l'effet du vide poussé et le raffinage sous vide entraîne une diminution de la teneur en oxygène jusqu'à environ 5 %. Cette faible teneur en oxygène limite les phénomènes d'oxydation et donc de brunissement non-enzymatique.

Les jus ou purées peuvent ensuite être additionnés à de l'eau ou du sucre afin d'obtenir des boissons à viscosité moindre due à des teneurs en pulpe (fragments de parois cellulaire) et en pectines plus faibles. Les boissons, jus ou purées sont enfin homogénéisés, pasteurisés puis conditionnés.

L'utilisation du raffinage pour obtenir des purées permet d'obtenir des rendements d'extraction supérieurs à ceux traditionnellement obtenus par les procédés classiques

d'obtention de jus par pressage des vésicules à jus, sans incorporation de peau d'agrume, du type de ceux développées par FMC corporation.

Ainsi le traitement des citrons selon le diagramme de la Figure 1 permet d'obtenir un rendement d'extraction final en purée (c'est à dire après grattage, chauffage, mise sous pression réduite brutale et raffinage) de 61 %. Le rendement moyen en jus obtenu par un procédé traditionnel est de 35 % environ (avec des valeurs variant de 27 à 43 % selon la taille et la variété des citrons). Le rendement en purée pectique de citron obtenu par ce nouveau procédé est donc presque 2 fois supérieur à celui de procédés d'extraction traditionnels.

Le traitement des oranges par ce nouveau procédé permet d'obtenir un rendement de 60 %. L'utilisation dans l'industrie des procédés traditionnels permet selon la taille des oranges et le procédé utilisé, d'obtenir des rendements de 50 % environ.

Enfin concernant les pomelos, un rendement de 60 % est atteint alors que les procédés traditionnels permettent d'obtenir des rendements variant de 45 à 55 % selon la taille des pomelos et le procédé utilisé.

Cette augmentation du rendement dans les 3 cas est due à l'incorporation d'une partie de l'albedo du fruit dans le jus. L'albedo est dégradé lors du traitement par mise sous pression réduite brutale; celui-ci est incorporé au jus lors du raffinage du produit.

Les caractéristiques physico-chimiques des purées obtenues par l'ensemble des traitements : pelage partiel, mise sous pression réduite brutale, raffinage (cf. Figure 1) ainsi que celles des jus obtenus par utilisation d'un procédé traditionnel sont présentées sur la figure 2.

La purée de citron, obtenue par les traitements désignés dans la Figure 1, a un pH de 2,85 et une acidité titrable de 53,6 mEq. pour 100 g. de produit. Par comparaison un jus de citron traditionnel a un pH de 2,50 et une acidité titrable de 84,0 mEq. pour 100 g. de produit.

La purée d'orange, obtenue par ces traitements (Figure 1), a un pH de 3,60 et une acidité titrable de 15,8 mEq. pour 100 g. de produit. Par comparaison, un jus d'orange traditionnel a un pH de 3,54 et une acidité titrable de 17,0 mEq. pour 100 g. de produit.

De même la purée de pomelos, obtenue par ces traitements (Figure 1), a un pH de 3,65 et une acidité titrable de 13,1 mEq. pour 100 g. de produit. Par comparaison un jus de pomelos traditionnel a un pH de 3,25 et une acidité titrable de 13,0 mEq. pour 100 g. de produit.

L'acidité plus faible des purées obtenues comme décrit précédemment dans la Figure 1 par rapport à des jus obtenus de manière traditionnelle est due à l'addition d'albedo dans les produits lors des étapes de mise sous dépression rapide et de raffinage. L'albedo des agrumes a un pH variant de 4 à 4,5 et une acidité titrable faible (due à une faible teneur en acides organiques dans l'albedo) en comparaison des valeurs obtenues dans les jus contenus dans les segments.

L'étude de couleur effectuée en utilisant un chromamètre (Minolta, CR-A70) en mode (L, a, b) sur les différents produits est présentée dans le tableau de la figure 2. L'intensité de clarté des produits suit la valeur croissante du paramètre L et l'intensité de la couleur jaune (particulièrement recherchée dans les jus et purées d'agrumes) suit la valeur croissante du paramètre b.

