REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union - Discipline - Travail Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UFR DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DES ALIMENTS



UNIVERSITE D'ABOBO-ADJAME

Année Universitaire 2001-2002

THÈSE

 $N^{\circ}: 02$

Présentée à

L'UNIVERSITE D'ABOBO-ADJAME

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT ÈS SCIENCES

Spécialité : Sciences et technologies des aliments par

> AMANI N'guessan Georges. Maître assistant

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET MOLECULAIRES DES AMIDONS D'IGNAMES (Dioscorea spp.) CULTIVEES EN CÔTE D'IVOIRE RELATION AVEC LA STABILITE DES GELS AUX TRAITEMENTS TECHNOLOGIQUES

Soutenue le 12 Décembre 2002 devant la commission d'examen

Président : M. DIOPOH Jacques Professeur Titulaire Université de Cocody

Examinateurs:

M. AKE Séverin

M. KAMENAN Alphonse Professeur Titulaire

Professeur Titulaire

M. BOHOUSSOU Kouassi Maître de conférences associé Université d'Abobo-Adjamé

Maître de conférences M. KOTCHI Pierre

Université d'Abobo-Adjamé Université de Cocody

Université d'Abobo-Adjamé

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en alternance en France :

- Au Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) à Montpellier. Notamment au département de l'amélioration des méthodes pour l'innovation Scientifique (AMIS) et au département des cultures annuelles (CA),
- à l'institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Nantes et de Montpellier.

Et en Côte d'Ivoire:

- à l'Université d'Abobo-Adjamé
- à l'Université de Cocody
- au Centre National de la Recherche Agronomique (CNRA)

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude au gouvernement français, à travers le Ministère de la Coopération, pour son appui financier sans lequel ce travail ne pouvait voir le jour.

Je remercie très sincèrement l'équipe d'encadrement :

Le Docteur Dominique DUFOUR, du CIRAD/AMIS, Programme Agroalimentaire (PAA), pour son rôle de facilitateur et son engagement personnel à résoudre pendant mes séjours en France tous mes problèmes administratifs, sociaux, techniques et Scientifiques. Merci Dominique d'avoir facilité mon intégration au CIRAD et de m'avoir fait bénéficier d'un cadre idéal de travail.

Le Docteur Christian MESTRES, du CIRAD/CA, programme Culture Alimentaire (CALIM), pour la part active qu'il a pris dans ce travail, tant dans la définition du sujet, dans la mise en place des protocoles que dans l'interprétation des résultats. Je dois dire que j'ai beaucoup appris auprès de lui.

Le professeur Alphonse KAMENAN, Doyen de l'Unité de Formation et de Recherche en Sciences et Technologie des Aliments (UFR/STA) de l'Université d'Abobo-Adjamé, pour la supervision de ce travail du début et à la fin. Il a, initié la problématique sur l'igname, négocié et obtenu une bourse en alternance au-près de la mission de coopération française à Abidjan. Puis a suivi de bout en bout l'évolution du travail depuis la phase d'exécution jusqu'à la correction du manuscrit suivi enfin du rapport au Conseil Scientifique. Merci cher maître.

Je tiens en suite à remercier tous les membres du jury de cette thèse :

Le professeur Jacques DIOPOH, professeur titulaire de Biochimie à l'UFR/Biosciences de l'université de Cocody, Doyen Honoraire de ladite UFR, Président du Comité National d'évaluation de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse;

Le professeur Séverin AKE, professeur titulaire de physiologie végétale, vice-Doyen de l'URF/Biosciences à l'Université de Cocody, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail;

Le professeur BOHOUSSOU Kouassi, Maître de Conférences de Biochimie à l'Université de Cocody et Maître de conférences associé à l'Université d'Abobo-Adjamé, auprès de qui j'ai fait mes premiers pas en biochimie des macromolécules, et qui me fait l'honneur de juger mon travail ;

Le professeur Pierre KOTCHI, Maître de conférences de Chimie physique, Doyen de l'UFR/Sciences Fondamentales et Appliquées à l'Université d'Abobo-Adjamé, pour avoir accepté de participer au Jury de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit des laboratoires et Instituts de recherche qui ont accepté de collaborer avec nous dans le cadre de ce travail, notamment :

L'Unité de Recherches sur les Polysaccharides, leurs Organisations et leurs Interactions (URPOI) de l'INRA de Nantes, dirigée par Dr Paul COLONNA « le Dieu de l'amidon » et son équipe : Guy DELLA VALLE, Véronique PLANCHOT, Agnès ROULAND-SABATE, Sophie GUILLOIS, Roselyne DESIREST, Marie-Paule PACOURET, Marlène et Jocelyn. J'ai apprécié la compétence et le dynamisme de cette l'équipe pendant un mois de travaux intenses sur la technique HPSEC-MALLS appliquée à l'igname et la visualisation en direct de la gélatinisation de l'amidon au vidéo microscope polarisant à platine chauffante.

Le laboratoire de diffractométrie des rayons X de l'INRA de Nantes dirigé par Dr Alain BULEON, où j'ai pu apprécier la densité de ses

connaissances sur les structures cristallines des amidons, sans oublier Bruno PONTOIRE, technicien de recherche.

Le laboratoire de Technologie des céréales de l'INRA de Montpellier avec le professeur Marc CHAURAND, dont je garde un bon souvenir malgré le bref passage dans son laboratoire pour les analyses granulométriques des amidons d'igname au Coulter Laser.

Le département des cultures vivrières du centre National de la Recherche Agronomique (CNRA) de Bouaké, notamment Monsieur Amani KOUAKOU responsable de la collection d'igname, dont la franche collaboration nous a été très précieuse dans l'échantillonnage.

Le département de génétique de l'UFR/Biosciences de l'université de Cocody, dirigé par le professeur N'goran AHOUSSOU et son équipe de techniciens composé de Moïse N'DRI et Michel KONAN, qui ont mis à notre disposition des échantillons sélectionnés de leur station expérimentale.

J'associe à ces remerciements tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre :

Gérard CHUZEL, Jean-Leu MARCHAND, Geneviève FLIEDEL, Jean Michel MEOT, Nadine ZAKIA, Alexia PRADES Chercheurs du CIRAD pour leurs conseils et leur aide.

Serges TRECHE, Serge HAMON et Perla HAMON Chercheurs de l'Institut de Recherche et de Développement (IRD) à Agropolis, pour leur aide à la documentation et autres conseils.

Daniel GALLANT et Jean-Louis DOUBLIER, chercheurs émérites de l'INRA de Nantes pour les conseils très utiles dont j'ai bénéficiés de leur part lors de mon passage à Nantes.

Les professeurs François GIROUX et Jean-Paul HEBERT, responsables académiques de la SIARC de Montpellier, qui m'ont fait confiance en acceptant que je donne des heures d'enseignements en 2^e année d'ingénieur.

Le professeur Gnakri DAGO et le Docteur Michel KOISSY-KPEIN de l'UFR/ Sciences et Technologie des Aliments de l'Université d'Abobo-Adjamé, pour leur aide à la correction du document.

Les Docteurs Allassane OUATTARA, Sélastique AKAFFOU, et Raoul SIE, de l'Université d'Abobo-Addjamé, pour les analyses statistiques.

Marie-Pierre OBEDE, Caroline ROQUES et Nadine LOPEZ assistantes de direction au CIRAD/AMIS pour leur gentillesse.

Françoise MATENCIO, Brigitte PONS, Marie-Christine LAHON, Bénédicte FAVREAU, Youssef OUADRHIRI et Olivier GIBERT, techniciens au CIRAD, pour leur aide sur les petites astuces de labo.

La famille Jean-Yves DUBOIS, ma famille d'adoption à Montpellier, pour leur accueil chaleureux et très fraternel. Merci pour tous.

Hélène KOBON secrétaire à l'ambassade de France en Côte d'Ivoire, pour son aide non moins appréciable dans l'obtention de la bourse de coopération en alternance.

Mme Jacqueline COLL hôtesse à EGIDE Montpellier, pour la gestion parfaite de ma bourse lors de mes séjours en France.

Dr Victor AKE, pour son soutien et l'encadrement de ma famille pendant mes longues périodes d'absence de la Côte d'Ivoire.

Guy Sylvain AGBA, pour la logistique en matériel informatique, multimédia et NTIC qui m'ont servi pour la rédaction et la mise en page finale de ce rapport et pour la soutenance.

Résumé

Vinat et un cultivars d'amidons natifs ont été extraits de 4 espèces d'igname de Côte d'Ivoire. Afin de caractériser ces échantillons, des analyses physico-chimiques (AED, diffraction des RX, viscosité intrinsèque, granulométrie laser), rhéologiques (viscoamylogramme), fonctionnelles (gonflement-solubilité, clarté moléculaires (HPSEC-Malls), ont été réalisées. Les gels d'amidon de D. alata sont les plus visqueux (292 mPa.s; 4 % bs) alors que ceux de D. dumetorum ne dépassent pas 61 mPa.s. La clarté des gels varie de 9 % chez D. dumetorum à 40,7 % de transmittance chez D. cayenensis-rotundata. La diffraction aux rayons X met en évidence une cristallinité de 36% pour toutes les espèces. Au niveau moléculaire d'igname ont un poids moléculaire compris entre 1.88 x 10⁸ g mol⁻¹ et 3.27 x 10⁸ g mol⁻¹ et des rayons de giration variant de 258 nm à 396 nm. Les coefficients hydrodynamiques d'amylopectine (0,36 - 0,44) indiquent que les espèces D. esculenta et D. dumetorum présentent des structures hautement branchées.

Une analyse en composantes principales (ACP) révèle que les amidons d'igname de Côte d'Ivoire peuvent être regroupés en 3 classes homogènes:

- La classe regroupant la totalité des amidons d'igname des espèces D. alata et D. cayenensis-rotundata, est caractérisée par un grain de gros diamètre (25 μm), une teneur élevée en amylose (26% bs), une forte viscosité intrinsèque (190 cm³.g⁻¹), une viscosité apparente élevée, une enthalpie de gélatinisation faible (ΔH = 15 Joule.g⁻¹), un faible taux de branchement (ν_{RG} élevé), des poids moléculaires et des rayons de girations intermédiaires (2,56 x 10⁸ gmol⁻¹ et 271 nm respectivement).
- La classe regroupant les *D. esculenta*, est caractérisée par une petite taille de grains (ø 6 μm), une viscosité intrinsèque faible (121 cm³.g⁻¹), un ΔH élevé (19 Joule.g⁻¹), un faible v_{RG} (0,38), un faible poids moléculaire et un petit rayon de giration.
- La classe de D. dumetorum se différencie de la classe des D. esculenta par un type cristallin à 100 % A, un haut poids moléculaire (3,27 x 10⁸ gmol⁻¹) et un grand rayon de giration (396 nm).

Afin d'évaluer leur aptitude à être utilisés comme ingrédients alimentaires, ces gels d'amidon d'igname ont été soumis à différents stress technologiques tels que l'autoclavage, la réfrigération et la congélation longue durée, le cisaillement mécanique et le pH acide. Le cultivar « kangba » (*D. cayenensis-rotundata*), est le plus résistant à l'autoclavage avec une augmentation de 5 fois de sa viscosité au cours du traitement thermique. Le cultivar « daminangba » (*D. alata*), qui a le gel le plus clair (63 % de clarté), est aussi le plus stable à la réfrigération avec 26 % de synérèse à 4 °C. C'est le cultivar « esculenta 7 » (*D. esculenta*), qui présente la plus faible valeur de synérèse à –20 °C. L'espèce *D. dumetorum* est la plus résistante en milieu acide avec 92 % de stabilité à pH₃, alors que le cultivar « bodo » (*D. alata*), montre une bonne résistance au cisaillement mécanique avec 69 % de stabilité à 900 rpm au RVA. Enfin, les cultivars « sopèrè », « lokpa » et « kponan » (*D. cayenensis-rotundata*), présentent les plus fortes viscosités quel que soit le traitement technologique.

Mots clés : Igname, Amidon, propriétés physico-chimiques, poids moléculaire, stabilité des gels, ingrédients alimentaires

MERCIE A TOUTE MA FAMILLE
Pour le soutien moral et financier
A mon épouse :
Françoise AMANI née BITTY Adjo dont la compréhension et le soutien m'ont été d'un grand réconfort.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction	1
Revue bibliographique	
I. L'igname	6
I.1 Botanique et taxonomie de l'igname	6
I.1.1 Présentation botanique	6
I.1.2 Problématique sur la classification des ignames	8
I.2 Origine et répartition géographique	9
I.3 Aspect agronomique	10
I.3.1 Culture des Ignames et ses contraintes	10
I.3.2 Tubérisation et accumulation de réserve amylacée	12
I.4 Importance économique	15
I.4.1 Alimentation humaine traditionnelle	15
I.4.2 Transformation industrielle	16
I.4.3 Aspect médicinal et pharmaceutique	17
I.5 Composition chimique	18
I.5.1 Protéines	18
I.5.2 Lipides	18
I.5.3 Sels minéraux	19
I.5.4 Glucides	19
I.5.5 Propriétés des amidons d'igname	19
I.6 Conclusion	20
II. L'Amidon	22
II.1 Origine et biogénèse	22
II.1.1 Source	22
II.1.2 Biogenèse	22

II.2 Structure chimique	24
II.2.1 Amylose	25
II.2.2 Amylopectine	.27
II.2.3 Matériel intermédiaire	.23
I.3 Structure Cristalline	.28
I.3.1 Organisation granulaire de l'amidon	.28
II.3.2 Organisation semi-cristalline de l'amidon	.30
II.3.3 Cristallinité de l'amidon	.32
II.4 Comportement hydrothermique de l'amidon	.34
II.4.1 Transitions de phase des polymères semi-cristallins	.35
II.4.2 Transitions thermiques de l'amidon	37
II.4.3 Gélatinisation de l'amidon	39
II.4.4 Rétrogradation et gélification de l'amidon	40
II.5. Comportement hydrodynamique de l'amidon en solution	.42
II.5.1 Caractéristiques macromoléculaires d'un polymère	
en solution	.42
II.5.1.1 Masse moléculaire	.42
II.5.1.1.1 Masses moléculaires moyennes	43
II.5.1.1.2 Polydispersité	.44
II.5.1.2 Conformation d'un polymère en solution	.44
II .5.1.2.1 Rayons d'un polymère en solution	. 44
II.5.1.2.2 Relation de Mark-Houwink et dépendance	
en poids moléculaire	46
II.5.2 Caractéristiques macromoléculaires et	
Conformationnelles des amidons	47
II.5.2.1 Caractéristiques macromoléculaires	.47
II.5.2.2 Structure et conformation des amidons en solution	.49
II 6 Conclusion	51

III .	Amidons modifiés	53
	III.1 Modifications physiques de l'amidon	53
	III.1.1 Traitement de surcuisson (Heat-Moisture-Traitment)	53
	III.1.2 Traitement de recuisson ou « annealing »	55
	III.1.3 Traitement d'agrégation	55
	III.1.4 Traitement sur cylindre chauffant	56
	III.1.5 Cuisson extrusion	56
	III.2 Modifications chimiques de l'amidon	57
	III.2.1 Oxydation de l'amidon	57
	III.2.2 Réticulation des molécules d'amidon	59
	III.2.3 Substitution de l'amidon	60
	III.2.3.1 Esters d'amidon	60
	III.2.3.2 Ethers d'amidon	62
	III.3 Modifications et dégradations enzymatiques de l'amidon	64
	III.3.1 Hydrolyse industrielle de l'amidon	64
	III.3.1.1 Liquéfaction de l'amidon	66
	III.3.1.2 Saccharification	66
	III.3.1.3 Propriétés physicochimiques des produits	
	d'hydrolyse de l'amidon	67
	III.3.2 Réactions enzymatiques de synthèse de l'amidon	68
	III.3.2.1 Réactions de réversion	68
	III.3.2.2 Réactions de trans-hydrolyse	68
	III.3.2.3 Réactions de transfert ou de cyclisation	69
	III.4 Conclusion	71
	Matériels et méthodes	
I.N	flatériel	72
	I.1 Amidons d'Igname	72
	I.2 Amidons de référence	72
	1.2.1 Amidons de référence natifs	72

I.2.2 Amidon de référence modifiés	74
I.3 Autres Produits	76
I.3.1 Pullulanes	76
I.3.2 Autres molécules	76
II. Méthodes	78
II.1 Extraction de l'amidon	78
II.2 Méthodes chimiques	78
II.2.1 Analyse chimique de la fraction non amylacée	78
II.2.2 Dosage chimique des polysaccharides	79
II.3 Méthodes physico-chimiques	79
II.3.1 Analyse enthalpique différentielle (AED)	79
II.3.1.1 Principe	79
II.3.1.2 Mode opératoire	83
II.3.2 Mesure de la viscosité intrinsèque	83
II.3.2.1 Principe	84
II.3.2.2 Mode opératoire	85
II.3.3 Diffractométrie des rayons X	86
II.3.3.1 Principe	86
II.3.3.2 Mode opératoire	86
II.3.4 Caractérisation des amidons par chromatographie	
d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière	
multiangle (HPSEC-MALLS)	88
II.3.4.1 Principe	88
II.3.4.2 Mode opératoire	89
II.3.4.2.1 Solubilisation des amidons dans le diméthyl	
Sulfoxyde (DMSO)	89
II.3.4.2.2 Solubilisation par traitement micro-ondes	90

II.3.4.2.3. Solubilisation par traitement à 90 °C	90
II.3.4.2.4 Couplage SEC/MALLS	91
II.35 Analyse granulométrique	93
II.3.5.1 Principe	93
II.3.5.2 Mode opératoire	94
II.3.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)	94
II.4 Méthode d'étude des propriétés fonctionnelles	96
II.4.1 Stabilité du gel d'amidon au froid	96
II.4.1.1 Evaluation de la synérèse des gels d'amidon	96
II.4.1.1.1 Principe	96
II.4.1.1.2 Mode opératoire	97
II.4.1.1.2.1 Préparation et traitement des	
gels d'amidon	97
II.4.1.1.2.2 Mesure de la synérèse	98
II.4.1.2 Détermination de la clarté des gels d'amidon	98
II.4.2 Méthode d'étude du comportement en gélatinisation	99
II.4.2.1 Observation de la cinétique de gélatinisation au	
microscope polarisant à platine chauffante	99
II.4.2.2 Analyse des propriétés d'empesage	99
II.4.2.2.1 Principe	99
II.4.2.2.2 Mode opératoire	100
II.4.2.3 Solubilité - gonflement - fraction volumique de la p	hase
dispersée (Φ)	100

II.4.3 Détermination de la stabilité du gel d'amidon
en milieu acide101
II.4.4 Détermination de la stabilité du gel d'amidon au
cisaillement102
II.4.5 Détermination de la stabilité du gel d'amidon au
traitement thermique102
II.5 Méthodes statistiques103
RESULTATS ET DISCUSSION
l. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de l'amidon
d'igname104
I.1 Caractéristiques chimiques de l'amidon104
I.2 Caractéristiques morphologiques des grains106
I.3 Propriétés physico-chimiques108
I.3.1 Viscosité intrinsèque108
I.3.2 Température et enthalpie de gélatinisation110
I.3.3 Cristallinité et type cristallin112
I.4 Propriétés fonctionnelles des amidons d'igname114
I.4.1 Propriétés rhéologiques114
I.4.2 Clarté des gels d'amidon116
I.4.3 Gonflement solubilité et fraction volumique
de la phase dispersée (Φ)118
I.4.4 Cinétique de gonflement120
I.5 Discussion122

I.5.1 Propriétés physico-chimiques des amidons d'igname	122
I.5.2 Analyse en composante principales	124
I.5.3 Propriétés fonctionnelles des amidons d'igname	126
II. Caractérisation des propriétés moléculaires	131
II.1 Caractérisation des standards	.131
II.2 Caractéristiques macromoléculaires de l'amidon solubilisé	
aux micro-ondes	133
II.2.1 Solubilisation des amidons	133
II.2.2 Chromatogrammes d'amidon d'igname	135
II.2.3 Masses moléculaires et rayons de giration	
des amidons d'igname	137
II.2.4 Masses moléculaires et rayons de giration de	
l'amylopectine de l'igname	137
II.2.5 Masses moléculaires et rayons de giration de	
l'amylose d'igname	139
II.2.6 Polydispersité et coefficient hydrodynamique des	
macromolécules d'amidon d'igname	141
II.3 Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname	
solubilisé après traitement à 90 °C	143
II.4 Analyse en composantes principales	148
III. Influence des traitements technologiques sur les gels	
d'amidon d'igname	153
III.1 Caractérisation des amidons témoins	153
III.2 Influence du froid sur la synérèse des gels d'amidon1	155
III.3 Influence du froid sur l'évolution de la clarté des gels au	
cours du temps	.157
III.4 Influence du traitement thermique sur la stabilité	
des gels d'amidon	159
III.5 Effet du pH acide sur la stabilité des gels d'amidon	

III.6 Effet du cisaillement mécanique sur la stabilité	
des gels d'amidon	160
III.7 Discussion	161
III.7.1 Analyse en composantes principales	161
III.7.2 Corrélation entre propriétés physicochimiques e	t
propriétés fonctionnelles	165
III.7.3 Corrélation entre propriétés moléculaires et	
propriétés fonctionnelles	169
Conclusions et perspectives	173
Références bibliographiques	177

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les Ignames sont des plantes à tubercules qui poussent dans les régions humides tropicales et sub-tropicales. Le genre *Dioscorea* comprend environ 600 espèces (Coursey, 1967). Selon Martin et Degras (1978), 40 à 50 espèces sont cultivées ou font l'objet de cueillette. En Afrique occidentale et centrale, les cinq espèces et / ou complexe d'espèces cultivées sont *D. alata* L., complexe *D. cayenensis* Lank-*D. rotundata* Poir, *D. esculenta* (Lour.) Burk., *D. dumetorum* (Knuth) Pax. et *D. bulbifera* L.. En 2000, la production mondiale des tubercules d'igname a été estimée à 38 millions de tonnes, ce qui place les ignames au 4^e rang en importance au niveau mondiale parmi les plantes à tubercules et racines. 91 % de cette production provient de l'Afrique de l'ouest, dans la zone comprise entre la Côte d'Ivoire et le Nigeria (Fao, 2000).