Les purées de citron, d'orange et de pomelos obtenus par le procédé décrit dans la Figure 1 ont des valeurs de L respectivement égales à 59,6; 58,8; 44,9 alors que les jus de citron, d'orange et de pomelos ont des valeurs de L respectivement égales à 40,9; 49,0; 34,1. Les purées d'agrumes ont donc une teinte plus claire comparée à celle de jus traditionnels.

Les purées de citron, d'orange et de pomelos ont des valeurs de b respectivement égales à 10,5; 40,7; 20,5 alors que les jus de citron, d'orange et de pomelos ont des valeurs de b respectivement égales à 2,3; 24,6; 2,5. Les purées d'agrumes sont caractérisées en ce qu'elles ont une couleur jaune plus intense.

Au final, les couleurs des purées de citron, d'orange et de pomelos sont caractérisées par une teinte claire et un jaune intense.

Les matières sèches des purées et des jus ont été déterminées par gravimétrie et les extraits secs solubles par réfractomètrie (Réfractomètre 0-32 °Brix).

Les purées de citron, d'orange et de pomelos ont des pourcentages de matière sèche par rapport à la matière humide respectivement égaux à 11,6; 13,1 et 12,6 % (cf. figure 2) alors que les jus traditionnels ont des pourcentages de matière sèche nettement inférieurs (respectivement 8,5; 7,0 et 9,6 %). Ces valeurs nettement supérieures dans les purées traitées comme indiqué dans la Figure 1 sont attribuées à une teneur supérieure en fragments de parois cellulaires (pulpe). Le traitement par mise sous pression réduite brutale et le raffinage sont concomitamment responsables de cette nette augmentation de matière sèche : une partie de l'albedo (particulièrement riche en parois cellulaires) a été incorporée dans le produit lors de ces 2 étapes.

De même, les purées de citron, d'orange et de pomelos ont des pourcentages d'extrait sec soluble par rapport à la matière humide respectivement égaux à 10,0; 10,1 et 11,0 % alors que les jus traditionnels ont des pourcentages d'extrait sec soluble nettement inférieurs (respectivement 7,4; 6,1 et 9,1 %). Ces valeurs très nettement supérieures dans les purées sont due à une forte valeur de l'extrait sec soluble dans l'albedo (forte teneur en sucres et en pectines solubles) dont une partie est incorporée au produit lors des traitements de chauffage/mise sous pression réduite et de raffinage.

Les produit finis ont de part leur consistance, leur viscosité et leur teneur en pulpe, les caractéristiques rhéologiques d'une purée qui sont décrites ci-dessous.

Les viscosités des purées ont été déterminées par utilisation d'un viscosimètre Haake (modèle 550) muni d'un module MV-DIN.

Ces 3 produits ont un comportement rhéo-fluidifiant et ne sont pas thixotropiques. La viscosité apparente mesurée à vitesse constante (100 rad.s^{-1}) varie de 21 Pa.s pour la purée de citron à 260 mPa.s pour la purée de pomelos (820 mPa.s pour la purée d'orange). Par comparaison, on obtient des valeurs inférieures à 2,5 mPa.s dans le cas des jus d'agrume obtenus par un procédé traditionnel.

Ces très grandes différences de viscosité sont principalement attribuées aux très fortes teneurs en parois cellulaires et en pectines solubles dans les purées obtenus par ce nouveau procédé.

Le seuil d'écoulement de ces purées suit le même classement avec des valeurs respectivement égales à 70, 15 et 7 Pascals pour les purées de citron, d'orange et de

pomelos. Ces valeurs de seuil sont suivant la nature de la purée comparables à celles obtenues par exemple pour une pâte de chocolat (~ 15 Pascals) ou une purée de tomate (~ 30 Pascals).

La consistance de ces purées déterminée en utilisant un consistomètre de Bostwick, est proportionnelle à la distance parcourue par la purée sous l'effet de son propre poids (100 g.) en 30 secondes sur une surface horizontale. La purée la plus consistante est celle provenant du citron (d = 2 cm) tandis que celle provenant de l'orange et du pomelos sont légèrement plus fluides (respectivement d = 5,5 cm et d = 9 cm). La consistance des jus obtenus de manière traditionnelle n'a pu être mesurée : ces jus n'ont aucune consistance en raison de leur faible teneur en fragments de parois cellulaires et en pectines solubles.