Malgré les fortes productions d'igname observées dans ces pays, cette ressource amylacée n'est pas utilisée pour la production d'amidon de façon industrielle. L'industrie de l'amidon a pris un essor considérable ces dernières années. Les applications sont diverses tant dans le domaine alimentaire que non alimentaire. Le marché mondial d'amidon avoisine 33 à 36 millions de tonnes. Les pays développés (Canada, USA, Europe et Japon) se partagent 77 % de ce marché global (Sansavani et Verzoni, 1998).

En 1994 l'Union Européenne a produit 6,6 millions de tonnes d'amidon soit 24 % de la production mondiale. Le secteur alimentaire a utilisé 55 % de cette production dans les domaines de la boisson, du sirop de glucose et des ingrédients alimentaires. 45 % de cet amidon est

allé au secteur non alimentaire dans les industries du papier, du textile, des adhésifs, de la colle et des produits pharmaceutiques (De Cock, 1996). Plus de 70 % de cet amidon provient des céréales (maïs et blé) et moins de 30 % provient de racines et tubercules, principalement : pomme de terre, manioc et patate douce (Woolfe, 1992 ; Alexander, 1995 ; Wheatley *et al.*, 1996 ; Ostertag ; 1996 ; Henry et Westby, 1998).

Parmi les racines et tubercules seuls la pomme de terre en climat tempéré, le manioc et la patate douce en zone tropicale connaissent un réel développement industriel pour la production d'amidon du fait de leurs propriétés physico-chimiques et fonctionnelles spécifiques (Sansavani et Verzoni, 1998). L'amidon d'igname (*Dioscorea spp*) n'a reçu que peu l'attention des chercheurs et industriels. Il occupe moins de 1 % dans la base de donnés sur les publications concernant les propriétés physico-chimiques des amidons en général (Satin, 1998).

En Afrique, quelques équipes de chercheurs se sont intéressées aux propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des amidons d'igname au Ghana (Rasper et Coursey, 1967; Rasper,1969 a, 1969 b, 1971), au Cameroun (Delpeuch *et al.*, 1978; Delpeuch et Favier, 1980; Trèche, 1989) et au Nigeria (Emiola et Delarosa,1981; Faboya et Asagbra, 1990; Farhat *et al.*, 1999). Tous ces travaux ont été réalisés à partir d'espèces en provenance de différents pays avec des méthodes d'analyse parfois très différentes et uniquement sur une ou quelques espèces et variétés présentes dans la zone de culture. L'étude comparative et l'analyse critique de ces différents travaux pour une utilisation industrielle sont difficiles à réaliser.

Peu d'informations sont disponibles à ce jour sur certaines propriétés physico-chimiques et moléculaires comme la viscosité intrinsèque et la répartition des masses moléculaires ainsi que la conformation des macromolécules d'amidons d'igname. Sont aussi absents de la littérature certaines propriétés fonctionnelles à savoir : la clarté des gels d'amidon d'igname, la viscosité des empois ou le comportement des macromolécules dispersées au cours de la cuisson, du stockage et de la conservation. En Côte d'Ivoire, 3^e producteur mondial d'igname, les cultivars traditionnels du complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata* ont été inventoriés, décrits et classifiés par Hamon et *al.* (1986) et Hamon et Touré (1990), mais aucune étude concernant les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons d'igname des genres et variétés cultivées dans ce pays n'a été entreprise à ce jour.

La première partie de ce travail va consister en une investigation des propriétés physico-chimiques, structurale et moléculaire d'une large gamme des amidons natifs provenant de 4 espèces et complexe d'espèces d'igname cultivées en Côte d'Ivoire. Afin d'apprécier leur variabilité intra ou interspécifique, de les classifier en fonction des propriétés précitées et envisager des perspectives d'applications industrielles.

L'amidon natif est constitué d'unités linéaires (amylose) et d'unités branchées (amylopectine). Les propriétés physico-chimiques fonctionnelles des amidons vont beaucoup dépendre du amylose/amylopectine, elle-même dépendant de l'origine botanique (Swinkels, 1985). Suivant l'origine botanique de l'amidon, il présente des propriétés fonctionnelles qui sont exploitées dans l'Industrie agroalimentaire. Ainsi, pendant longtemps, les amidons étaient principalement utilisés comme des épaississants et source de glucides. Actuellement ils sont utilisés comme des stabilisants, des texturants, et des émulsifiants en Industrie agroalimentaire (Luallen, 1985). Cependant il faut souligner que l'amidon natif, bien que beaucoup utilisé dans l'industrie agroalimentaire présente quelques limites qui sont : la rétrogradation de l'amylose, la cohésion de la texture, le changement de la viscosité sous l'effet du cisaillement et des températures élevées et l'instabilité du gel (De Cock, 1996). Pour corriger cet état de fait et répondre aux besoins technologiques spécifiques des industriels, les amidons vont être modifiés chimiquement, soit par réticulation soit par stabilisation, pour résister à certains stress technologiques. La réticulation crée des pontages entre molécules, renforçant la cohésion du grain d'amidon et accroît ainsi sa résistance : aux températures élevées (appertisation, stérilisation), aux cisaillements mécaniques (extrusion), aux pH acides ainsi que sa stabilité au cours des cycles de congélaion-décongélation. La stabilisation par substitution groupement chimique (oxydation, estérification, éthérification) évite la réassociation entre les molécules après cuisson. Elle limite donc les risques de synérèse et retarde ou évite la rétrogradation (Langley, 1995).

Ces performances techniques fiables des amidons modifiés ont cependant un point faible du fait qu'ils sont classés comme des additifs alimentaires. Ainsi leur taux d'incorporation dans les produits alimentaires est très limité et strictement réglementée par la législation (Wurzburg, 1995; Röper, 1997). Seulement 5 % des amidons réticulés et 2,5 % des amidons substitués sont autorisés dans les aliments (Langley, 1995). Aujourd'hui avec l'évolution des habitudes de consommation, la tendance est revenue aux amidons naturels répondant aux mêmes critères que ceux des amidons modifiés. Les amidons natifs

ont l'avantage par rapport aux amidons modifiés d'être classés comme ingrédients fonctionnels naturels, avec un taux d'incorporation illimité dans les formulations alimentaires et biologiquement conseillées. Pour cette raison les industries désireuses de développer de nouveaux produits à connotation « naturelle », sont à la recherche d'amidons natifs en remplacement des amidons modifiés, et donc capables de résister à certains traitements technologiques connus pour altérer fortement la structure des gels d'amidon.

L'igname, avec sa grande diversité biologique, apparaît aujourd'hui natif dont les caractéristiques source d'amidon comme une fonctionnelles insuffisamment exploitées pourraient trouver applications dans l'industrie des ingrédients alimentaires. Pour apporter notre contribution à cette nouvelle orientation de la recherche sur les ingrédients naturels, la deuxième partie de notre travail aura pour objectif: d'étudier la variation des propriétés fonctionnelles de 21 variétés d'amidons d'igname de Côte d'Ivoire, soumis à différents stress technologiques tels que l'autoclavage, la réfrigération et la congélation longue durée, le cisaillement mécanique et le pH acide. Cette étude, de la résistance des amidons natifs d'igname aux stress technologiques, va permettre d'évaluer leur aptitude à être utilisé comme ingrédients alimentaires naturels en comparaison avec des amidons de référence commerciale natifs ou modifiés.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

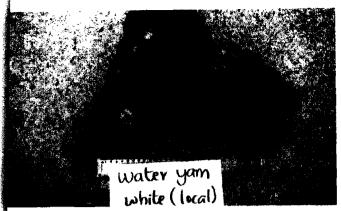
I. L'IGNAME

I.1 Botanique et taxonomie de l'igname

I.1.1 Présentation botanique

La grande majorité des espèces de *Dioscorea* est annuelle. Les tiges meurent chaque année; le tubercule est renouvelé tous les ans. Cependant quelques espèces sont pérennes. Dans ce cas, le système végétatif aérien est alors pérenne (exemple chez *D. minutiflora* Engl.) ou bien fugace ne persistant pas au-delà d'une saison (exemple chez *D. burkilliana* J. Miège). Les tubercules sont vivaces, pluriannuels et peuvent prendre des proportions considérables (Miège, 1950, 1958, 1968; Waitt, 1963; Coursey, 1967; Degras, 1986).

Les *Dioscorea* sont des plantes à tubercules. Le développement de rhizomes restant limité à quelques espèces «primitives » de *Dioscorea* (Coursey, 1967; Ayensu, 1972). La majorité des espèces, et en particulier celles cultivées, produisent à leur base soit un seul tubercule souterrain, soit un groupe de plus petits tubercules. D'une taille variant fréquemment chez les espèces cultivées entre 30 et 60 cm de longueur, le tubercule peut peser de 2 à 5 kg II se forme à partir de la base complexe de la tige ou «prétubercule » (Miège, 1952; Degras, 1986; Trouslot, 1985; Trouslot *et al.* 1993). La forme, les dimensions et la couleur de la chair des tubercules dépendent du génotype (figure 1). Plusieurs espèces et cultivars portent des tubercules aériens qui apparaissent au niveau d'un nœud toujours en liaison étroite avec les bourgeons axillaires à l'aisselle d'une feuille.



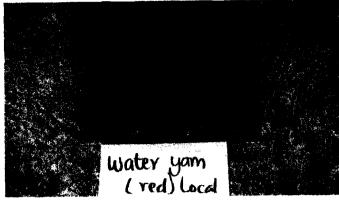


Figure 1: Tubercule d'igname ailée à chair blanche (a) et à chair rouge (b). (Source: Schuler, 2000)

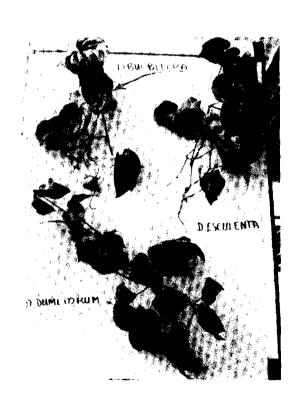


Figure 2: Aspect de l'appareil caulinaire et foliaire chez trois espèces d'igname: *D. bulbifera*; *D. dumetorum*; *D. esculenta*. (Source: Degras,1986)

Les Dioscorea sont des plantes à tiges volubiles qui s'enroulent d'une façon générale autour d'un tuteur. La tige principale et ses ramifications latérales forment un réseau dense pouvant atteindre facilement 30 à 125 m de long chez des ignames cultivées (Trouslot, 1982 et 1985). Les feuilles sont alternes ou opposées ou les deux sur la même plante; les basales sont réduites à l'état d'écailles. Les inflorescences sont des épis axillaires ou des grappes de séries d'épis, comportant des fleurs de petite taille (quelques mm) et fonctionnellement unisexuées (figure 2). Les ignames sont des plantes dioïques, la monœcie demeurant exceptionnelle. Quelques cultivars fleurissent très rarement. Le fruit est une capsule triloculaire à deux graines albuminées ailées par loge.

I.1.2 Problématique sur la classification des ignames

La classification des ignames pose un certain nombre de problèmes en grande partie liés au fait que les premières descriptions ont été réalisées de manière isolée et sur du matériel sorti de son milieu (Trèche, 1989). L'ordre des Dioscoréales comporte outre la famille des Dioscoréacées, les familles des Tricopodacées et des Stémonacées (Ayensu et Coursey, 1972, Coursey et Martin, 1972, Degras, 1986). En Afrique Occidentale et Centrale, les cinq espèces et/ou complexe d'espèces cultivées sont : D. alata L., complexe D. cayenensis Lamk.-D. rotundata Poir., D. esculenta (Lour.) Burk., D. dumetorum (Kunth) Pax., D. bulbifera L..

Depuis plus d'un demi-siècle, les chercheurs sont en désaccord sur la position à donner dans la systématique aux cultivars de *D. cayenensis* et de *D. rotundata*. Les chercheurs anglophones (Waitt,

1963 ; Coursey, 1967 ; Ayensu, 1970 ; Onwueme, 1978 ; Akoroda et Chheda, 1983 ; Ikediobi et Igboanusi, 1983 ; Onylagha et Lowe, 1985), les considèrent comme deux espèces différentes ; Tandis que les francophones et lusophones (Chevalier, 1936 ; Martin, 1973 ; Dumont, 1977, Martin et Rhodes, 1978 ; Miège, 1982, Trèche, 1989 ; Zoudjihekpon, 1993; Hamon *et al.*, 1997 ; Dumont et Vernier, 2000), estiment qu'il faut les regrouper en un complexe d'espèces *D. cayenensis.-.rotundata*. Nous utiliserons dans ce travail cette dernière dénomination.

1.2 Origine et répartition géographique.

Les précurseurs des ignames ont probablement fait partie des premiers angiospermes apparus à l'aire secondaire vers la fin du trias en Asie du sud-est; ils seraient donc contemporains des mammifères (Coursey, 1980). Bien que leur nombre chromosomique de base soit différent (Ayensu et Coursey, 1972; Baquar, 1980; Essad, 1984), la similitude des caractéristiques physiologiques des espèces originaires de l'ancien et du nouveau monde laisse supposer que les proto-Dioscorea se seraient étendus sur l'ensemble des zones tropicales au Jurassique et au Crétacé avant la dérive des continents (Coursey, 1980). Par la suite, l'isolement évolutif des centres de l'Asie, d'Afrique et d'Amérique a probablement été très important (Essad, 1984).

Depuis la monographie établie par Knuth en 1924, on admet que le genre regroupe plus de 600 espèces reparties en une cinquantaine de sections (Coursey, 1967; Degras *et al.*, 1977). La distribution géographique des espèces, très large (sur les cinq continents), n'est pas cependant uniforme. Les zones intertropicales et équatoriales sont les

plus riches. Généralement, on constate qu'une section donnée est endémique d'un continent. Les sections Stenophora (Amérique du Nord, Europe et Asie) Lasiophyton et Enanthiophyllum (Asie et Afrique) constituent des exceptions (Miège, 1952).

Le tableau I présente les zones d'origine et les zones de culture des principales espèces comestibles au monde. La plupart des auteurs (Coursey, 1967; Bouret, 1973; Léon, 1976; Onwueme, 1978; Ammirato, 1984; Degras, 1986), s'accordent pour reconnaître l'origine africaine du complexe *D. cayenensis.-D. rotundata*, *D. dumetorum*, *D. bulbifera*; l'origine Asiatique de *D. alata*, *D esculenta* et l'origine américaine de *D. trifida*. D'autres espèces ont été introduites et ont fait l'objet d'étude en Afrique de l'Ouest (figure 3). Le Nigeria et la Côte d'Ivoire viennent en tête pour le nombre de variétés disponibles (Fao, 1996).

I.3 Aspect agronomique

1.3.1 Culture des Ignames et ses contraintes

La culture des Ignames est parmi les plus anciennes pratiquées par l'homme. Il semblerait qu'elle soit apparue de façon indépendante en Asie, en Afrique et en Amérique (Chevallier,1946; Burkill, 1960; Coursey, 1967).

En Afrique de l'ouest, les Ignames cultivées demandent de 8 à 10 mois de culture avant la récolte. Leur multiplication au champ se fait par voie végétative, par fragments de tubercules entiers aériens ou souterrains. La plantation débute en mars - avril au début de la saison

Tableau I : Répartition géographique des principales espèces d'igname comestibles

Espèces	Zone d'origine	Zone de culture
Section Enantiophyllum		
D. alata L.	Asie du Sud-Est	Intertropicale humide
Complexe D. cayenensis Lamk./		
D. rotundata Poir.	Afrique de l'ouest	Afrique de l'ouest et Caraïbes
D. nummulana Lamk.	Indonésie, Océanie	Indonésie, Océanie et Micronésie
Complexe D.opposita Thurib./	Zone tempérée de Chine,	Zone tempérée de Chine,
D. japonica Thunb.	Corée Taïwan et Japon	Corée Taïwan et Japon
D. transversa Br.	Pacifique sud	Pacifique sud
Section Lasiophyton		
D. dumetorum (Knuth) Pax.	Afrique de l'ouest	Afrique de l'ouest
D. hispida Dennst.	Inde, Chine du sud,	Inde, Chine du sud,
	Nouvelle Guinée	Nouvelle Guinée
D. pentaphylla L.	Himalaya et Océanie	Himalaya et Océanie
Section Combilium		
D. esculenta (Lour.) Burk.	Asie du Sud-est	Zone Intertropicale humide
Section Opsophyton		
D. bulbifera L.	Asie du Sud-est et Afrique	Zone Intertropicale humide
Section Macrogynodium		
D. trifida L.	Guyane, bassin amazonien	Caraïbes

Sources: Coursey, 1967; Bouret, 1973; Onwueme, 1978; Amirato, 1984; Degras, 1986

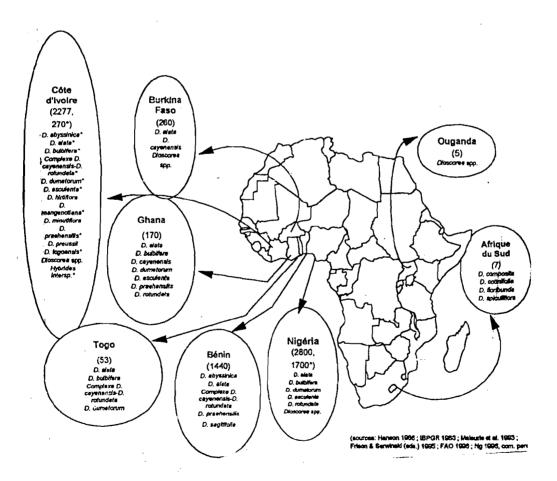


Figure 3 : Répartition de la collection d'igname en Afrique (espèces représentées et nombre total d'accessions au champ et in vitro*) (Malaurie et al., 1998)

des pluies. Les parties aériennes se dessèchent en novembre - décembre ce qui coïncide avec le début de la saison sèche. Les tubercules récoltés sont alors dormants. Une partie non négligeable de la récolte, jusqu'à 35 % (Ng, 1988) est conservée comme semence pour l'année suivante.

De nombreuses tentatives faites pour conserver les ignames en collections vivantes montrent que l'opération présente deux types de difficultés. D'une part, deux maladies ont un effet éliminatoire important pendant la période végétative, ce sont l'anthracnose due à *Colletotrichum gloeosporioides* pour *D. alata* (Baudin 1956, Winch *et al.* 1984, Ahoussou 1989) et la mosaïque pour les ignames du complexe *D. cayenensis-. rotundata*, pour *D. trifida* et dans une moindre mesure pour *D. alata* et *D. esculenta* (Thouvenel et Dumont, 1982; Degras 1986). D'autre part, pendant la période de conservation venant entre deux saisons de culture, les tubercules sont soumis aux nombreux risques de destruction que sont les insectes (Sauphanor et Ratnadass, 1985), les nématodes en particulier *Scutelloma bradys* (Degras et Kermarrec, 1976; Bridge, 1982), les pourritures (Baudin, 1956) et les rongeurs divers.

1.3.2 Tubérisation et accumulation de réserve amylacée

Il semble selon Trouslot (1985) que l'aptitude à la tubérisation chez les ignames dépend des corrélations liées à la croissance de l'axe principal et aux potentialités métaboliques de la plante. Les facteurs de l'environnement interviennent en modifiant ces corrélations et l'activité métabolique. Selon d'autres auteurs l'initiation de la tubérisation serait sous dépendance du photopériodisme et de l'humidité, et que le stimulus

de la tubérisation pourrait être de nature hormonale (Onwueme, 1982). Chez les plantes issues de multiplication par fragment de tubercule, le néo-tubercule naît de la région pré-vasculaire du pré-tubercule. Sa progression provoque une fissuration, un éclatement de la couche de cellules subérisées qui recouvre le prétubercule. L'initiation chez les plantes issues de la graine s'extériorise par un renflement localisé entre le départ de la racine principale et la base de la première feuille-écaille de l'axe principal. Le tubercule naîtrait par des cloisonnements prévasculaires dans la région hypocotylaire puis s'organiserait le méristème apical dont le fonctionnement assure la croissance en longueur de cet organe (Lawton et Lawton, 1969 ; Sharma, 1974 et 1975).

La cinétique de la croissance du tubercule semble en rapport avec la masse des assimilats transférés. La croissance et le développement du tubercule se fait en 4 phases, avec une forte accumulation de réserve de la 19^e à la 32^e semaine (phase 3) et un ralentissement puis arrêt de l'accumulation de réserves amylacées de la 32^e à la 36^e semaine (Fergusson, 1973). Les travaux de Dalouman (1994) montrent d'autres aspects du métabolisme des sucres solubles majeurs, et de l'amidon chez *D. alata*, au cours de la tubérisation *in vitro*.

Selon la structure anatomique du tubercule adulte proposée par Mathurin (1977) cité par Degras (1986), la région tubérisée périphérique du complexe nodal basal possède un parenchyme amylifère fondamental très vascularisé. Par ailleurs la masse tubérisée principale comporte un parenchyme fondamental à amidon et des éléments vasculaires, dont la taille s'accroît de la périphérie vers la région intermédiaire puis se réduit vers le centre tandis que la taille des cellules à amidon offre un accroissement centripète régulier (figure 4).

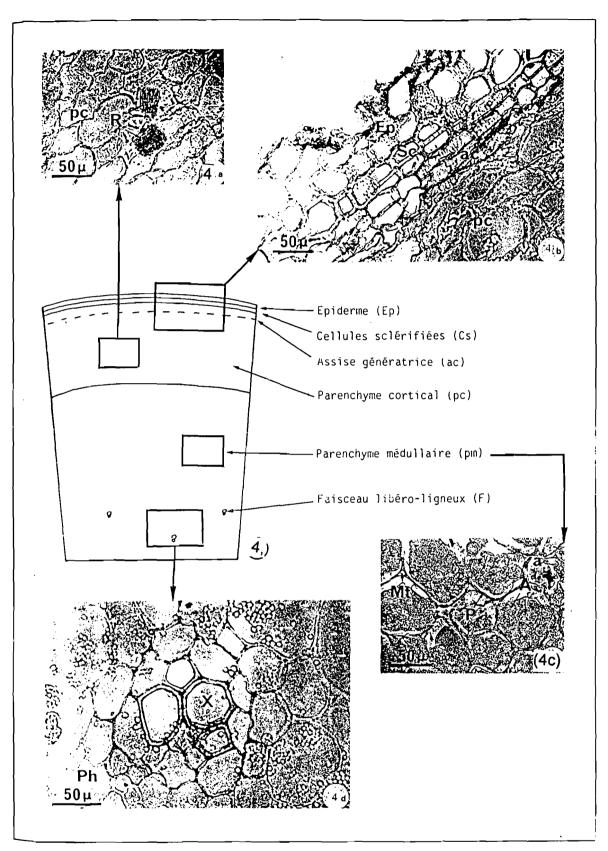


Figure 4: Représentation schématique de la section transversale du tubercule d'igname. (4c): observation du parenchyme médullaire (pm) constitué de cellules arrondies contenant 5 à 10 amyloplastes (A) bourrés de grains d'amidon (a) (d'après Sealy, 1982).

1.4 Importance économique

Les Ignames revêtent un intérêt économique considérable pour l'homme. En premier lieu, les tubercules d'ignames alimentaires sont la nourriture par excellence de millions de personnes vivant dans la zone intertropicale. En second lieu plusieurs espèces sauvages ont un intérêt pharmaceutique; elles ont été explorées et exploitées en tant que source de de sapogénines naturelles et notamment de diosgénine. En troisième lieu de nouveaux débouchés industriels notamment le marché de l'amidon reste une perspective d'avenir pour les ignames.

1.4.1 Alimentation humaine traditionnelle

L'igname représente en effet 12 % de l' alimentation de base des populations des régions intertropicales humides (Coursey et Martin, 1972). La zone de culture et de la « civilisation de l'igname » (Miège, 1954) ou « yam zone » (Coursey, 1967) qui s'étend de la Côte d'Ivoire jusqu'au Nigeria fournit plus de 91 % de la production mondiale d'igname ; soit respectivement 25,9 ; 3,2 ; 2.9 ; 1,8 ; 0,7 millions de tonnes pour le Nigeria, le Ghana, la Côte d'Ivoire, le Bénin et le Togo (Fao, 2000).

La consommation d'igname dans cette zone est voisine de 100 kg par an et par personne avec en ordre décroissant chez les Béninois, les Ivoiriens, les Ghanéens, les Togolais, les Nigérians et les Centre-Africains, des consommations voisines de 137; 123; 114; 98; 90; 84 kg/ha/an. Une grande diversité d'aliments à base d'igname existe en Afrique. En Côte d'Ivoire, après cuisson dans l'eau, le tubercule est

consommé en morceaux « n'gbo » ou écrasé « foufou » ou pilé « foutou ». Il peut aussi être consommé frit, braisé, en purée « allouboué » ou combiné à des plats sous forme de ragoût « akpessi » (Mosso et al., 1996). Dans certains pays, une partie de la production d'igname est destinée à la fabrication de cossettes pour la production de farines qui donnent après reconstitution des purées ou des pâtes comme le « konkondé » au Ghana l' « amala » au Bénin et le « télibo » au Nigeria (Attaie et al., 1998 ; Vernier et Dumont, 1998). Dans ces pays où le manioc (Manhiot esculenta Crantz) est quotidiennement associé à l'igname, la consommation totale de racines et tubercules est supérieure à 250 kg/habitant/an constituant la principale source amylacée des régimes alimentaires (Fao, 1999).

I.4.2 Transformation industrielle

Il s'agit essentiellement de transformation en farine et en flocons. Plusieurs auteurs ont décrit différentes formes de transformations et d'utilisation des ignames en farine. Kamenan et al., (1987), préconisent une transformation utilisant un séchage à l'étuve. Lape et Trèche, (1994) proposent un traitement de surcuisson (Heat Moitsure Traitment), alors que Onayemi et al., (1987) conseillent une précuisson des tubercules avant transformation en farine. Aux Philippines les cultivars de *D. alata* sont transformés en farine précuite (Afable, 1970). Au Japon les variétés de *D. opposita* sont commercialisées en farine depuis de longues années (Tanaka, 1977) ou sont associées à la farine de riz en pâtisserie. D'autres travaux ont montré que les farines de *D. alata* pouvaient être utilisées en supplémentation à la farine de blé pour la fabrication du pain (Ciacco et d'Appolonia, 1977 et 1978; El-Dash et al., 1978).

Les flocons par contre sont obtenus à partir de tubercules d'igname cuits à la vapeur, puis transformée en pâte séchée sur tambours (Abe, 1973). Seulement certaines variétés du complexe *D.cayenenis-roundata* seraient aptes à la transformation en flocon (Martin et Sadik, 1977). Les flocons sont reconstitués sous forme de purée dans les Caraïbes (Gooding,1972) et sous forme de foutou en Afrique (Onayemi et Potter, 1974 et Martin et Sadik, 1977). Avec la demande de plus en plus croissante de la population urbaine, des unités industrielles ont été implantées en côte d'ivoire et au Nigeria pour la fabrication de flocons d'igname (Degras, 1986). Mais pour des raisons commerciales ou d'approvisionnement ces unités tournent au ralentit.

I.4.3 Aspect médicinal et pharmaceutique

Plusieurs d'igname intérêt espèces sauvages ont un pharmaceutique; elles ont été explorées et exploitées en tant que source de sapogénines naturelles et notamment de diosgénine mis en évidence par Marker et al. (1947). Les sapogénines, en particulier la diosgénine, utilisées comme précurseur de la synthèse de la cortisone, des hormones sexuelles et des composés contraceptifs. Les principales espèces à forte teneur en sapogénine sont américaines avec D. composita Hemsl., D. spiculiflora Hemsl., D. floribunda Mart. Et Gal., D.mexicana Guillem., D. friedrichsthalii Knuth et D. villosa L., ou asiatiques avec D. prazerei Prain et Burk., D. deltoidea Wall., D. hispida Dennst., D. nipponica Makino, D. tokoro Makino et D. zingiberensis ou encore africaines avec D. sylvatica (Waitt, 1963; Staba, 1980; Martin, 1969;Ayensu, 1972;Degras, 1986;Coursey, 1967; Furmanowa et Guzewska, 1989).

1.5 Composition chimique

1.5.1 Protéines

La teneur en protéines varie chez les ignames de 1 à 13 % (Trèche et Guion, 1979; Kouassi, 1985; Degras, 1986). Cette variabilité a été aussi constatée chez certains cultivars de *D.alata* par Martin et Thompson (1971) qui ont relevé une variation significative de 7,11 à 9,98 %. Pour un extrait brut contenant 77,6 % d'azote total chez *D.cayenensis-rotundata*, on distingue 4 fractions protéiques, dont 5,1 % d'albumines, 40,4 % de globulines solubles, 5,0 % de globulines insolubles et d'autre types d'azote dialysable (Miège, 1978 et 1982). Les acides aminés libres dans la matière azotée totale représentent 1 % de la matière sèche (Splittstoesser, 1976). Par référence aux normes de la combinaison-type provisoire de la FAO /OMS, l'igname est nettement déficiente en tous les acides aminés essentiels avec la lysine comme facteur limitant, sauf les acides aminés aromatiques (Trèche 1989).

I.5.2 Lipides

Les teneurs en lipides des tubercules d'igname sont très faibles, environ 0,25 % de la matière sèche (Trèche et Guion, 1979). Bien que présent en faible quantité, la fraction lipidique possède des fonctions physiologiques importantes pour la plante. Selon Osagie et Opute (1981a et 1981b), les lipides des tubercules d'igname sont constitués de 8 à 32 % de phospholipides, de 20 à 40 % de glycolipides et de 43 à 61 % de lipides non-polaires, en particulier des triglycérides. D'autres travaux montrent une présence non négligeable de phytostérols avec une teneur variant de 8 mg à 24 mg pour 100 g de matière brute

respectivement chez *D. alata* et *D. dumetorum* (Osagie, 1977). La composition en acides gras se caractérise par un taux élevé d'insaturation, mais surtout par la présence de 2 à 3 % d'acide palmitoléique (Faboya, 1981).

1.5.3 Sels minéraux

Les teneurs en cendres des tubercules d'igname sont variables 2,4 à 3,7 % (Bouret, 1973, Trèche et Guion, 1979). La teneur en minéraux varie dans un rapport de 1 à 41 pour le calcium, de 1 à 30 pour le phosphore, de 1 à 45 pour le fer, de 1 à 8 pour le magnésium, de 1 à 18 pour le potassium, de 1 à 2,4 pour le zinc, de 1 à 8 pour le cuivre, de 1 à 230 pour le sodium et de 1 à 334 pour le manganèse (Trèche, 1989).

1.5.4 Glucides

Les glucides des tubercules d'igname sont essentiellement composés d'amidon à raison de 69 à 80 % du poids sec (Trèche et Guion, 1979; Muthnkumarasny et panneerselvan, 2000), mais aussi de saccharose, de glucose, fructose et de maltose (Ketiku et Oyenuga, 1970), d'arabinose, de galactose, de rhamnose, de xylose (Bourret, 1973; Hanh et Rasper, 1974) et d'acide uronique (Sefa-Dedeh et Rasper, 1977).

1.5.5 Propriétés des amidons d'igname

Les propriétés physico-chimiques des amidons d'igname, telles que la composition chimique, la taille et la forme des grains, le type cristallin, la température et l'enthalpie de gélatinisation ont fait l'objet d'étude par Rasper et Coursey, 1967; Rasper, 1971; Delpeuch *et al.*, 1978; Emiola et Delarosa, 1981; Faboya and Asagbra, 1990; Valetudie *et al.*, 1995; Gebre-Mariam et Schmidt, 1998; Farhat *et al.*, 1999. La teneur en amylose varie selon les espèces étudiées de : 21 à 34 % pour *D. alata*, 19 à 30 % pour le complexe *D.cayenensis-rotundata*, 13,5 à 14,2 % pour *D. esculenta* et 9,7 à 25 % pour *D. dumetorum*. Pour la plupart des variétés de *D. alata* et de *D.cayenensis-rotundata*, les granules sont ovoïdes de diamètre variant de 21 à 45 μm. Pour *D. esculenta* et *D. dumetorum*, le granule est polygonal de dimension moyenne de 1 à 10 μm. La température de gélatinisation est comprise entre 66 et 85 °C pour tous les amidons d'igname alors que l'enthalpie de gélatinisation est de 18,6 J/g pour *D. dumetorum* et 20,9 J/g pour *D. alata*. La plupart des amidons d'igname sont de type B sauf *D. dumetorum* qui a une structure cristalline de type A.

Le gonflement et la solubilité des gels d'amidon d'igname, leur clarté ainsi que leur propriété rhéologique ont été étudiés par Rasper, 1969 b ; Emiola et Delarosa, 1981 ; Rodriguez-Sosa and Parsi-Ros, 1982; Delpeuch et Favier, 1980 ; Moorthy et Nair, 1989 ; Moorthy, 1999; Gebre-Mariam et Schmidt, 1998 ; Farhat *et al.*, 1999. Les amidons de *D. cayenensis-rotundata* et de *D. alata* ont une viscosité, un index de gonflement et une solubilité élevés. De plus parmi les ignames ils présentent les gels de meilleure clarté (environ 57 % de transmittance).

I.6 Conclusion

Malgré les quelques travaux ci-dessus mentionnés, l'amidon d'igname reste encore mal connu. Or l'industrie de l'amidon exige une connaissance exhaustive des propriétés physico-chimiques et

fonctionnelles des amidons afin de leur apporter une valeur ajoutée. Avec la nouvelle tendance de consommation qui privilégie le naturel, de nouveaux débouchés s'offrent à l'industrie alimentaire qui est à la recherche d'amidon natif comme ingrédients en remplacement des amidons modifiés usuellement utilisés comme additifs alimentaires.

Le second chapitre va être consacré à l'amidon, sa structure, ses propriétés physico-chimiques et fonctionnelles, les différents types de modifications et leurs applications.

II. L'AMIDON

II.1 Origine et biogenèse

II.1.1 Source

Polymère d'origine naturelle, l'amidon est la principale substance glucidique de réserve synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. C'est le polysaccharide le plus abondant dans les produits alimentaires (Gallant *et* al., 1992 ; De Cock, 1996). Il représente environ 60 à 90 % de la matière sèche des tubercules, 30 - 80 % de celle des céréales et environ 25- 50 % de la fraction pondérale chez de nombreuses légumineuses, graines et fruits (Buléon, *et al.*, 1990 ; Duprat, 1980) (Tableau II)

II.1.2 Biogenèse

La synthèse de l'amidon au niveau des organes de réserve est un processus lent (plusieurs semaines) à la différence de celle réalisée par les chloroplastes (Guignard, 1996). La source de carbone est le saccharose provenant des feuilles. Grâce aux interconversions entre oses (figure 5), il se forme du glucose 6-Phosphate, lequel franchit la membrane plastidiale interne par un translocateur de phosphate. Au niveau de l'amyloplaste le Glucose 6-Phosphate donne du glucose 1-Phosphate, lequel est transformé en ADP-glucose par une ADP-glucose pyrophosphorylase. La polymérisation de l'ADPG par une amidon-synthase associée à la parois interne de l'amyloplaste conduit à l'amylose et à l'amylopectine selon la réaction suivante :

ADP-Glucose + [Glucose]_n \longrightarrow ADP + [Glucose]_{n+1}

Tableau II: Répartition de l'amidon chez les végétaux.

0	rigines botaniques	Amidon (% MS)	
Céréales			
	Avoine vêtue	41,5 - 43,3	
	Avoine nue	63,8 - 67,0	
	Blé	67,2 - 68,4	
	Maïs normal	71,0 - 74,0	
	Mil	68,0 - 69,6	
	Orge vêtue	54,8 - 59,3	
	Orge nue	69,4 - 68,2	
	Riz	74,6 - 88,0	
	Seigle	60,3	
Tubercules			
	Igname	68,5 - 82,8	
	Manioc	85,0 - 86,6	
	Patate douce	69,2 - 72,0	
	Pomme de terre	65,0- 85,0	
Légumineuses			
	Arachide	0,9 - 6,7	
	Fêve – féverole	30,0 - 43,0	
	Haricot	30,0 - 35,0	
	Lentille	55,0 - 68,0	
	Pois lisse	43,0 - 48,0	
	Pois ridés	32,0 - 37,0	
Fruits			
	Banane plantain	72,3 - 74,2	
	Banane	70,8 - 77,5	
	Châtaigne	55,0 - 60,0	
	Source: Duprat et al., (1980)		

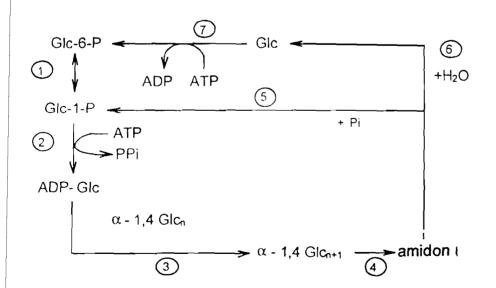


Figure 5 : Schéma général de biosynthèse de l'amidon : 1, phosphoglucomutase ; 2, ADP-glucose pyrophosphorylase ; 3, polymérisation et amidon ; 4, enzyme de branchement ; 5, amidon phosphorylase ; 6, amylase, enzyme de debranchement, maltases ; 7, hexokinase (Buléon et al., 1998 b).

A partir du hile, qui joue le rôle d'amorce, amylose et amylopectine sont polymérisés simultanément.