L'absence d'huile essentielle dans les purées finales peut-être doublement justifiée :
- la majeur partie des huiles essentielles contenue dans le flavedo des agrumes (partie jaune vif riche en glandes à huiles essentielles) a été partiellement retirée lors du passage sur la gratteuse de fruits (type Sfumatrice, Polycitrus ou Citrorap),
- les huiles essentielles encore présentes après grattage partiel du flavedo sont vaporisées lors du passage en pression réduite brutale et sont donc récupérées dans les eaux aromatiques. Cette étape permet non seulement une déstructuration du matériel végétale mais aussi une élimination totale des huiles essentielles encore contenues dans le flavedo.

Les résultats concernant les teneurs en MIA, en pectines solubles ainsi que leurs teneurs en acide galacturonique sont présentés dans le tableau de la figure 3.

Les teneurs en fragments de parois cellulaires et en pectines solubles de ces produits ont été déterminées par la méthode de précipitation à l'éthanol à 80 % (M.I.A. : Matériel Insoluble dans l'Alcool).

Les M.I.A. constitués principalement de fragments pariétaux et de pectines solubles sont présents en très fortes proportions dans les purées issues des traitements de la Figure 1 avec des valeurs croissantes de 1,6 % (par rapport à la matière humide) dans la purée de pomelos, 3,4 % dans la purée d'orange et 3,8 % dans la purée de citron. Les

pourcentages moyens en acide galacturonique qui traduisent la pureté de ces composants polysaccharidiques sont égaux à 30 % environ.

A l'inverse, les jus traditionnels ont de faibles teneurs en matériel insoluble dans l'alcool avec des valeurs dans les 3 jus inférieures à 0,6 %. De plus, la pureté de ces polysaccharides en acide galacturonique est faible avec des valeurs se situant autour de 10 % dans les 3 jus traditionnels.

Le traitement par mise sous pression réduite brutale permet donc d'obtenir des produits beaucoup plus riches en fragments de parois cellulaires avec des teneurs plus importantes en polysaccharides pectiques.

Les teneurs en pectines solubles sur les matériels insolubles dans l'alcool (M.I.A.) obtenus à partir des purées d'agrumes ont été déterminées dans 2 conditions d'extraction différentes : en milieu faiblement acide à température ambiante (pH 4; 20°C) et en milieu fortement acide à chaud (pH 1,5; 90°C). Ces teneurs sont respectivement égales à 0,77; 0,41 et 0,23 % pour les purées de citron, d'orange et de pomelos dans le cas d'une extraction à pH 4, 20°C. Dans le cas d'une extraction plus forte (pH 1,5, 90°C), les teneurs en pectines solubles sont logiquement, nettement supérieures avec des teneurs respectivement égales à 1,84; 1,06 et 0,56 % dans les purées de citron, d'orange et de pomelos. Les teneurs en acide galacturonique de ces pectines se situent entre 50 et 70 %.

Les teneurs en fragments de parois cellulaires sont déterminées après extraction à pH 4, 90°C en considérant que la totalité des pectines solubles a alors été extraite. Ces teneurs sont logiquement plus faibles dans le cas du M.I.A. de pomelos (1,04 %) et sont respectivement égales à 1,96 et 2,33 % dans le cas des M.I.A. de purée de citron et d'orange.

Les teneurs en pectines solubles n'ont pas été déterminées sur les jus traditionnels en raison des trop faibles quantités de pectines qui auraient été obtenues (inférieur à 0,1 % dans les 3 jus traditionnels).

Les teneurs élevées en M.I.A. et en pectines solubles dans les purées d'agrumes obtenues à partir des traitements présentés dans la Figure 1 sont directement corrélées à la haute viscosité et la haute consistance de ces purées.

Concernant les jus pectiques obtenus par pressage après l'étape de mise sous pression réduite brutale, les teneurs en parois cellulaires sont très faibles et varient en fonction du type de pressage. Les teneurs en pectines solubles sont par contre proches de celles des purées et varient de 0,5 % pour le jus pectique de pomelos à 1,5 % pour le jus pectique de citron (cas d'une extraction à pH 1,5; 90 °C).