La ramification de l'amylopectine résulte de l'action d'une transglycosylase spécifique, appelée encore enzyme de ramification ou enzyme Q (1,4- α -glucane : 1,4- α -glucane- α -glucanosyl transférase). La réaction consiste à transférer des segments de 8 à 17 monomères de glucose provenant d'une chaîne non encore ramifiée constituée ellemême d'au moins 40 monomères sur l'extrémité non réductrice d'une autre chaîne de façon qu'il se forme des branchements de type α (1,6). Cette réaction se produit préférentiellement sur les chaînes externes de l'amylopectine ; elle est facilitée par la disposition en double hélice des chaînes ou segments « accepteurs » et « donneurs » (figure 6).

II.2 Structure chimique

L'amidon est essentiellement composé (98 à 99 %) de D-glucose dans sa conformation chaise la plus stable (4C_1) où les groupements hydroxyles en C_2 , C_3 , C_4 et C_6 occupent une position équatoriale. 95 à 96% des monomères de D-glucose sont liés par des liaisons de type α -(1,4), et dans une moindre mesure, 4 à 5 % des liaisons sont de type α -(1,6). Chaque molécule possède en son extrémité C_1 une fonction pseudo-aldéhydique réductrice.

Schoch (1945) a montré que l'amidon est essentiellement un mélange de deux polymères de structure différente : l'amylose, qui est une molécule principalement linéaire, et l'amylopectine, qui est une

molécule branchée. Dans certaines espèces botaniques, un matériel de structure intermédiaire est présent (Banks et Greenwood, 1975).

II.2.1 Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué d'unités D-glucosyls liées par des liaisons de type α -(1,4) (figure 7). Une faible quantité de liaisons de type α -(1,6) est présente (Takeda et al., 1992). La présence de ces branchements se traduit par des caractéristiques macromoléculaires (M_p et R_g) plus élevées pour les amyloses branchés que pour les amyloses linéaires. Toutefois, la présence de ces branchements n'altère pas de manière significative le comportement en solution des chaînes d'amylose branchées qui demeure identique à celui des chaînes linéaires (Roger et al.,1996).

La teneur en amylose des amidons de diverse origine botanique est comprise entre 17 et 35 %, bien que de grandes variations puissent exister au sein d'une même espèce. Sa masse moléculaire moyenne de l'ordre de 2 x 10⁵ à 2 x 10⁶ dépend de son origine botanique, du génotype et du type de fractionnement (Takeda *et al.*, 1984; Hizukuri et Takagi, 1984; Banks et Greenwood, 1975). La polydispersité varie généralement de 1,3 à 2,1 et peut parfois atteindre des valeurs élevées (5 à 10) en fonction de l'origine botanique et des conditions d'extraction.

Du fait de son caractère essentiellement linéaire et de la présence quasi-exclusive de liaisons de type α -(1,4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acide gras, chaînes carbonées). Cette complexation est fondée sur une conformation hélicoïdale (6 unités glucosyls/ tour), dans laquelle tous les groupements

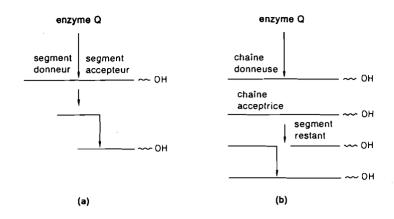


Figure 6 : Formation des chaînes latérales dans l'amylopectine.
(a) intra-transfert ; (b) inter-transfert (Richter, 1993).

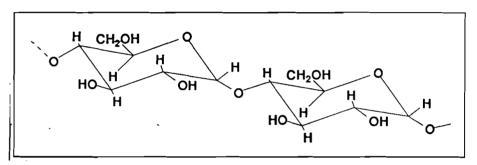


Figure 7: Structure chimique de l'amylose

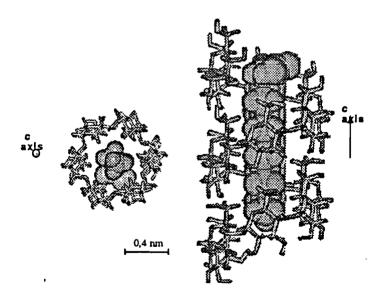


Figure 8: Modèle d'inclusion de la chaîne aliphatique (C₁₂) d'un acide gras dans la cavité hydrophobe d'une simple hélice d'amylose type Vh, caractéristique des complexes amylose lipides (d'après Buléon *et al.*, 1998a).

hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur (figure 8). Il en résulte la formation d'une cavité hydrophobe (de diamètre de l'ordre de 0,45 nm) pouvant être occupée par de nombreux composés tels que l'iode moléculaire, certains alcools, les lipides et les agents tensioactifs (Godet et al., 1993; Buléon et al., 1998 a).

II.2.2 Amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (65 à 80 %). Il s'agit d'une molécule ramifiée, où les unités D-glucosyls sont principalement reliées par des liaisons de type α -(1,4) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1,6). Ces dernières sont à l'origine des rarnifications et représentent environ 5 à 6 % du nombre total de liaisons.

Plusieurs modèles de structure ont été proposés dans la littérature, mais celui proposé par Kainuma et French, (1972) modifié par Robin *et al.*, 1974, semble être le plus homogène (figure 9). Ce modèle montre une organisation arborescente avec une population de chaînes courtes (degré de polymérisation, de 15 à 20) regroupées en grappe qui sont reliées entre elles par des chaînes plus longues (DP 45 à 55) formant le squelette.

L'amylopectine est caractérisé par des masses molaires moyennes allant de 6.5×10^7 à 5×10^8 g/mol qui dépendent de l'origine botanique et des conditions physiologiques lors de la synthèse. A cause de la présence de liaison de type α -(1,6), sur les chaînes et la prépondérance

des chaînes de degré de polymérisation faibles, l'amylopectine possède une faible capacité de liaison à l'iode et une viscosité intrinsèque faible.

II.2.3 Matériel intermédiaire

L'existence d'un matériel intermédiaire ayant des propriétés intermédiaires entre celles des amylose et celles des amylopectines a été mise en évidence par plusieurs auteurs (Banks et Greenwood, 1975; Colonna et Mercier, 1984; Takeda *et al.*,1990; Gérard, 2000). Les teneurs observées varient de 5 à 7 % et sont fonction de l'origine botanique et du taux d'amylose. Il est plus abondant dans les amidons riches en amylose.

1.3 Structure cristalline

I.3.1 Organisation granulaire de l'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme d'entités granulaires semi-cristallin, dont la taille (1 à 100 μm), la forme (sphérique, lenticulaire, ellipsoïdale, polyédrique...), la position du hile (centrale ou ex-centrée) sont contrôlées génétiquement et donc fonction de leur origine botanique.

Au niveau macromoléculaire, les grains d'amidon présentent une cohésion radiale covalente correspondant à l'axe longitudinal des macromolécules d'amidon et une cohésion tangentielle acquise à la suite de l'établissement local de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ces derniers contribuent à la formation des zones cristallines du grain, consécutivement à l'agrégation d'un grand nombre de chaînes. Elles

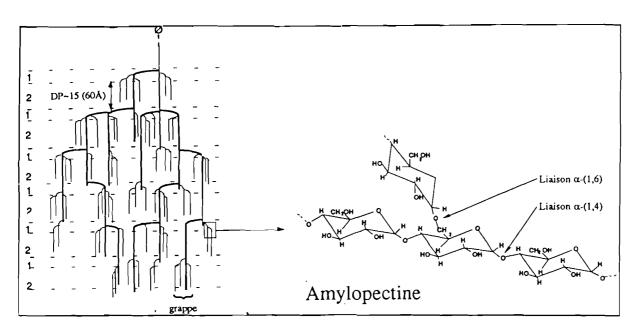


Figure 9 : Structure chimique de l'amylopectine

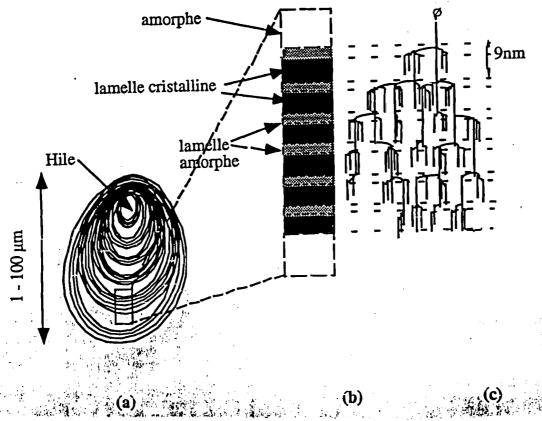


Figure 10 : Différents niveaux d'organisation dans un grain d'amidon.

- a) schématisation du grain entier
- b) couches semi-cristallines constitués d'un empilement de lamelles amorphes et cristallines
- c) correspondance entre le modèle biochimique et les lamelles cristallines et amorphes

sont séparées les unes des autres par des régions désordonnées ou zones amorphes (figure 10) (Donald *et al.*, 1997). Il est reconnu que l'amylopectine constitue la charpente des zones cristallines de l'amidon (Imberty et Perez, 1988).

II.3.2 Organisation semi-cristalline de l'amidon.

L'amylose et l'amylopectine sont associés dans des entités semicristallines. Trois fractions structurales de l'amidon ont été identifiées (Parsi et al., 1999): une amorphe, une cristalline et une troisième située à la périphérie des zones cristallines qui pourrait être partiellement et réversiblement désorganisée au cours du séchage.

Les cristallites diffractent les rayons X en donnant deux principaux types de diagrammes en fonction de l'origine botanique :

-type «A », caractéristique des amidons de céréales et dont le spectre de diffraction des rayons X présente des pics caractéristiques pour des valeurs d'angle de diffraction $2\theta = 9.9^\circ$; 12° ; 15° ; 17° ; 18.1° et 23.3° (figure 11).

-type « B » (angle de diffraction $2\theta = 5.6^{\circ}$; 15° ; 17° ; 22° et 24°), caractéristique des amidons de tubercules et des céréales riches en amylose (> 40 %) ainsi que les amidons rétrogradés (figure 11).

Imberty *et al.* (1988) ont proposé une conformation tridimensionnelle des amyloses de type A et B. Dans ce modèle, les deux types polymorphiques présentent quelques différences au niveau de l'empilement des doubles hélices et de la quantité d'eau présente dans la maille cristalline. Les chaînes dans le type A cristallisent suivant une maille monoclinique (a = 2,124 nm, b = 1,172 nm, c = 1,069 nm, $\gamma =$

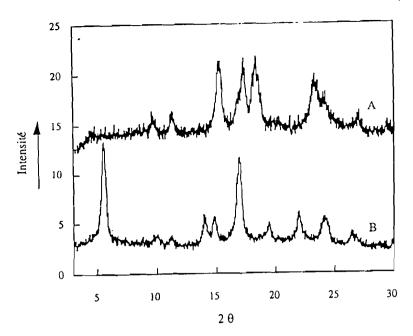


Figure 11 : Diagrammes de diffraction des rayons X de types A et B

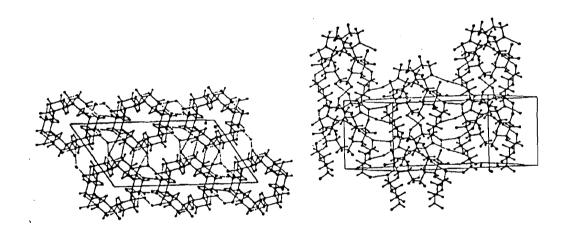


Figure 12 : Structure tridimensionnelle de l'amylose de type A : empilement des doubles hélices (Imberty et al., 1988). Les molécules d'eau sont indiquées en cercles pleins et les liaisons hydrogènes par des traits pointillés.

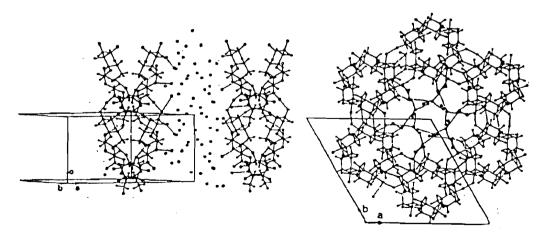


Figure 13 : Structure tridimensionnelle de l'amylose de type B : empilement des doubles hélices et présence d'une cavité pouvant accueillir 36 molécules d'eau (Imberty et al., 1988). Les molécules d'eau sont indiquées en cercles pleins et les liaisons hydrogènes par des traits pointillés.

123°) (figure 12). Les amyloses de type B, moins compactes et peu hydratés, présentent une maille hexagonale (a = b = 1,85 nm, c = 1,04 nm) (figure 13).

Dans les amidons de légumineuses, existent des structures de type « C » intermédiaires qui correspondent soit à un mélange de cristallites de type « A » et « B » au sein de la même structure granulaire, soit à un mélange de grains de type « A » et « B » (Colonna et al., 1981; French, 1984). Dans le cas de complexation de l'amylose avec l'iode, les alcools, le phénol, le thymol, le cyclohexane et les lipides monoacylés, les complexes formés vont donner des diagrammes de diffraction de type « V » (Sarko et Zugenmaier, 1980; Godet et al., 1993). Cette forme cristalline existe à l'état hydraté (V_h) ou anhydre (V_a) (figure 14). Les caractéristiques des mailles cristallines Vh et Va sont orthorhombiques:

Type
$$V_h$$
 a = 1,370 b = 2,370 c = 0,805 γ = 90°
Type V_a a = 1,297 b = 2,246 c = 0,791 γ = 90°

II.3.3 Cristallinité de l'amidon

Le degré de cristallinité de l'amidon peut être déterminé à l'aide de différentes méthodes telles que : la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, la spectroscopie infrarouge, l'analyse enthalpique différentielle, l'hydrolyse acide et enzymatique (French, 1984; Blanshard, 1987), avec des résultats différents en fonction des techniques utilisées (Tableau III).

L'interprétation des diffractogrammes X demeure délicate en raison de la faible taille des cristallites, de leurs imperfections et de leurs

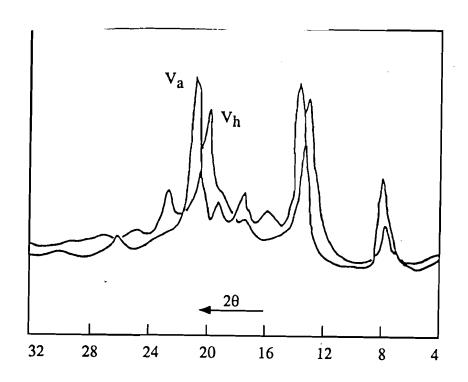


Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X des complexes $V_h \, et \, V_a$

Tableau III : Degré de cristallinité de différents amidons déterminés par hydrolyse acide, diffraction des rayons X et RMN du solide.

Amidons		Hydrolyse acide Diffraction des RMN rayons X		
Type A				
• •	Maïs normal	18,1 - 27,0	38 – 43	42 – 43
	Maïs cireux	19,7 – 28	38 – 48	48 – 53
	Maïs riche en amylose.	18,1	25	38
	Blé	20,0-27,4	36 – 39	39
	Riz	-	38 – 39	49
Туре В				
	Pomme de terre	18,1 – 24	25 – 40	40 – 50
	Manioc	24,0	24	44
	Source : Robin et al., 1	974 ; Gidley et Boc	iek, 1985 ; Cooke	et Gidley, 199

orientations multiples au sein du grain. La présence de l'eau joue un rôle l'expression de la cristallinité. Les raies du important dans diffractogramme s'affinent et le bruit de fond diminue en fonction de la teneur en eau. Les amidons de type B sont plus sensibles à ce changement de la teneur en eau. Chez ces amidons, les spectres évoluent pour les teneurs comprises entre 10 et 40 % (matière humide), alors que chez les amidons de type A, ils évoluent entre 9 et 15 % (m.h). Ces observations sont interprétées comme le résultat d'une mobilité de la phase amorphe qui permettrait le réalignement des cristallites par une diminution des contraintes sur la phase cristalline (Buléon et al., 1998a).

II.4 Comportement hydrothermique de l'amidon

Le grain d'amidon est une structure hydrophile, hétérogène chimiquement (amylose / amylopectine) et physiquement (amorphe / cristallin), ce qui lui confère un comportement différent des polymères thermoplastiques. En présence d'excès d'eau soumis à une température croissante, le grain d'amidon passe successivement par trois états : le grain gonflé (sorption), le grain gélatinisé (empesage) et le grain solubilisé (dispersion) (figure 15). Les deux dernières transformations sont des phénomènes irréversibles à l'inverse de la sorption. Au cours du refroidissement, les molécules se réorganisent : il s'agit du phénomène de rétrogradation. Ces différents phénomènes sont à la base des propriétés fonctionnelles où l'amidon participe à la texturation. Il s'agit notamment des propriétés épaississantes, gélifiante et stabilisante.

II.4.1 Transitions de phase des polymères semi-cristallins

Quand ils sont soumis à un chauffage, les polymères semicristallins présentent deux transitions, à des températures caractéristiques. La première transition, appelée transition vitreuse (T_g) concerne les changements de phase amorphe, où la température T_g caractérise le passage d'un solide rigide à un solide présentant des caractéristiques de souplesse. La deuxième transition, la transition de fusion (T_f) , est caractérisée par la fusion de la phase cristalline (figure 16)

Dans le cas de T_g la théorie de Couchman et Karasz (1978) permet de prévoir l'action de l'incorporation d'un diluant au mélange sur la T_g . En dessous de la température T_g , les déplacements macromoléculaires sont théoriquement inexistants, à cause d'une agitation thermique insuffisante. Au-dessus de la température T_g , les déplacements sont induits par la mobilité de la chaîne principale du polymère ; le matériel présente alors un état caoutchoutique. La transition vitreuse est un état instable qui permet des recristallisations sur l'intervalle de température T_rT_g ; Elle engendre de même une variation d'enthalpie qui va être détectée par analyse d'enthalpie différentielle (AED).

La température de fusion (T_f) correspond à la transition solide-liquide. A cette température la structure cristalline est désorganisée. La température T_f augmente quand la chaleur de fusion devient plus importante, c'est à dire, quand les forces intermoléculaires deviennent plus intenses, tandis que la présence d'eau diminue la T_f . Quand la température est supérieure à la T_f , la mobilité des macromolécules est maximale. La diminution de la taille des domaines cristallins influe sur la T_f en diminuant la valeur de la chaleur

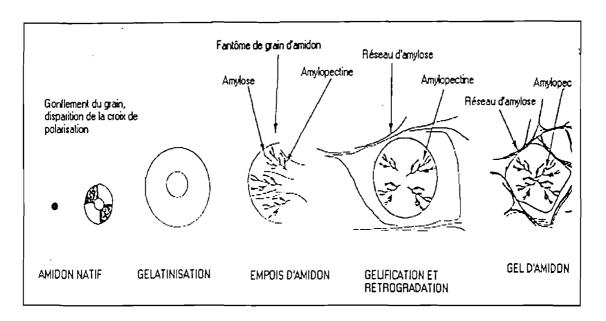


Figure 15 : Influence d'un traitement hydrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon.

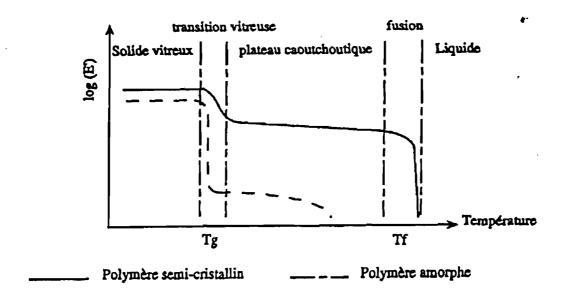


Figure 16 : Comportement viscoélastique d'un matériau amorphe ou semi-cristallin en fonction de la température.

de fusion. L'expression de Flory (1978) permet de calculer la température de fusion T_f d'un polymère en absence de plastifiant.

II.4.2 Transitions thermiques de l'amidon

Pour les dérivés cellulosiques comme pour l'amidon, températures T_g et T_f sont inférieures à la température de dégradation thermique (Colonna et Buléon, 1994). Pour l'amidon, le changement d'état s'apparente en présence d'un excès de solvant à celui de la fusion des thermoplastiques et non à une mise en solution par solubilisation. Les températures T_g et T_f sont affectées par la présence d'eau ou d'autres molécules hydrophobes. La température T_g de l'amidon anhydre ne peut être directement mesurée; elle est très élevée en fonction de nombreuses interactions hydrogène-polymère-polymère. L'eau joue un rôle plastifiant de la phase amorphe de l'amidon. L'effet plastifiant de l'eau, provoque un abaissement de la température T_g et affecte indirectement la T_f des polymères semi-cristallins (figure 17). Un tel phénomène est proportionnel à la teneur en plastifiant et son amplitude dépend de la compatibilité du plastifiant avec le polymère (Bizot et al., 1997). Le taux de cristallinité de l'amidon a aussi une influence sur la T_g ; moins la phase amorphe est interrompue des domaines cristallins, moins la T_g est élevée (Zeleznak et Hoseney, 1987).

La variation de la température de T_f et T_g est fonction de l'origine botanique des amidons mais aussi de la technique utilisée. Les cristaux de type A fondent à des températures plus élevées (110 °C pour une fraction volumique de 0,6) par rapport à ceux du type B (85 °C dans les mêmes conditions) (Colonna et Buléon, 1994).

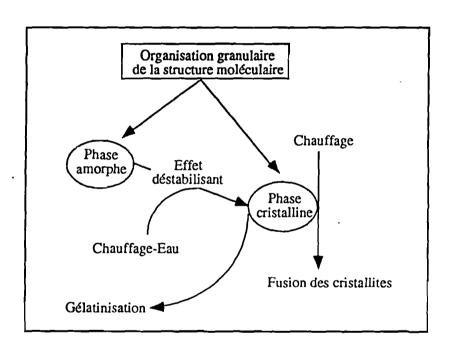


Figure 17 : Transitions de phase dans l'amidon. Schématisation des relations entre les phases amorphe et cristalline en présence ou en absence d'eau (Biliaderis et al., 1980)

II.4.3 Gélatinisation de l'amidon

En présence d'excès d'eau et à des températures supérieures à 60 °C les grains d'amidon subissent un processus complexe, aboutissant à la solubilisation de l'amidon (Zobel *et al.*, 1988 ; Donavan, 1979), qui comprend :

- -un gonflement irréversible des grains,
- -une modification de l'organisation moléculaire visualisée par la perte de la biréfringence et la disparition du diagramme de diffraction des rayons X.

Cette transition d'un état organisé (solide-cristal) vers un état désorganisé (liquide-amidon solubilisé) peut être suivie au microscope polarisant par la perte de la biréfringence en fonction de la température. En analyse d'enthalpie différentielle (AED), cette transition se traduit par un endotherme symétrique dont les caractéristiques qui sont la température initiale de gélatinisation (To) et la largeur de l'endotherme (ΔH) dépendent du rapport amidon/eau, de l'hétérogénéité des grains et de la cinétique de chauffage. Chaque grain gélatinise sur une zone de température de 0,5 à 1,5 °C (Gouth et Pybus, 1971), tandis qu'un amidon, dont la population des grains est hétérogène, présente une gélatinisation qui s'étend sur 10 à 15 °C.

L'amidon gélatinisé forme un empois et se présente comme une dispersion de grains gonflés enrichis en amylopectine dans une phase amorphe d'amylose solubilisé, où est localisé l'essentiel de l'eau. L'empois obtenu est formé de fantôme de grains et de macromolécules en solution. Le gonflement et la solubilisation de l'amylose vont modifier la consistance du milieu. Le comportement lors de cette transition et les

températures de transition dépendent de l'origine botanique et du type cristallin de l'amidon natif. Ainsi l'amidon de type A, à cause de la présence de lipides complexable, est caractérisé par une étape de gonflement limité à la température de gélatinisation, suivi à 90 °C d'un second gonflement accompagné d'une solubilisation très marquée du contenu granulaire (Doublier, 1981) et d'une augmentation des caractéristiques macromoléculaires (Roger et Colonna, 1996). Dans le cas du type polymorphique B, les phénomènes de gonflement et de solubilisation des macromolécules sont concomitants.

II.4.4 Rétrogradation et gélification de l'amidon

Les empois d'amidon, obtenus à la suite d'un traitement thermique de l'ordre de 100 °C en présence d'excès d'eau, sont instables à la température ambiante. Au cours du refroidissement les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation. Lorsque la concentration en polymère est suffisante (1,5 % d'amylose et 10 % d'amylopectine), il y a formation d'un gel blanc opaque (Miles et al., 1985; Ring et al., 1987). Cependant ces deux types de molécules sont incompatibles en solution et se séparent spontanément à des températures inférieures à 90 °C. Les gels d'amidon sont alors formés d'une matrice d'amylose emprisonnant des gouttelettes d'amylopectine (figure 18). Chacune de ces phases étant constituée à 70 % du même polymère. La nature des phases dispersées et dispersantes dépend du rapport amylose/amylopectine initial (Leloup, 1989).

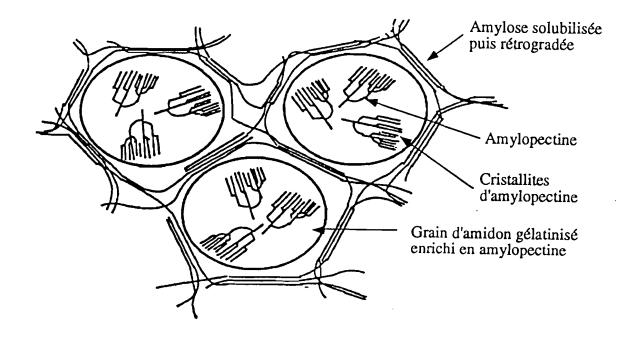


Figure 18 : Schéma d'organisation d'un gel d'amidon normal. L'amylose solubilisée au cours de la lixiviation se réorganise en une matrice continue englobant les grains d'amidon résiduels enrichis en amylopectine (Miles *et al.*, 1985)

II.5. Comportement hydrodynamique de l'amidon en solution

Les propriétés des biopolymères dépendent de leurs caractéristiques macromoléculaires. Dans cette partie, les principales caractéristiques des macromolécules de l'amidon en solution sont décrites : masse moléculaire, distribution en masse moléculaire et rayon de giration, ainsi que différents paramètres apportant des informations quant à la conformation de l'amylose et de l'amylopectine en solution.

II.5.1 Caractéristiques macromoléculaires d'un polymère en solution

II.5.1.1 Masse moléculaire

Pour un polymère uniforme en masse moléculaire, la masse moléculaire d'une macromolécule, M, est égale au produit de la masse de son motif unité M_o par son degré de polymérisation, n, telle que :

$$M = nM_o$$
 [1]

Pour un polymère composé de molécules différentes en masse moléculaire, l'hétérogénéité est décrite au moyen des fonctions de distribution en masse moléculaire qui selon Peebles, (1971) reposent souvent sur des hypothèses relatives aux mécanismes réactionnels mis en jeu et sur les considérations cinétiques des réactions de polymérisation et des indices de polydispersité.

II.5.1.1.1 Masses moléculaires moyennes

A partir des fonctions de distribution en poids, $f_p(M)$, et en nombre $f_n(M)$, différents moments peuvent être exprimés. Les moments, en utilisant la fonction $f_p(M)$, s'expriment généralement de la façon suivante :

$$M_k = \int f_p(M) M^k dM / \int f_p(M) M^{k-1} dM$$
 [2]

Où k = 0, 1, 2 correspond aux moments moyens en nombre, en poids et en z, noté M_n , M_p et M_z , respectivement. Pour ces différentes valeurs de k, les expressions des différents moments sont les suivantes :

$$M_{k=0} = M_n = 1 / \int [f_p(M) / M] dM$$
 [3]

$$M_{k=1} = M_p = /f_p(M)MdM$$
 [4]

$$M_{k=2} = M_z = /f_p(M)M^2dM / M_p$$
 [5]

Pour une distribution donnée, la valeur de M_n sera influencée par les molécules les plus abondantes, alors que les valeurs de M_p et celle de M_z seront influencées par la présence de molécule de fortes masses. Les masses moyennes ainsi obtenues sont croissantes :

$$M_n < M_p < M_z$$
 [6]

Sur une fonction de distribution quelconque, la position de ces différentes masses moléculaires moyennes est illustrée sur la figure 19.

II.5.1.1.2 Polydispersité

Pour un produit monodisperse, c'est à dire uniforme, les masses moléculaires moyennes M_n, M_p, M_z sont égales, ce qui n'est pas le cas des produits polydisperses. Quand la polydispersité augmente, la différence entre les masses moléculaires moyennes va s'accroître. Cette différence est caractérisée par un indice de polydispersité P:

$$P = M_p / M_n$$
 [7]

II.5.1.2 Conformation d'un polymère en solution

Initié principalement par Flory, (1953), la description statistique des conformations des polymères en solution s'est par la suite développée. La conformation du polymère en solution est l'arrangement spatial des chaînes du polymère considéré en solution. Elle dépend de la qualité du solvant et de la structure du polymère.

II .5.1.2.1 Rayons d'un polymère en solution

Pour une chaîne de n maillons limités par les points r_j (avec j = 0, 1, 2,...,n)(figure 20), la dimension moyenne en solution est caractérisée par la moyenne du carré de la distance entre extrémités de la chaîne, r^2 :

$$r^2 = \langle r^2 \rangle = \langle (r_0 - r_n)^2 \rangle$$
 [8]

Où r_n et r_o sont des vecteurs d'affixes aux points n et 0. Néanmoins, des rayons directement mesurables expérimentalement sont plus utilisés

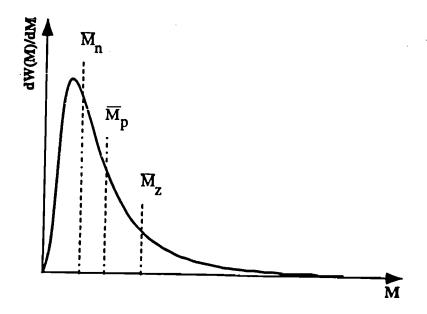


Figure 19 : Exemple de fonction de distribution en masse moléculaire différentielle avec les différentes masses molaires moyennes.

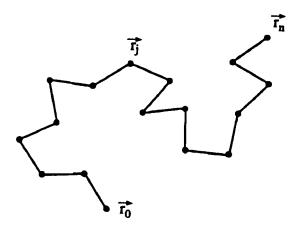


Figure 20 : Chaîne quelconque de n maillons (ici n = 16)

(Des Cloizeaux et Janninck, 1987). Ainsi le rayon de giration, R_G, est la racine carrée de la moyenne du carré des distances des segments de la macromolécule par rapport à son centre de gravité, pour une chaîne de n maillons :

$$R^{2}_{G} = 1/2(n+1)^{2} \times \sum_{ij} (r_{i} - r_{j})^{2}$$
 [9]

 \rightarrow \rightarrow

Où r_i et r_j sont les vecteurs d'affixes aux points i et j. Le rayon de giration peut être déterminé par diffusion de la lumière en mode statique (DLS).

Le rayon hydrodynamique, R_H, mesurable par diffusion de la lumière en mode dynamique, est défini selon Des Cloizeaux et Janninck (1987), par l'expression :

$$1/R_{H} = 1/2(n+1)^{2} \times \sum_{ij} 1/|r_{i} - r_{j}|$$
 [10]

Le rapport R_G/R_H définit le facteur de structure (ρ). Burchard, (1983) a montré les valeurs théoriques de ce facteur pour les différents types de structure (tableau IV). Elles varient de 0,778 pour une sphère, à plus de 2 pour des bâtonnets rigides.

II.5.1.2.2 Relation de Mark-Houwink et dépendance en poids moléculaire

La relation de Mark-Houwink et ses dérivés consistent à relier, pour une macromolécule en solution, la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, le rayon de giration, R_G , et le rayon hydrodynamique, R_H , à la masse moléculaire, M, telles que :

$$[\eta] = \mathsf{K}_{\mathsf{a}}\mathsf{M}^{\mathsf{a}} \tag{11}$$

$$R_{G} = K_{b}M^{vRG}$$
 [12]

$$R_{H} = K_{c}M^{vRH}$$
 [13]

La détermination des exposants peut apporter des informations sur la conformation de la molécule en solution. Les coefficients a et v_{RG} appelés coefficients hydrodynamiques ont été déterminés pour des conformations simples de polymère (sphère, bâtonnet, pelotes statistiques perméables ou imperméables) en utilisant des théories élémentaires (tableau V).

II.5.2 Caractéristiques macromoléculaires et conformationnelles des amidons

II.5.2.1 Caractéristiques macromoléculaires

Les caractéristiques macromoléculaires moyennes utilisées usuellement sont : la masse moléculaire moyenne en poids, M_p (formule 4), obtenue par diffusion de la lumière en mode statique (DLS) ou à partir de la distribution des masses moléculaires moyennes (DMM) obtenue par couplage avec la chromatographie d'exclusion stérique (CES), la masse moléculaire en nombre, M_n (formule 3), et le rayon de giration moyen en Z, R_{GZ} (formule 9).

De manière générale, les caractéristiques macromoléculaires varient avec l'origine botanique et génétique des amidons. Selon Fisman et Hoagland, (1994), les valeurs de M_p et R_G diminuent lorsque le taux

Tableau IV : Valeurs théoriques de ρ en fonction de la qualité du solvant et de la structure des molécules.

	_
Sphère homogène	0,778
Pelote statistique monodisperse	
Solvant θ	1,50
Bon solvant	1,78
Pelote statistique polydisperse	
Solvant θ	1,73
Bon solvant	2,05
Etoile régulière	
Solvant θ	1,33
Bon solvant	1,079
Bâtonnet rigide	
Solvant θ	>2,0
Bon solvant	>2,0

Source: Burchard, 1992

Tableau V : Valeurs des coefficients a et v_{RG} pour différentes conformations d'une macromolécule.

	а	v_{RG}
Sphère compacte	0	0,33
Batônnet	1,8	1
Pelote statistique perméable Au solvant	1	0,5
Pelote statistique imperméable au solvant	0,5	0,5
Pelote statistique - Théorie de Flory (1953)	0,5 - 0,8	0,5 0,6

d'amylose augmente. Quelques données de la littérature donnent des résultats variables en fonction des méthodes (tableau VI et VII) Dans le cas de la pomme de terre les valeurs de M_p vont de 7,1 x 10^5 g/mol (Salemis et Rinaudo, 1984) à 3,5 x 10^8 g/mol (Hanselmann *et al.*, 1995). Pour les amidons de maïs normal, les valeurs de M_p varient de 1,8 x 10^7 (Salemis et Rinaudo, 1984) à 1,3 x 10^8 g/mol (Fisman et Hoagland, 1994), avec un R_G variant de 72 à 213 nm (tableau VII). L'amidon de maïs cireux présente généralement les M_p les plus élevés. Les M_p varient de 1,9 x 10^8 g/mol (Fisman et Hoagland, 1994) à 2,2 x 10^8 g/mol (Yokoyama *et al.*, 1998) , pour des R_G allant de 81 nm à 275 nm. Tandis que le riz cireux possède un M_p de 8,9 x 10^7 et un R_G de 200 nm (Yokoyama *et al.*, 1998).

II.5.2.2 Structure et conformation des amidons en solution

Des valeurs du coefficient hydrodynamique (a) (formule 11) ont été déterminées dans l'eau pour des amidons de maïs à différente teneur en amylose : Les valeurs de a sont de 0,13 ; 0,18 et 0,27 respectivement pour le maïs normal, le maïs à 50 % d'amylose et le maïs à 70 % d'amylose (Fishman et Hoagland, 1994). Ces valeurs sont plus élevées en solution saline (0,50 à 0,53) selon Young, (1984). Pour l'amylopectine dans une solution de NaOH 0,5 N, a est égal à 0,68, ce qui indique que sa structure est plus compacte que celle de l'amylose (Yu et Rollings, 1987). Les valeurs de v_{RG} obtenues par différentes méthodes donnent généralement des valeurs comprises entre 0,33 et 0,5 qui sont des valeurs préconisées respectivement pour des sphères compactes et pour une pelote statistique. L'exposant v_{RG} (formule 12) est égal à 0,41 ; 0,42 et 0,39 respectivement pour l'amidon de maïs

Tableau VI : Valeurs de M_{p} et R_{G} d'amidon de pomme de terre.

Références	Technique/Solvant	M _p (g/mol)	R _G (nm)
Salemis et Rinaudo, 1984	CESHP/DMSO	7,11x10 ⁵	Np
Van Soest et al., 1995	CESHP/NaOH 1M	8,8x10 ⁶	Np
Aberle <i>et al</i> ., 1994	CESHP/H ₂ O	5,1x10 ⁷	222
Vorweg et Burchard, 1992	DL/DMSO	5,8x10 ⁷	184
Hanselmann et al., 1995	FFFSd/H₂O	(5,6-35,4)x10 ⁷	199-305

(np : non précisé)

Tableau VII : Valeurs de M_{p} et R_{G} d'amidon de maïs normal.

Références	Technique/Solvant	M _p (g/mol)	R _G (nm)
Salemis et Rinaudo, 1984	CESHP/DMSO	1,85x10 ⁷	Np
Aberle et al., 1994	CESHP/H₂O	8,8x10 ⁷	213
Fishman et Hoagland, 1994	CESHP/H₂O	1,33x10 ⁷	72

(np : non précisé)

cireux, l'amidon de pomme de terre et l'amidon de pomme de terre dégradé en solution NaOH 0,5 N (Galinsky et Burchard, 1995)

Le facteur de structure ρ (R_G / R_H) déterminé par Galinsky et Burchard, (1995) pour les fractions d'amidon de pomme de terre, dégradé en solution dans NaOH 0,5 M, décroît d'une valeur caractéristique de chaîne linéaire (ρ = 1,6) à une valeur typique de molécules en étoile avec de nombreux bras (ρ = 1) quand la masse moléculaire augmente. Pour l'amylopectine de blé en solution aqueuse, la valeur de ρ calculée par l'ansson *et al.*, (1985) est égale à 0,59. Cette valeur est caractéristique d'une structure très compacte, étant donné que pour une sphère homogène ρ = 0,778.

II.6 Conclusion

Les propriétés physico-chimiques et moléculaires des amidons sont très variables et parfois très complexes. La connaissance de l'ensemble de ces propriétés est nécessaire pour apprécier une éventuelle application industrielle. La formation d'empois consécutive au phénomène de la gélatinisation va induire de nouvelles propriétés dites fonctionnelles, qui seront à la base de nombreuses utilisations industrielles de l'amidon. Cependant tous les amidons natifs ne possèdent pas en même temps, toutes les propriétés recherchées. Ils présentent quelques limites qui sont : la rétrogradation de l'amylose, la cohésion de la texture, le changement de la viscosité sous l'effet du cisaillement et des températures élevées et l'instabilité du gel. C'est pourquoi l'on a recours aux amidons modifiés.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les différents types de modifications et leur application dans l'industrie alimentaire et non alimentaire.

III. AMIDONS MODIFIES

Les modifications de l'amidon doivent être appréhendées à trois niveaux : macromoléculaire, granulaire et cristallin. Elles font appel à un certain nombre de transformations de type physique, chimique et /ou enzymatique modifiant à la base les propriétés physicochimiques, fonctionnelles et nutritionnelles des amidons.

III.1 Modifications physiques de l'amidon

Les modifications physiques utilisent essentiellement cinq types de traitements thermiques: Le traitement de surcuisson, le traitement de récuisson, le traitement d'agrégation, le traitement sur cylindre chauffant et le traitement de cuisson-extrusion. Toutes ces modifications se passent dans des conditions de température et d'humidité contrôlées, autour des températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) (figure 21).