Des tests effectués par un jury d'analyse expert nous indiquent les caractéristiques organoleptiques de ces 3 purées :
- les couleurs des purées sont agréables, claires avec des couleurs jaunes vifs intenses en particulier dans les purées d'orange et de pomelos.
- la flaveur dans les 3 produits est semblable à celle d'un jus pressé traditionnellement mais avec une fraîcheur légèrement moins marquée,
- aucune note de cuit n'est observée, révélatrice d'un chauffage trop intense, dénaturant les caractéristiques aromatiques initiales,
- l'acidité en bouche en particulier dans les purées de citron et de pomelos est très agréable et non agressive contrairement à celle d'un jus obtenu traditionnel,
- les produits n'apportent aucune chaleur en bouche ce qui confirme l'absence totale d'huiles essentielles dans les purées finales,
- les produits présentent une légère amertume (plus marquée dans le cas du pomelos) due à l'extraction de l'albedo des fruits lors du procédé de fabrication qui peut-être aisément atténuée par augmentation de la teneur en sucre des produits,

Ces nouveaux produits ainsi présentés sont appelés à être commercialisés comme produits alimentaires intermédiaires et peuvent donc être utilisés comme additif de fabrication.

Les différents domaines d'application sont les suivants :
- purées utilisés dans les produits laitiers, les nourritures pour bébé ou la pâtisserie,
- boissons type nectars obtenues après dilution des purées (cf. Figure 1) : une dilution au 1/3 avec de l'eau au même degré Brix apporte selon le jury expert le meilleur compromis concernant la viscosité, l'intensité aromatique, l'amertume et l'acidité en bouche.

Les nouveaux produits obtenus utilisent trois dispositifs consécutifs de traitement des fruits qui peuvent être adaptés à des productions industrielles par un simple

dimensionnement de ses composants. En effet, ces trois technologies : gratteuse de fruit (type Polycitrus marque INDELICATO), mise sous pression réduite brutale, raffinage (type PH3/Auriol ou raffineuse sous vide) peuvent être ou sont automatisées de manière à fonctionner en continu et à optimiser ainsi le bilan énergétique.

REVENDICATIONS

1/ Procédé pour la fabrication en continu d'extraits d'agrumes riches en pectines solubles, selon lequel :

- on élimine la partie externe de la peau constituée par le flavedo ;
- on chauffe l'agrume à cœur à une température inférieure à 110° C ;
- on soumet en moins de trois secondes, l'agrume chauffé à une pression réduite ;
- enfin, on traite le produit obtenu de manière à conduire à un extrait plus ou moins riche en pulpe.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite le produit obtenu par pressage, de sorte à obtenir un extrait sous forme d'un jus, à faible teneur en pulpe.

3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite le produit obtenu par raffinage, de sorte à obtenir un extrait sous forme d'une purée, riche en pulpe.

4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce le raffinage est effectué sous vide.

5/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la purée d'agrume contient entre 1 et 2,5 % de pulpe en poids de la matière humide traitée.

6/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le jus obtenu par pressage contient entre 0,3 et 1,8 % de pectines solubles en poids de la matière humide traitée.

7/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé ce que la purée obtenue par raffinage contient entre 0,5 et 2,5 % de pectines solubles en poids de la matière humide traitée.

8/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'avant chauffage de l'agrume entier, on élimine le flavedo et une faible partie de l'albedo par grattage de l'agrume.

9/ Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange flavedo/albédo est traité séparément pour en récupérer les eaux aromatiques.