III.1.1 Traitement de surcuisson (Heat-Moisture-Traitment)

Ce traitement consiste à dépasser la température de transition vitreuse (T_g) tout en se maintenant sous la température de fusion (T_f) des grains d'amidon dans des conditions de faible hygrométrie (18 à 27 %) puis à sécher l'amidon obtenu. Ce traitement n'altère pas la structure du grain d'amidon (pas de gélatinisation) mais conduit toutefois à une réorganisation moléculaire avec changement de type cristallin (type $B\rightarrow A$) et augmentation de la température de gélatinisation (Donavan *et al.*, 1983 ; Stute, 1992 ; Hoover et Vasanthan, 1994). Ces amidons

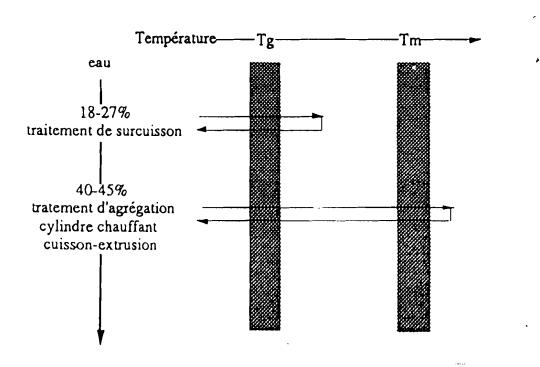


Figure 21 : Principales caractéristiques des modifications physiques de l'amidon

présentent une meilleure solubilité à chaud et un pouvoir épaississant plus important.

III.1.2 Traitement de récuisson ou « annealing »

Consiste à chauffer 2 à 4 h des suspensions d'amidon (50 à 60 % d'eau) à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse et inférieure aux températures de gélatinisation (Yost et Hoseney, 1986; Krueger et al., 1987 a et b). Contrairement au HMT, « l'annealing » ne modifie ni les capacités de sorption, ni le type cristallin des amidons. Elle diminue la consistance des empois, retarde le gonflement et augmente les températures d'empesage (Stute, 1992). Les modifications des propriétés physiques ne sont donc pas liées à la transition B vers A comme dans HMT, mais à une réorganisation physique de la structure dans le même système cristallin. Selon Hublin, (1995) le processus de réorganisation des chaînes serait lié à un alignement des chaînes des régions amorphes intercristallines ou proches des cristallites, rendues mobiles par l'action du couple eau/température. La stabilisation de ces nouveaux alignements de segments moléculaires aurait lieu par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes intra - ou intermoléculaires après refroidissement.

III.1.3 Traitement d'agrégation

Ce traitement est une gélatinisation complète d'un amidon faiblement hydraté, suivi d'un séchage à haute température pour empêcher le phénomène de rétrogradation. Les agrégats obtenus sont broyés en particules grossières de 0,2 à 0,3 mm (exemple du tapioca).

Ces agrégats d'amidon présentent après cuisson une viscosité réduite et un fort gonflement (diamètre des particules 5 -10 mm).

III.1.4 Traitement sur cylindre chauffant

Ce traitement consiste à faire passer rapidement (10 - 20 s) un empois chaud d'amidon (~60 % MS) entre deux rouleaux chauffés à haute température (jusqu'à 180 °C). L'amidon modifié ayant alors subi une gélatinisation complète est séché puis réduit en fines particules. Ces amidons qualifiés d'amidons prégélatinisés ont une solubilité à froid (10 - 35 %) ainsi qu'une texture collante à la réhydratation (Amani *et al.*, 1997). Bien que les pouvoirs épaississant et gélifiant soient plus faibles que ceux d'empois fraîchement préparés (figure 22), cette technologie améliore la valeur nutritionnelle de l'amidon en raison de la destruction de sa structure granulaire. Cet amidon présente une structure fortement dégradée et une température de fusion de l'ordre de 105 - 110 °C (Mestres *et al.*, 1988).

III.1.5 Cuisson extrusion

La cuisson extrusion est un traitement rapide (30 s à quelques min) de l'amidon (60 % MS) à haute température (jusqu'à 250 °C) et à haute pression (jusqu'à 100 bars). La première étape de la cuisson extrusion consiste en l'obtention d'une phase homogène fondue, à partir de l'amidon soumis à l'effet de la température et du cisaillement. La fusion de l'amidon pendant la cuisson extrusion est accompagnée de la dépolymérisation partielle des chaînes d'amidon ainsi qu'une dégradation totale de la structure granulaire (Colonna et al., 1984; Baud et al., 1998). Ces amidons sont très solubles à froid (75 - 98 %) mais ne

présentent qu'une viscosité réduite (Mercier, 1977) (figure 22) en raison de la dépolymérisation partielle des macromolécules (Myllymâki *et al.*, 1997; Willet *et al.*, 1997)

III.2 Modifications chimiques de l'amidon

Les modifications chimiques regroupent l'ensemble des réactions sélectives ou non qui peuvent engendrer un changement de la structure chimique de certaines unités glucosyls des macromolécules d'amidon. Ce sont les réactions d'oxydation, de réticulation et de substitution. Dans l'industrie les modifications chimiques sont principalement réalisées en phase hétérogène. La catalyse chimique en phase hétérogène sans destruction préalable de la structure granulaire de l'amidon entraîne une localisation des modifications chimiques au niveau des zones amorphes du grain. Il s'ensuit des disparités dans la répartition des modifications chimiques le long de la molécule (Wurzburg, 1986; Rutenberg et Solarek, 1984).

III.2.1 Oxydation de l'amidon

L'oxydation des amidons est principalement obtenue par addition de produit chimique comme le peroxyde d'hydrogène, peracétique, le permanganate de potassium, le periodate, l'hypochlorite de sodium et le persulfate (Wurzburg, 1986). L'oxydation de l'amidon par l'hypochlorite de sodium (eau de javel) est la plus utilisée dans l'industrie (Forsell et al.,1995). L'agent oxydant détermine la nature de l'oxydation. Ainsi, l'oxydation l'hypochlorite avec favorise. l'introduction groupement carbonyles de manière non spécifique (figure 23), tandis que l'acide périodique oxyde uniquement les groupements carbonyles du

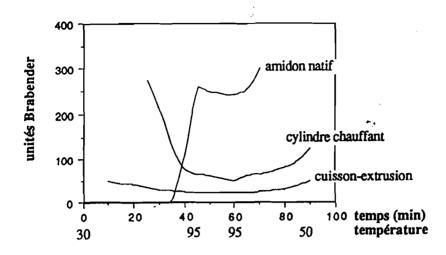


Figure 22 : Viscoamylogramme Brabender d'amidons de maïs natif, ou modifié physiquement (rouleaux chauffant, cuisson-extrusion).

H C OH + NaOH
$$\rightarrow$$
 H \rightarrow C \rightarrow ONa † + H \rightarrow OCI \rightarrow 2 \leftarrow O + H \rightarrow OCI \rightarrow 2 \leftarrow O + H \rightarrow C \rightarrow OCI \rightarrow OC

Figure 23 : Oxydation des fonction hydroxyles de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium et en milieu alcalin.

C₂ et C₃ en groupements aldéhyde, conduisant à l'amidon aldéhyde qui contient plus de 97 % de carbonyles (Wurzburg, 1986). L'oxydation conduit à une dépolymérisation de l'amidon, l'augmentation de la température de gélatinisation, la réduction de la viscosité d'empois et l'augmentation de la solubilité à 95 °C (Valles-Pamies *et al.*, 1997; Sriburi *et al.*, 1999). Les amidons oxydés présentent l'inconvénient majeur de brunir à chaud en raison des fonctions aldéhydiques. Ils sont utilisés essentiellement (80 - 85 %) dans le domaine non alimentaire notamment en papeterie et cartonnerie comme agent de couchage, pour la fixation des chaînes flottantes de cellulose, augmentation de la résistance de surface, diminution de la porosité et pour améliorer l'imprimabilité des papiers.

III.2.2 Réticulation des molécules d'amidon

La réticulation consiste à créer des ponts entre les molécules d'amidon et conduit globalement à une augmentation du degré de polymérisation des molécules. Elle implique deux fonctions hydroxyles de deux chaînes d'α-glucane et un groupement multifonctionnel assurant le pontage (figure 24). Les agents réticulants les plus souvent utilisés sont : l'épichlorhydrine, l'oxychlorure de phosphate, le trimétaphosphate de sodium, le formol, l'anhydride acétique et l'acide adipique (Chang et al., 1978). La réticulation conduit à une réorganisation du réseau macromoléculaire et renforce la cohésion du grain d'amidon (Wurzburg, 1986). Elle accroît résistance températures élevées sa aux (appertisation, stérilisation), aux cisaillements mécaniques, aux pH acides ainsi que sa stabilité au cours des cycles de congélationdécongélation (Langley, 1995). Les principales applications des amidons réticulés sont dans le domaine alimentaire. Toutefois, seuls les adipates

d'amidon (E 1422) et les diphosphates d'amidon (E 1411) sont réglementairement autorisés (Buléon *et al.*, 1990). La formation de matrice grâce à des agents réticulants aux propriétés particulières (hydrophilicité/hydrobicité, chélantantes, anioniques/cationiques) permet de développer de nouvelles utilisations (superabsorbants, micro encapsulation, piégeur de métaux lourds..).

III.2.3 Substitution de l'amidon

Les substitutions de l'amidon portent sur les groupements hydroxyles libres de l'amidon et permettent de greffer sur la chaîne d'amidon des groupements aux propriétés nouvelles. Il existe deux groupes d'amidons substitués: les esters d'amidon et les éthers d'amidon. Les amidons substitués présentent les caractéristiques suivantes: réduction de la température d'hydratation, augmentation de la viscosité, amélioration de la clarté, réduction de la synérèse et accroissement de la résistance au cycle de congélation-décongélation.

III.2.3.1 Esters d'amidon

On distingue essentiellement les acétates d'amidon et les phosphates d'amidon (Paschall, 1964; Wurzburg, 1964; Chang et Lii, 1981). L'acétylation utilise divers réactifs qui sont : l'acide acétique, l'acétate de vinyle et l'anhydride acétique (figure 25), pour donner des acétates d'amidon (E1421). Ils sont industriellement utilisés dans le domaine alimentaire jusqu'à 2,5 % (Wurzburg et al., 1995), où en association à la réticulation ils concourent à la stabilisation et au maintien de la texture notamment dans les produits à longue conservation (conserves, surgelés, aliments déshydratés).

Figure 24 : Réticulation de l'amidon en présence d'oxychlorure de phosphate et en milieu alcalin à 30-50°C.

Figure 25 : Acétylisation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin.

La seconde classe d'esters d'amidon est constitué des phosphates d'amidon, obtenus par condensation dans des conditions ménagées de l'amidon avec des orthophosphates ou des acides tri ou tétraphosphorique (figure 26). Les phosphates d'amidon sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme agent émulsifiant (E 1410), dans la papeterie (agent de surface), dans le textile (agent de couchage), dans les colles et adhésifs.

III.2.3.2 Ethers d'amidon

L'éthérification procède généralement par substitution nucléophile et nécessite une étape d'activation chimique de l'amidon par un alcali. On distingue deux groupes d'éthers d'amidon : Les amidons hydroxyalkylés et les amidons cationiques. Les amidons hydroxyalkylés constituent la première classe des éthers d'amidon. Ils sont obtenus par l'action d'oxyde d'alcène sur l'amidon soit en phase sèche soit en phase aqueuse (figure 27). Les principales applications de ces amidons sont la papeterie (agent de couchage) et l'industrie alimentaire. Dans ce dernier domaine ils sont appréciés pour leurs propriétés de stabilisant et de rétention d'eau aux faibles températures (dans les surgelés).

La cationisation de l'amidon consiste à greffer sur la molécule d'amidon des groupements chargés, et plus particulièrement des fonctions amines tertiaires ou des groupements ammoniums (figure 28). Ils sont préparés à partir d'halogénures de dialkylamine et des époxydes. Les amidons cationiques sont des dérivés commercialement importants et largement utilisés en papeterie où ils assurent de multiples fonctions. Ils sont utilisés comme liant de couchage, mais aussi dans la masse et

Figure 26 : Estérification de l'amidon par l'orthophosphate.

Figure 27 : Ethérification de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique

Figure 28 : Cationisation de l'amidon par action du chlorure de diéthylaminoéthyl

en surface pour augmenter la rigidité et les caractéristiques de surface de nombreux types de papier (papier à imprimer, carton..). Ils sont aussi utilisés comme floculant et permettent une séparation sélective de particules organiques et inorganiques en suspension (argiles, charbon, fer, aluminium..).

III.3 Modifications et dégradations enzymatiques de l'amidon

Les modifications de l'amidon catalysées par des enzymes se divisent en trois sous-groupes : les réactions de dépolymérisation de l'amidon qui utilisent des enzymes amylolytiques, les réactions de synthèse impliquant des transférases, des trans-hydrolases ou encore des enzymes cyclisantes, et la réaction d'isomérisation. Cette dernière consiste à transformer le glucose en fructose.

III.3.1 Hydrolyse industrielle de l'amidon

L'utilisation à l'échelle industrielle des différentes enzymes amylolytiques sur les substrats amylacés a permis la production de sirops dont les propriétés et les caractéristiques sont fonction des enzymes utilisées (Mercier, 1985; Leloup *et al.*, 1990). L'hydrolyse industrielle de l'amidon comprend trois étapes successives: La liquéfaction ou dextrinisation (production de dextrine), la saccharification (production de sirop de glucose) et l'isomérisation ou production de fructose (figure 29) (FullbrooK, 1984).

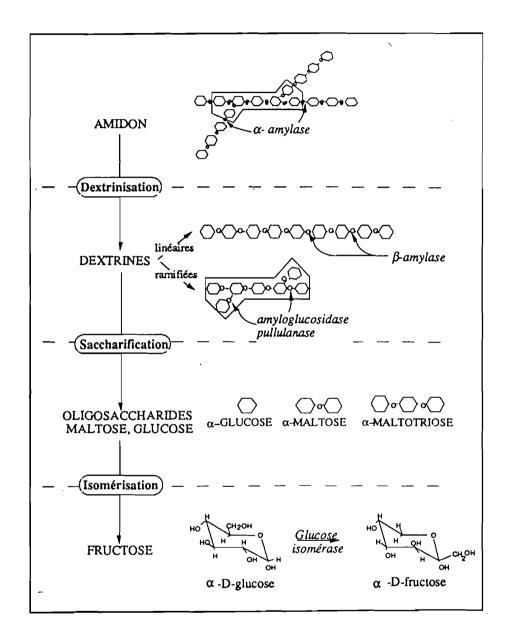


Figure 29 : Les principales étapes de l'hydrolyse industrielle de l'amidon.

III.3.1.1 Liquéfaction de l'amidon

La liquéfaction de l'amidon débute par une solubilisation partielle des molécules d'amylose et d'amylopectine à la suite d'un traitement hydrothermique (T~ 100 °C). Ces solutions sont hydrolysées à haute température par (T > 80 °C) par l' α -amylase thermostable de Bacillus licheniformis. Les produits d'hydrolyse correspondent oligosaccharides linéaires ou ramifiés de 5 à 10 unités glucoses ou maltodextrine (figure 29). Cette étape de dextrinisation vise principalement à améliorer le facteur de solubilité des molécules natives d'amylose et d'amylopectine et à augmenter la stabilité des solutions obtenues aux températures modérées (< 60 °C).

III.3.1.2 Saccharification

Le terme de saccharification s'applique à l'opération d'hydrolyse permettant de transformer les maltodextrines en petits oligosaccharides du type glucose, maltose et maltotriose. Selon le degré final d'hydrolyse la dextrinisation conduit soit à des sirops de glucose soit à des hydrolysats (figure 29). L'utilisation d'une amyloglucosidase conduit à des produits riches en glucose, alors que l'action combinée de la β -amylase et d'une enzyme débranchant conduit à un hydrolysat enrichi en en maltose (jusqu'à 90 %).

III.3.1.3 Propriétés physicochimiques des produits d'hydrolyse de l'amidon

Les produits d'hydrolyse de l'amidon sont caractérisés par leur dextrose équivalent (DE), paramètre correspondant à la teneur en sucres réducteurs par rapport à la quantité totale d'oligosaccharides. La DE des maltodextrines est inférieure à 20, celle des sirops de glucose comprise entre 20 et 97 et celle des hydrolysats supérieure à 97. Cette définition n'apporte cependant pas de renseignement quant à la composition oligosaccharides (Lloyd et Nelson, en 1984). La dépolymérisation partielle ou totale de l'amidon améliore avant tout, la solubilité des α -glucanes obtenus. On distingue selon Dziedzic et Kearsley, (1984) deux grands groupes de propriétés des produits d'hydrolyse en fonction de leur DE :

- Les propriétés résultant d'une structure macromoléculaire résiduelle telles que les pouvoirs épaississant et gélifiant, la capacité de rétention d'eau et le pouvoir anticristallisant. Ces propriétés sont largement utilisées dans l'industrie alimentaire où elles contribuent à l'élaboration de la texture des aliments.
- Les propriétés résultant de la structure d'oligomère de glucose (2 à 3 unités glucose) telles que le pouvoir sucrant, le caractère plastifiant, le rôle de régulateur de pression osmotique, la fermentescibilité. Ce sont les propriétés des sirops de glucose et des hydrolysats. Elles sont utilisées dans la conception d'aliments divers (confiserie, pâtisserie, biscuiterie, confiture...), dans les industries des fermentations (brasserie...), chimique et pharmaceutiques (antibiotique...).

III.3.2 Réactions enzymatiques de synthèse

Il existe trois types de réaction de synthèse qui sont, les réactions : de réversion, de trans-hydrolyse et de transfert. Ces réactions consistent, à greffer, grâce à des synthétases, des mono ou oligosaccharides à l'extrémité non réductrice d'accepteur polysaccharidique (amidon).

III.3.2.1 Réactions de réversion

Cette approche est fondée sur la possibilité de déplacer en sens inverse l'équilibre de la réaction d'hydrolyse par élimination continue de produit final (extraction, précipitation, modification chimique), par augmentation de la concentration de substrat ou encore par diminution de l'activité de l'eau. Cette réaction utilise des dépolymérases qui fonctionnent en sens inverse selon la réaction suivante :

hydrolase A-H + B-OH
$$\longrightarrow$$
 A-B + H₂O

Cette méthode permet d'obtenir des β -disaccharides à partir du glucose et de β -glucosidase.

III.3.2.2 Réactions de trans-hydrolyse

Des trans-hydrolases sont susceptibles de transférer une partie de la chaîne d'α-glucane sur un accepteur spécifique, dans des conditions non conventionnelles (faible activité en eau, milieu solvant, accepteurs spécifiques) (figure 30). Des polymères de masses moléculaires élevées

sont ainsi obtenus. En raison de leur inertie par rapport aux enzymes endogènes du tube digestif, ils sont utilisés comme agent de charge calorifique en nutrition humaine et sont considérés comme des fibres alimentaires (Paul *et al.*, 1988).

III.3.2.3 Réactions de transfert ou de cyclisation

Les réactions de cyclisation sont des cas particuliers de réactions de transfert. Dans ce cas l'accepteur est également le donneur. Elles sont catalysées par la cyclomaltodextrine transférase (CGTase) (E.C.2.4.19). Les cyclodextrines sont produites par conversion d' α -glucane à la suite d'une première étape de dépolymérisation et d'une seconde étape de transglucosidation intramoléculaire sur le glucosyl terminal non réducteur (cyclisation) (Bovetto, 1988) (figure 31).

Les cyclodextrines permettent de stabiliser de nombreuses molécules, notamment les substances volatiles, de modifier la réactivité chimique de la molécule invitée (résistance à l'oxydation, encapsulation), de modifier les propriétés physicochimiques de certains composés (dispersibilité, solubilité). Les cyclodextrines sont déjà utilisés dans de nombreux domaines : industrie alimentaire (stabilisant des arômes, colorants, vitamines, graisses,...), industrie chimique et agrochimique (détergents, catalyseurs, pesticides, fongicides, herbicides,...), industrie pharmaceutique et parapharmaceutique (complexation des stéroïdes, des barbituriques, anti-inflammatoires, huiles, parfums,...). Dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques, la dose journalière autorisée par ration alimentaire est de 3 % en raison de la toxicité de ses produits d'hydrolyse (Buléon et al., 1990).