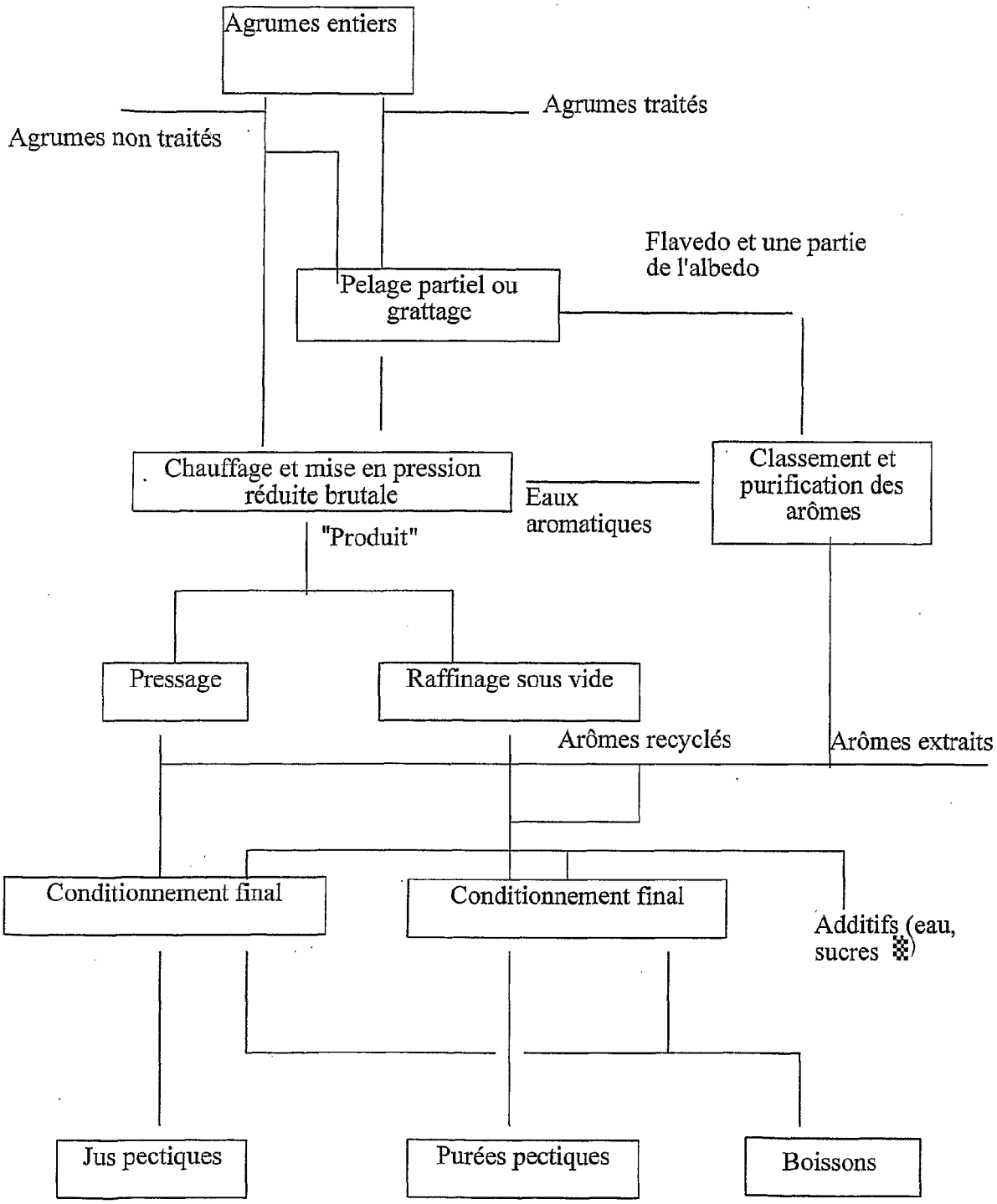

Agrumes entiers
Agrumes traités
Agrumes non traités
Flavedo et une partie de l'albedo
Pelage partiel ou grattage
Chauffage et mise en pression réduite brutale
Classement et purification des arômes
Eaux aromatiques
"Produit"
Pressage
Raffinage sous vide
Arômes recyclés
Arômes extraits
Conditionnement final
Conditionnement final
Additifs (eau, sucres)
Jus pectiques
Purées pectiques
Boissons

FIGURE 1

FIGURE 2

	Purée de citron invention	Jus de citron traditionnel	Purée d'orange invention	Jus d'orange traditionnel	Purée de pomelos invention	Jus de pomelos traditionnel
pH	2,85	2,50	3,60	3,54	3,65	3,25
Acidité Titrable (mEq./100 g. de produit)	53,6	84,0	15,8	17,0	13,1	13,0
Couleur (L / a / b)	59,6 / -4,7 / 10,5	40,9 / -2,9 / 2,3	58,8 / -1,7 / 40,7	49,0 / -4,7 / 24,6	44,9 / 7,4 / 20,5	34,1 / 0,6 / 2,5
Matière sèche (% / matière humide)	11,6	8,5	13,1	7,0	12,6	9,6
Extrait sec soluble (% / matière humide)	10,0	7,4	10,1	6,1	11,0	9,1

FIGURE 3

	Purée de citron Invention	Jus de citron traditionnel	Purée d'orange invention	Jus d'orange traditionnel	Purée de pomelos invention	Jus de pomelos traditionnel
Matériel Insoluble dans l'alcool (% / matière humide)	3,8 (35)[a]	0,2 (8,3)	3,4 (30)	0,6 (9,1)	1,6 (36)	0,2 (13)
Teneur en pectines solubles à 20°C, pH 4,0 (% / matière humide)	0,77 (70)	-	0,41 (57)	-	0,23 (49)	-
Teneur en pectines solubles à 90°C, pH 1,5 (% / matière humide)	1,84 (60)	-	1,06 (61)	-	0,56 (48)	-
Teneur en parois cellulaires (% / matière humide)	1,96	-	2,33	-	1,04	-

[a] Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage en acide galacturonique par rapport à la matière sèche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No
PCT/FR 01/02595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23L2/06 A23N1/00 A23L1/0524 A23L1/212 A23L2/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A23L A23N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 590 123 A (GOUIN GERARD) 22 May 1987 (1987-05-22) page 1, line 1 -page 2, line 34 page 4, line 20 - line 25 page 6, line 10 - line 30 page 5, line 5 - line 11 page 7, line 13 - line 33 page 9, line 20 -page 10, line 2 ---	1-9
Y	US 3 647 475 A (DOUGLAS PETER L) 7 March 1972 (1972-03-07) the whole document ---	1-9
A	FR 2 782 899 A (CONTENTO TRADE SRL) 10 March 2000 (2000-03-10) cited in the application the whole document ---	1-9

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 November 2001	03/12/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Vuillamy, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No
PCT/FR 01/02595

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 47008 A (AGMON GILAD ;GARTI NISIM (IL); ADUMIM CHEM LTD (IL); PINTUS ELI (I) 23 September 1999 (1999-09-23) cited in the application table 1 claims 22-24 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No
PCT/FR 01/02595

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2590123	A	22-05-1987	ES	549164	A3	01-12-1987
			FR	2590123	A1	22-05-1987
US 3647475	A	07-03-1972	NONE			
FR 2782899	A	10-03-2000	FR	2782899	A1	10-03-2000
			AU	5521299	A	27-03-2000
			EP	1109464	A1	27-06-2001
			WO	0013532	A1	16-03-2000
WO 9947008	A	23-09-1999	IL	123702	A	16-07-2000
			AU	2744599	A	11-10-1999
			EP	1069835	A1	24-01-2001
			WO	9947008	A1	23-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/FR 01/02595

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A23L2/06 A23N1/00 A23L1/0524 A23L1/212 A23L2/62

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A23L A23N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 590 123 A (GOUIN GERARD) 22 mai 1987 (1987-05-22) page 1, ligne 1 -page 2, ligne 34 page 4, ligne 20 - ligne 25 page 6, ligne 10 - ligne 30 page 5, ligne 5 - ligne 11 page 7, ligne 13 - ligne 33 page 9, ligne 20 -page 10, ligne 2 ---	1-9
Y	US 3 647 475 A (DOUGLAS PETER L) 7 mars 1972 (1972-03-07) le document en entier ---	1-9
A	FR 2 782 899 A (CONTENTO TRADE SRL) 10 mars 2000 (2000-03-10) cité dans la demande le document en entier ---	1-9

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 novembre 2001	03/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Vuillamy, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/FR 01/02595

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 47008 A (AGMON GILAD ;GARTI NISIM (IL); ADUMIM CHEM LTD (IL); PINTUS ELI (I) 23 septembre 1999 (1999-09-23) cité dans la demande tableau 1 revendications 22-24 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nternationale No
PCT/FR 01/02595

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2590123	A	22-05-1987	ES	549164 A3	01-12-1987
			FR	2590123 A1	22-05-1987
US 3647475	A	07-03-1972	AUCUN		
FR 2782899	A	10-03-2000	FR	2782899 A1	10-03-2000
			AU	5521299 A	27-03-2000
			EP	1109464 A1	27-06-2001
			WO	0013532 A1	16-03-2000
WO 9947008	A	23-09-1999	IL	123702 A	16-07-2000
			AU	2744599 A	11-10-1999
			EP	1069835 A1	24-01-2001
			WO	9947008 A1	23-09-1999