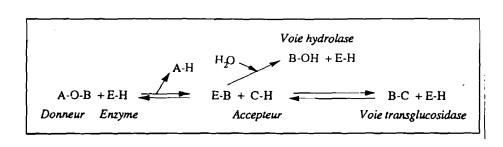


Figure 30: Mode d'action d'une hydrolase en transglycosylation.

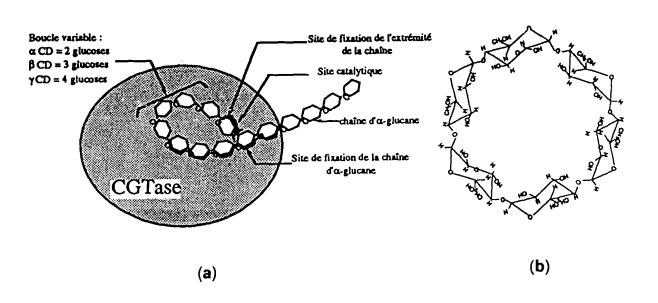


Figure 31 : Représentation : (a) du site actif d'une cyclodextrine transférase de Bacillus circulans (d'après Bovetto, 1988). (b) d'une cyclodextrine.

III.4 Conclusion

Les modifications touchant à la structure de l'amidon sont très variées et couvrent beaucoup de dornaines en industrie alimentaire, chimique, agrochimique, papeterie, cartonnerie, pharmaceutique, parapharmaceutique, textile, etc.... Dans l'industrie alimentaire, les amidons modifiés les plus couramment utilisés (E 1411, E 1412, E 1420, E 1422, E 1440 et E 1442) sont obtenus par modifications chimiques, soit par réticulation, soit par estérification, soit par éthérification (Kuhn et Schlauch, 1994). Or ces modifications font appel à l'emploi de produits chimiques qui sont parfois toxiques.

L'objectif du présent travail vise :

- la recherche dans la famille des Dioscoréacées des amidons natifs capables de jouer le même rôle que les amidons modifiés,
- l'exploration de leurs propriétés physiques, chimiques, moléculaires et fonctionnelles, ainsi que les corrélations existant entre ces différentes propriétés afin de comprendre leur interaction,
- le test de leur résistance aux stress technologiques en comparaison avec des amidons témoins modifiés et vendus dans le commerce,
- enfin la classification à l'aide de méthodes statistiques appropriées, des amidons natifs sélectionnés en fonction des réponses obtenues.

METHODES METHODES

I.Matériel

I.1 Amidons d'Igname

L'étude a porté sur 21 cultivars d'igname de Côte d'Ivoire appartenant à 3 espèces (*Dioscorea alata*, *Dioscorea dumetorum* et *Dioscorea esculenta*), et un complexe d'espèces (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) (Figure 32).

Ces ignames proviennent de la station expérimentale du Laboratoire de Génétique de l'UFR Biosciences (ex-Fast) de l'Université de Cocody (Abidjan) et de la collection du Département des cultures vivrières du Centre National de la Recherche Agronomique (CNRA) de Bouaké (ex-Idessa), située au centre de la Côte d'Ivoire (tableau VIII).

Les tubercules ont été récoltés 10 mois après la plantation puis stockés à la température ambiante avant l'extraction de l'amidon par la méthode précédemment décrite par Amani, (1993).

1.2 Amidons de référence

Pour pouvoir faire des études comparatives, des amidons de référence d'origine commerciale ou non ont été sélectionnés.

I.2.1 Amidons de référence natifs

Parmi les amidons natifs de référence, il y a ceux provenant des tubercules de manioc (*Manihot esculenta*) et de macabo (*Xanthosoma*

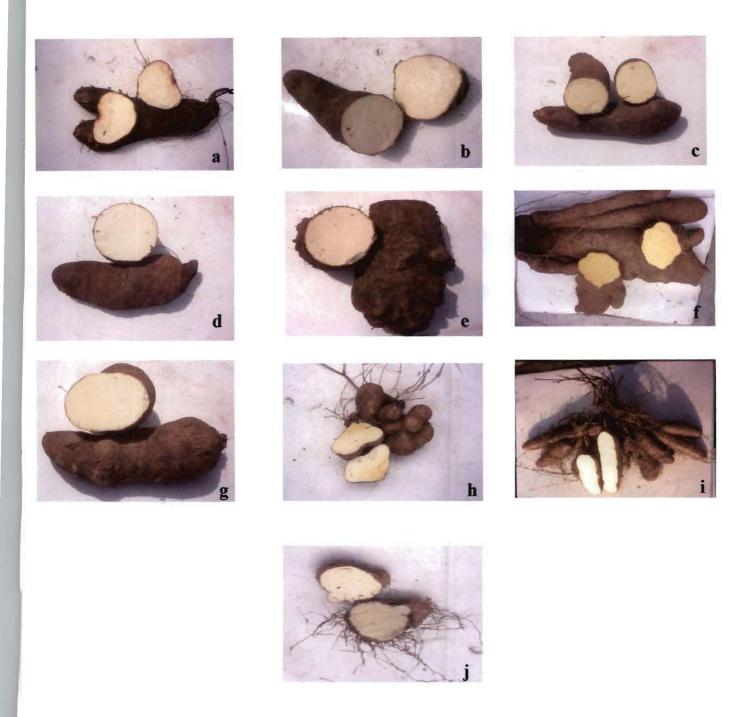


Figure 32: Quelques variétés d'igname cultivées en Côte d'Ivoire. *D. alata*: Bodo (a), Daminangba (b), Florido (c); Complexe *D. cayenensis-rotundata*: Krenglè (d), Sopèrè (e),Kangba (f), Kponan (g), Kpokpokpokpo (h); *D. esculenta* (i); *D. dumetorum* (j).

sagittifolium) achetés au marché d'Abidjan et conditionnés comme précédemment avant extraction.

On a ensuite sélectionné des amidons natifs d'origine commerciale:

- amidon de maïs normal (*Zea maïs*) provenant de la société National Starch and Chemical company (U.K),
- amidon de maïs cireux contenant 0 % d'amylose (National Starch and Chemical company, U.K),
- amidon de pomme de terre (Solanum tuberosum) provenant de la société Roquette et Frères (France),
- amidon de manioc (Roquette et Frères, France),
- amidon de blé (*Triticum aestivum*) de la société Roquette et Frères (France).

1.2.2 Amidon de référence modifiés

Quatre échantillons commerciaux ont été retenus, dont deux amidons modifiés chimiquement à partir du maïs cireux :

- Colflo 67 : obtenu par réticulation/stabilisation (E 1422) (National Starch and Chemical company, U.K),
- Purity HPC: obtenu par réticulation/stabilisation (E1422) (National Starch and Chemical company, U.K),

et deux amidons modifiés physiquement :

- Novation 2300: obtenu à partir du maïs cireux (National Starch and Chemical company, U.K),
- Novation 3300: obtenu à partir du manioc (National Starch and Chemical company, U.K).

Tableau VIII : Origine des différents cultivars d'igname étudiés

Cultivars	Origine	Espèces		
Bodo	UFR/Biosciences (Abibjan)			
Daminangba	и			
Florido	и	D. alata		
Soglan	и			
Suidié	и			
Assawa	UFR/Biosciences (Abibjan)			
Assobayérè	CNRA (Bouaké)			
Frou	UFR/Biosciences (Abibjan			
Kangba	CNRA (Bouaké)			
Kouba	UFR/Biosciences (Abibjan)			
Kpassadjo	CNRA (Bouaké)	D. cayenensis-rotundata		
Kpokpokpo	CNRA (Bouaké)			
Kponan	UFR/Biosciences (Abibjan)			
Krenglè	UFR/Biosciences (Abibjan)			
Lokpa	CNRA (Bouaké)			
Sopèrè	CNRA (Bouaké)			
Dumetorum	CNRA (Bouaké)	D. dumetorum		
Esculenta 154	CNRA (Bouaké)			
Esculenta 5	UFR/Biosciences (Abibjan)	D. esculenta		
Esculenta 6	UFR/Biosciences (Abibjan)			
Esculenta 7	UFR/Biosciences (Abibjan)			

I.3 Autres produits

I.3.1 Pullulanes

Les étalons pullulanes (P₁₀, P₂₀, P₂₀₀, P₈₀₀) sont fournis par Showa Denko K.K. (Tokyo, Japon). Les pullulanes ou polymaltotrioses sont des polysaccharides linéaires constitués de monomères de maltotrioses. Ils ont des masses molaires moyennes en poids, M_p, allant de 5,8 x 10³ à 8,53 x 10⁵ g/mol et des indices de polydispersité compris entre 1,07 et 1,19 (tableau IX). Ces polymères sont solubles dans l'eau et sont fréquemment utilisées pour l'étalonnage des systèmes de Chromatographie d'exclusion stérique (CES) en phase aqueuse.

I.3.2 Autres molécules

L'échantillon de monomère du sérum albumine bovine (SAB) de faible poids moléculaire (A-4378), contenant 98-99 % d'albumine, provient de la société Sigma Chemical (Saint Louis, Etats Unis).

L'eau millipore (ultra pure) débarrassée des matières organiques et minérales dissoutes, des microorganismes et des particules.

Les solutions aqueuses utilisées pour l'étude de la viscosité apparente (RVA), sont préparées à partir de solutions tampon phosphate, 2 M (pH₇) et de tampon citrate-phosphate, 2 M (pH₃).

Tableau IX : Masse molaire moyenne en poids et polydispersité des fractions de pullulane.

Fraction	M _p x10 ⁻⁴ (g/mol)	M _p /M _n	
P20	2,37	1,07	
P50	4,80	1,09	
P100	10,0	1,10	
P200	18,6	1,13	
P400	38,0	1,12	
P800	75,8	1,18	
P1600	166	1,19	

II. Méthodes

II.1 Extraction de l'amidon

L'amidon a été extrait à partir de ces ignames selon la méthode de Banks et Greenwood, (1975), modifiée par Amani, (1993). Les tubercules sont épluchés, découpés en tranches puis trempées dans une solution de bisulfite de sodium (0,1 %). Les tranches sont broyées dans un mixeur de cuisine. La pâte obtenue est reprise dans une solution de chlorure de sodium (4 %) puis passée à travers une série de tamis respectivement de 500 µm, 250 µm et 100 µm de diamètre des mailles. Le lait d'amidon obtenu subit une alternance de décantation et de lavage (4 fois au moins). Le lait d'amidon de *D. dumetorum* a été centrifugé à 2660 *g* pendant 15 min à cause des difficultés de sédimentation liées à la petite taille des granules. Le dépôt obtenu est étalé sur du papier aluminium puis séché dans une étuve ventilée à 45°C pendant 48 h. Le produit sec est broyé et mis en boîte.

II.2 Méthodes chimiques

II.2.1 Analyse chimique de la fraction non amylacée

La teneur en eau a été déterminée par dessiccation à 130 °C pendant 2h. Les lipides sont obtenus à l'appareil de soxhlet par extraction à l'hexane, pendant 6 h et les cendres par incinération à 550°C selon la méthode de l'AOAC, (1975). La teneur en protéine brute a été déterminée à partir de l'azote total (N x 6,25) obtenu par la méthode de Kjeldhal (AOAC, 1975). La cellulose brute a été déterminée par la méthode de weende (BIPEA, 1976).

II.2.2 Dosage chimique des polysaccharides

La teneur en polysaccharides est déterminée par la méthode à l'orcinol sulfurique (Tollier et Robin, 1979), qui consiste à hydrolyser à chaud (105 °C) les chaînes d' α -glucanes. Les oses neutres libérés sont transformés en dérivés furfuriques (5-hydroxyméthylfurfural), qui développent une coloration jaune en présence d'orcinol (figure 33). La détermination des concentrations en équivalent glucose est réalisée à 420 nm entre 0 et 50 μ g/ml à l'aide d'une chaîne à flux continu (figure 34).

II.3 Méthodes physico-chimiques

II.3.1 Analyse enthalpique différentielle (AED)

II.3.1.1 Principe

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les températures et les enthalpies des changements d'état d'un échantillon soumis à un traitement thermique. La différence d'énergie calorique instantanée (dQ) à fournir entre les capsules contenant la référence et l'échantillon est mesurée à chaque instant, au cours du chauffage. Cette technique différentielle présente l'avantage d'éliminer les oscillations résiduelles dues à la régulation thermique.

Figure 33 : Principe du dosage chimique des oses neutres par la méthode de l'orcinol sulfurique (Tollier et Robin, 1979)

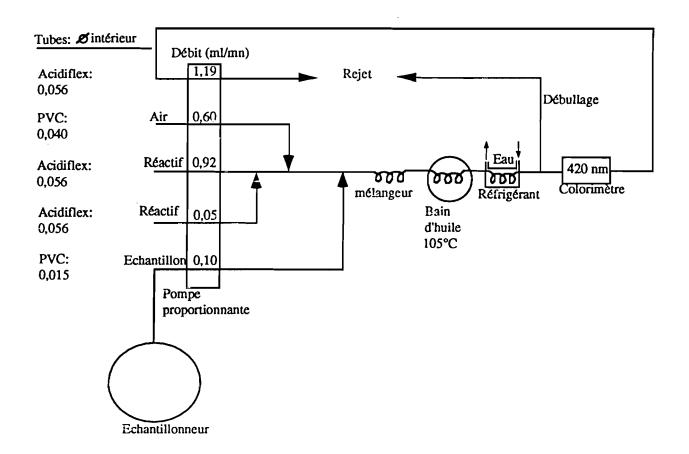


Figure 34 : Principe du fonctionnement de la chaîne automatique TECHNICON de dosage des oses neutres (Tollier et Robin, 1979, modifié)

A chaque instant, l'énergie thermique dQ est reliée à l'enthalpie de l'échantillon par :

$$dH = dQ + VdP \approx dQ$$
 [14]

En l'absence de transitions de phase :

$$dQ = C_p dT$$
 [15]

où Cp représente les différences de capacité calorifique entre l'échantillon et la référence.

Si une transition a lieu entre les températures T₁ et T₂ :

$$dQ = dH + C_0 dT$$
 [16]

ce qui donne ΔH , l'enthalpie de transition de phase, pour cette plage de température (T_1, T_2) :

$$T_2$$
 T_2

$$\Delta H = \int dQ - \int C_p dT$$

$$T_1 T_1$$
[17]

Connaissant la cinétique de chauffage, l'enthalpie peut être reliée au temps. La mesure à chaque instant de dQ permet de calculer l'enthalpie du phénomène. L'appareil mesure le flux thermique différentiel entre les capsules, échantillon et référence. L'enthalpie est proportionnelle à l'aire située sous la courbe du signal calorifique (figure 35).

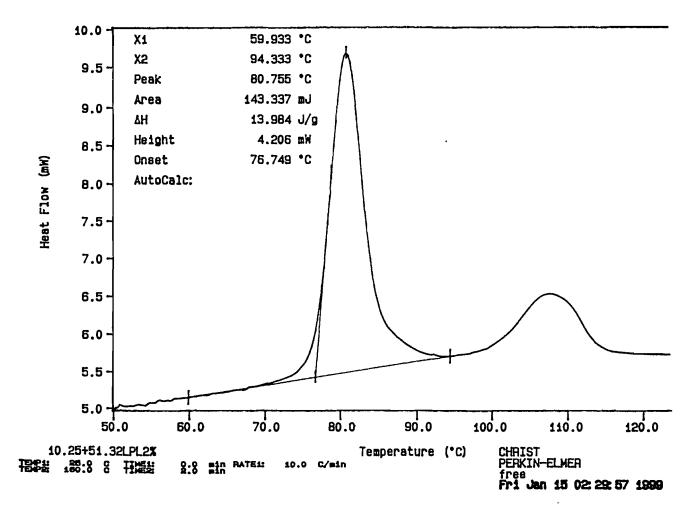


Figure 35 : Thermogramme d'amidon d'igname en présence de l'eau en excès, le flux endothermique est représenté en fonction de la température.

II.3.1.2 Mode opératoire

L'analyse enthalpique différentielle (AED) a été effectuée avec un calorimètre Perkin Elmer DSC 7 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Pour cette analyse, 10 -11 mg d'amidon et 50 ml de lyso-phospholipide à 2 % d'aluminium dans une capsule inox et fermée sont placés hermétiquement. Les échantillons sont préparés 30 min avant la mesure de manière à permettre une réhydratation homogène du produit. Une capsule de référence contenant 50 ml d'eau ultra pure est sertie dans les mêmes conditions. Les deux capsules (référence et échantillon) sont placées dans deux compartiments identiques du four de l'appareil. Le four est programmé pour une cinétique de chauffage linéaire de 10 °C/min de 25 °C à 160 °C, puis maintenu constant à 160 °C pendant 2 min et enfin refroidi jusqu'à 60 °C à 10 °C/min.

La variation d'enthalpie ou enthalpie de gélatinisation (ΔH) et la température de gélatinisation ou «onset température » (To) de chaque échantillon ont été déterminée sur les thermogrammes. La teneur en amylose est mesurée, à partir de la variation d'enthalpie obtenue au cours de la formation du complexe amylose/lyso-phospholipide au refroidissement, selon la méthode de Mestres *et al.* (1996). Toutes les analyses ont été dupliquées et les moyennes ont été calculées.

II.3.2 Mesure de la viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque permet d'obtenir une grandeur représentative de la taille des macromolécules en solution ; sa valeur dépend de la masse moléculaire, de la structure linéaire ou ramifiée et des interactions avec le solvant.

II.3.2.1 Principe

La viscosité d'un fluide résulte des forces qui s'exercent entre les molécules voisines et qui s'opposent aux mouvements relatifs de ces molécules les unes par rapport aux autres. Elle est définie par la formule suivante :

$$F = \eta (dv/dy)$$
 [18]

F: Force par unité de surface

dv/dy: Gradient de vitesse dans le plan perpendiculaire à l'écoulement

η : Coefficient de viscosité du fluide (Viscosité dynamique)

A partir de la viscosité dynamique, sont définies :

- La viscosité relative :
$$\eta_{rel} = \eta_{solution} / \eta_{solvant}$$
 [19]

- La viscosité spécifique :
$$\eta_{spé} = \eta_{solution} - \eta_{solvant} / \eta_{solvant}$$
 [20]

- La viscosité réduite :
$$\eta_{red} = \eta_{spé} / C$$
 [21]

où C est la concentration en macromolécules

- La viscosité intrinsèque :
$$[\eta] = \lim_{(c \to 0)} \eta_{red}$$
 [22]

La viscosité intrinsèque est déterminée à l'aide de la relation de Huggings par extrapolation de la concentration nulle de la droite η_{red} = f(C) dont l'équation est la suivante :

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + \lambda_{\text{H}} [\eta]^2 \text{C}$$
 [23]

où λ_H est le coefficient de Huggings.

II.3.2.2 Mode opératoire

La viscosité intrinsèque a été déterminée selon la procédure précédemment décrite par Mestres et Rouau, (1997), en utilisant un système de mesure comprenant, un module de comptage et de commande, équipé d'une horloge à quartz, un module viscosimètre, doté d'une tête de détection optique et sur lequel est adapté un tube de type Ubbelohde, thermostaté à 35 °C.

Les échantillons d'amidon (50-60 mg de matière sèche) sont solubilisés dans 2 ml de KOH (1M) sous agitation constante à 20 °C pendant 6 j. Puis 8 ml d'eau ultra pure sont ajoutés en prolongeant l'agitation pendant 1 j. La solution est filtrée sur filtre (Durapore Membrane filter, Ireland) de 5 μm de diamètre. Les solutions sont ensuite diluées avec du KOH (0,2 M) aux concentrations suivantes : solution mère (1C), 3/4 C, C/2 et C/4 avant d'être introduites dans le tube du viscosimètre thermostaté à 35 °C. La viscosité intrinsèque est déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite et la viscosité inhérente (figure 36).

II.3.3 Diffractométrie des rayons X

II.3.3.1 Principe

Les structures cristallines diffractent les rayons X selon la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$
 [24]

où d est la distance entre deux plans de diffraction, n est l'indice de diffraction, θ est l'angle incident du faisceau et λ sa longueur d'onde (figure 37). Dans les poudres polycristallines, les cristallites ont des orientations statistiquement réparties et les diffractions générées par la famille des plans cristallins sont obtenues selon des cônes concentriques de demi-angle au sommet 2 θ . Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus donnent l'intensité diffractée (I) en fonction de l'angle de diffraction (2 θ).

II.3.3.2 Mode opératoire

Les échantillons d'amidon sont conditionnés en humidité sous atmosphère saturée en eau ($a_w = 0,95$ obtenue avec une solution saturée de BaCl₂). 5 à 20 mg de l'échantillon sont sertis entre deux pièces d'aluminium pour prévenir toute variation significative d'humidité au cours de l'expérience. Les diagrammes de diffraction sont réalisés selon la méthode des poudres de Debye-Sherrer en transmission. Le montage utilisé comporte un générateur de type XRG 3000 (Inel, Artenay, France), travaillant à 40 kV et 30 mA. La radiation $CuK\alpha_1$ est

ECHANTILLON: florido Masse (mg) = 60.7 MS (9 Solubilisation: Volume (ml) = 10				Tube : Ubelode (2 ml)		
		MS (%) = 79.4		Solvant :		
				Température :		35°C
				Temps chute du	100	68.78
Dilution	[AX] (mg/ml)	Tps éch (s)	Visc rel	Visc spé	Visc red	Visc inh
1	4.82	176.83	2.57	1,57	326	196
0 75	3.61	139.04	2.02	1.02	283	195
0 5	2.41	109.65	1.59	0.59	247	194
0.25	1,20	86.94	1.26	0.26	219	194

(n red)

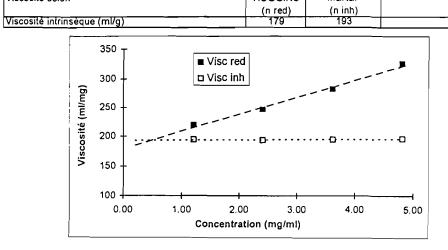


Figure 36 : Fiche de calcul de la viscosité intrinsèque d'amidon d'igname, par extrapolation de la viscosité réduite et la viscosité inhérente.

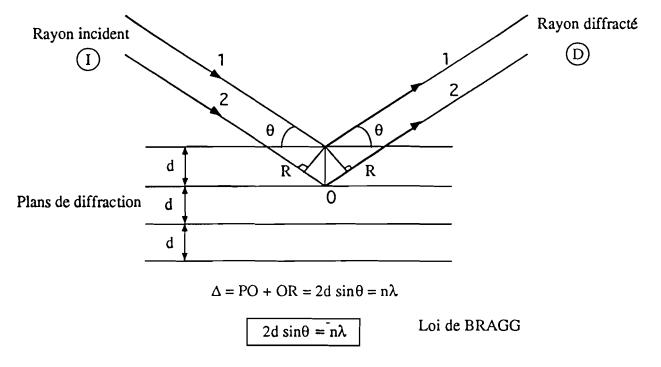


Figure 37 : Illustration de la loi de BRAGG.

sélectionnée à partir d'une source de cuivre à l'aide d'un monochromateur, à la longueur d'onde λ = 0,15405 nm. La détection du rayon diffracté est réalisée avec un détecteur courbe de type CPS120, qui peut compter les photons X diffractés sur une gamme d'angles 2 θ de 0 à 120°. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des angles 2 θ compris entre 3 et 30°.

Les diagrammes sont obtenus après une accumulation du signal pendant 2 h, et les calculs de la cristallinité sont fait selon la méthode décrite par Murthy et Minor, (1990). Les proportions respectives des types cristallins A et B sont calculées par régression multilinéaire, considérant que les diagrammes obtenus sont une combinaison linéaire des diagrammes des formes amorphes des types A et B. Des amyloses recristallisés sont utilisés comme standard des types A et B.

II.3.4 Caractérisation des amidons par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière multiangle (HPSEC-MALLS)

II.3.4.1 Principe

Cette mesure utilise la chromatographie d'exclusion stérique haute pression (HPSEC) et un détecteur de diffusion de la lumière laser multiangle (MALLS). Par cette technique, l'échantillon est séparé par le système de chromatographie en fractions monodisperses. Chacune d'elles est alors analysée par le détecteur de diffusion de la lumière à 18 angles et par le détecteur réfractométrique.

La réponse réfractométrique permet de déterminer, pour chaque volume d'élution Vi, la concentration Ci. A chacun de ces points est associé un diagramme de Zimm permettant de déterminer la masse moléculaire Mi et le rayon de giration Ri, permettant de calculer :

- -la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) (formule 3)
- -la masse moléculaire moyenne en poids (M_p) (formule 4)
- -la masse moléculaire moyenne en Z (M_z) (formule 5)
- -le rayon de giration moyen (R²_q) (formule 9)
- -l'indice de polydispersité (P) (formule 7)

II.3.4.2 Mode opératoire

II.3.4.2.1 Solubilisation des amidons dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO)

0,5 g d'amidon est dissout dans 10 ml de DMSO 95 % selon la méthode de Roger et al.,(1999). La solution est agitée pendant 3 j à température ambiante. Puis la solution d'amidon est précipitée dans de l'éthanol 95 %. Le précipité est laissé sédimenter une nuit à 4 °C, puis filtré sur un verre fritté de porosité G4 et rincé à l'éthanol 95 % puis avec de l'acétone. Le culot est étalé sous une hotte à température ambiante pendant quelques heures pour éliminer le solvant puis séché à l'étuve à 45 °C pendant 18 à 20 h. La quantité de poudre récupérée est pesée et comparée à celle pesée initialement. Le rapport de ces quantités permet de calculer le rendement de récupération dans le DMSO.

II.3.4.2.2 Solubilisation par traitement micro-ondes (Roger et al.,1999)

10 mg d'échantillon obtenu par traitement préalable au DMSO sont dispersés dans 20 ml d'eau ultra pure filtrée sur une membrane de porosité 0,1 μm (Anotop, Whatmann International Ltd., Maidstone, grande Bretagne) puis placés dans une cuve en téflon adaptée à la bombe en polycarbonate modèle 4782 d'un volume de 45 ml (Parr Instrument Co., Moline, Etats Unis). Le tout est centré sur le plateau du four à micro-ondes Panasonic d'une puissance maximale de 900W, modèle NN5242B (Panansonic, Matsushita Electric, Grande Bretagne). L'échantillon est chauffé à 143 °C pendant 38 s. La température est mesurée à l'aide d'une sonde de température avec une fibre optique Takaoka N10365 (Takaoka Electric Mfg. Co., Ltd, Japon). Après chauffage, la bombe est refroidie dans un bain de glace pendant 30 min. La solution est centrifugée à 31 200 x g à 20°C pendant 10 min. Le surnageant est filtré sur une membrane de type Millex SV de porosité 5 (Millipore Corporation, Etats Unis). Les surnageants sont μm immédiatement injectés dans le système de chromatographie d'exclusion stérique pour analyse (Bello-Pérez et al., 1998).

II.3.4.2.3 Solubilisation par traitement à 90 °C

Pour simuler une précuisson, une suspension d'amidon à 1 % dans de l'eau ultra pure est homogénéisée à la main puis placée dans un bain-marie à 90 °C pendant 10 min. Après refroidissement et centrifugation, le surnageant est récupéré et filtré comme précédemment, puis injecté dans le système de chromatographie d'exclusion stérique.

Le taux de solubilisation est, dans les deux cas, déterminé par dosage à l'orcinol sulfurique (Tollier et Robin, 1979) de la solution injectée dans le système chromatographique comparativement à la pesée réalisée lors de la prise d'essai, corrigée par la teneur en eau de l'échantillon.

II.3.4.2.4 Couplage SEC/MALLS (Bello-Pérez et al., 1998).

Le couplage HPSEC-MALLS résulte de la connexion en série de plusieurs éléments (Figure 38) :

- Dégazeur Erma ERC-3312 (Erma Optical Works Ltd, Japon).
- Pompe Waters modèle 590 (Waters Corporation, Milford, Etats Unis), un système de filtration comportant deux membranes Durapore (fluorure de polyvinyldiène) (Millipore Corporation, Etats Unis) de porosité 0,22 puis 0,1 μm.
- Echantillonneur Waters 717 (Waters Corporation, Milford, Etats Unis).
- Colonne : TSK gel SW_{XL} G2000 (TosoHaas, Japon). La phase stationnaire est en silice greffée avec des groupements hydrophiles, les particules ont un diamètre de 5 μ m et les pores une taille de 12,5 nm.
- Chauffe colonne à circulation liquide CROCO-CIL (Cluzeau Info Labo, Sainte-Foy-La-Grande, France).
- Appareil de diffusion de la lumière multiangles Dawn DSP-F (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, Etats Unis).
- Réfractomètre différentiel Erma ERC-7515 (Erma Optical Works Ltd., Japon).
- Logiciel d'acquisition et de traitement des résultats : Astra version 4.72.03 (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, Etats Unis).

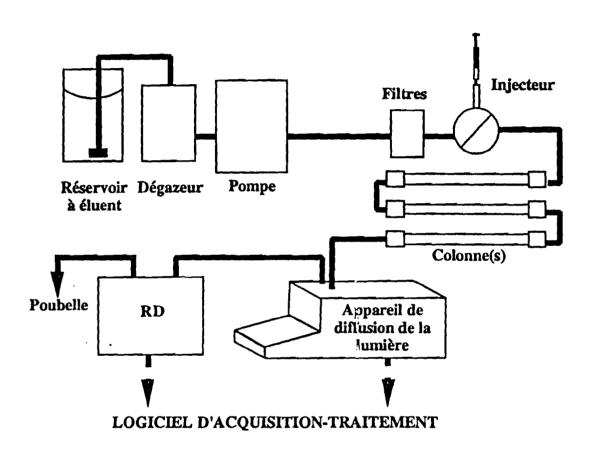


Figure 38 : Montage HPSEC-MALLS

Un volume de 100 μ l des solutions est injecté dans le système. Le débit d'élution est réglé à 0,5 ml/min. La colonne est maintenue à une température de 30 °C. L'éluant est de l'eau contenant 0,02 % d'azide de sodium filtré sur 0,22 μ m.

Les rendements chromatographiques sont calculés par comparaison de la masse d'amidon calculée par le réfractomètre en ligne et de la masse d'amidon contenue dans la solution injectée dosée par la méthode à l'orcinol sulfurique.

II.3.5 Analyse granulométrique

II.3.5.1 Principe

Le granulomètre laser permet de mesurer les caractéristiques de taille des particules (diamètre, distribution) dans une gamme de 0,1 à $2000~\mu m$ de diamètre. Un faisceau monochromatique incident produit par une source laser, traverse une cellule de mesure contenant l'échantillon en suspension dans un milieu optiquement transparent. L'échantillon est soumis à l'action d'un agitateur et d'une pompe, ce qui permet d'avoir un flux continu de particules au niveau de la cellule de mesure. Chaque particule qui traverse le faisceau incident diffracte la lumière avec un angle solide de diffusion (θ_i) directement proportionnel au diamètre (d_i) de la particule. La lumière ayant traversé la cellule est alors analysée par ses deux composantes :

1. la composante directe : une fraction de la lumière du faisceau principal est perdue lorsque l'échantillon est introduit dans le circuit (phénomène d'obscurcissement). La mesure de l'intensité

- perdue permet de déterminer la concentration volumique de l'échantillon (néphélométrie);
- 2. la composante diffusée : les intensités lumineuses diffusées sont détectées par 32 cellules photoélectriques, disposées en anneaux concentriques d'angles solides compris entre θ_i et θ_i + δθ_i. Chaque plage d'angle solide correspond à la diffraction de particules de diamètre compris entre di et di + δd. L'intensité lumineuse mesurée au niveau de chaque cellule est directement proportionnelle au nombre de particules ayant le diamètre correspondant.

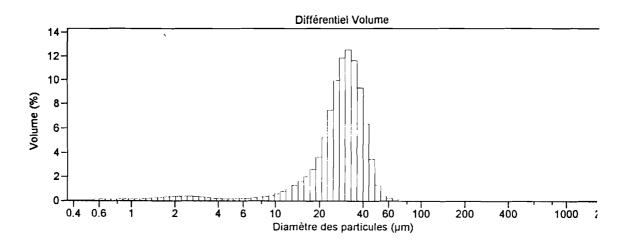
II.3.5.2 Mode opératoire

La taille des grains d'amidon a été analysée à l'aide d'un granulomètre laser COULTER LS 230 (Coulter Corporation, Miami, Florida USA). Environ 10 % de poudre d'amidon (P/V) sont mis en suspension dans de l'éthanol. Les grains d'amidon sont dispersés dans un premier temps dans le bain par agitation ultrasonique pendant 30 s, pour éviter la formation d'agrégats. Après 90 s d'agitation, les données sont traitées par des calculs matriciels à partir des intensités lumineuses détectées par les cellules photoélectriques concentriques. Ces données sont transformées à l'aide d'un logiciel adapté en diamètre moyen en fonction du volume (figure 39).

II.3.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de réaliser une étude topographique des grains d'amidon. Les échantillons d'amidon sont déshydratés par congélation, puis recouverts d'une fine pellicule d'or (100 – 200 Ä) par

Nom du fichier: ASSAWA.\$01 Sauvegarde: assawa Echantillon: Opérateur: Analyse N°: 15 amani Commentaires: ultrason3 Modèle optique: Fraunhofer Module de Haute Sécurité pour Solvants 18:21 9 Fév. 1999 Durée: LS 230 90 Secondes Effectuée à: Vitesse pompe: 25 Conc. optique: 9% Ethanol Liquide: Vers. logiciel: 2.11 Instrument: 2.02 2.02



Volume Statistiques (Arithmétique) assawa.\$01 Calculs de 0.375 µm à 2,000 µm Volume 100.0% Moyenne: 28.08 µm 10.79 µm Ecart-type: Médiane: 28.96 µm C.V.: 38.4% D(3,2): 14.03 µm Skewness: -0.422 Dissymétrie à gauche Mode: 31.50 µm Kurtosis: 0.447 Leptokurtique 10 50 90 Taille µm 13.71 22.49 28.96 35.13 40.83

Figure 39 : Détermination des différents paramètres de granulométrie des amidons d'igname.

évaporation cathodique en utilisant un évaporateur de métaux sous vide (JEOL JFC 1100). Les échantillons ainsi préparés sont examinés avec un microscope électronique à balayage (JEOL 840A), sous une tension de 10 kV.

II.4 Méthode d'étude des propriétés fonctionnelles

II.4.1 Stabilité du gel d'amidon au froid

II.4.1.1 Evaluation de la synérèse des gels d'amidon

II.4.1.1.1 Principe

La définition physique de la synérèse est la séparation spontanée de liquide à partir de suspension de gel ou de colloïde causé par contraction du gel (Lapedes, 1978). La synérèse nette se définit selon Zheng et Sosulki (1998) comme étant l'expulsion d'une partie de la phase soluble hors du gel. Elle est définie par la formule suivante :

où E.Ex = eau expulsée : l'eau relâchée par le gel après réfrigération ou traitement de congélation-décongélation et enlevée par décantation puis mesurée

E.Ab = eau absorbée : l'eau enlevée par centrifugation après élimination d'eau expulsée.

E.Lib = eau libre : l'eau séparée par centrifugation de gel fraîchement préparé.

Cependant, les tests de synérèse utilisant la centrifugation, comme proposée par Schoch, (1968), mesurent la totalité de l'eau expulsée et l'eau absorbée par le gel.

II.4.1.1.2 Mode opératoire

II.4.1.1.2.1 Préparation et traitement des gels d'amidon

La préparation des gels est faite avec 4 % (p/p) d'amidon en base sèche (8 g d'amidon dans de l'eau, ramené à 200 g). La solution est chauffée pendant 15 min sous agitation minimum à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. Le gel ainsi préparé est distribué dans des tubes à centrifuger à raison de 10 g ± 0,5 g par tube. Deux tubes ont été conservés à la température ambiante (26 ± 1 °C) pendant 20 min avant d'être centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse réfrigérée (ALRESA) à 2660 x g à 20 °C pendant 30 min. Ceci constitue le % de synérèse à la semaine 0. Le reste des tubes est reparti en deux groupes dont l'un est mis à congeler à -20 °C dans un congélateur (PHILCO, Etats Unis) et l'autre est mis à réfrigérer à 4 °C au réfrigérateur (HOTCOLD-S, Selecta, Espagne) pendant 8 semaines. Chaque semaine, deux tubes de chaque groupe sont retirés; Les gels congelés (-20 °C) sont décongelés à 50 °C pendant 90 ± 5 min puis centrifugés dans les mêmes conditions que précédemment. Quant aux gels réfrigérés (4 °C), ils ont été laissés à la température ambiante pendant 60 ± 5 min puis centrifuger comme précédemment.

II.4.1.1.2.2 Mesure de la synérèse

La synérèse est mesurée selon la méthode de Schoch (1968) décrite par Eliasson et Kim (1992) et Zheng et Sosulski, (1998). Après la centrifugation, le surnageant est recueilli et pesé. La synérèse est déterminée par le rapport de la masse (g) d'eau séparée par la masse (g) de l'échantillon ; selon la formule :

Synérèse (%) = liquide séparé (g) x 100 / masse totale de l'échantillon (g). [26]

II.4.1.2 Détermination de la clarté des gels d'amidon

La méthode de Craig et al. (1989) et de Zheng et al. (1998) a été utilisée pour la détermination de la clarté des gels d'amidon. Une suspension aqueuse d'amidon (1 % de MS) est mis à bouillir à 100 °C pendant 30 min dans un Becher (pyrex), sur plaque magnétique chauffante sous agitation constante minimale. Le pourcentage de transmittance (T) a été mesuré au spectrophotomètre (spectronic 20 D+), à 620 nm après refroidissement de l'empois à 30 °C. Les tubes contenant les gels d'amidon ont été stockés au réfrigérateur (HOTCOLD-S, Selecta Espagne) à 4 °C pendant 4 semaines. Chaque semaine le pourcentage de transmittance est déterminé sur deux tubes.

II.4.2 Méthode d'étude du comportement en gélatinisation

II.4.2.1 Observation de la cinétique de gélatinisation au microscope polarisant à platine chauffante

Le gonflement des grains d'amidon ainsi que la disparition des croix de biréfringence en fonction de la température ont été suivis au microscope polarisant Leica DML (Leica Microsystems Wetzlar, Allemagne), équipé d'une platine chauffante (Mettler Toledo FP 82 HT, Suisse) et d'une vidéocaméra. Un aliquote d'une suspension de 1 % d'amidon est monté entre lame et lamelle sur la platine chauffante réglée à une cinétique de cuisson de 6 °/min de 30 à 90 °C. La prise de vue est faite au grossissement 40, avec une acquisition d'image de 1photo/sec. Le traitement des images est réalisé après impression. L'accroissement du volume des grains d'amidon est déterminé à l'aide d'une table graphique digitalisée Océ Graphics (version Océ G6421), muni d'un logiciel de calcul des volumes Design-cad version 4:2.

II.4.2.2 Analyse des propriétés d'empesage

Les propriétés d'empesage des amidons ont été déterminées sur une suspension à 4% MS (p/p) à l'analyseur rapide de viscosité (RVA),

II.4.2.2.1 Principe

Le viscoamylographe RVA enregistre en continu la consistance d'un produit subissant une cinétique de chauffage / refroidissement contrôlée. Il permet l'étude globale de l'évolution des caractéristiques rhéologiques (propriétés épaississantes) des empois d'amidon en fonction de la température.

II.4222 Mode opératoire

28 g d'une suspension d'amidon à 4% (P/P), dans l'eau (pH₇) sont analysés au RVA, model 3D (Newport Scientific, Narrabeen, Australie), selon le profil suivant: Préchauffage à 30 °C pendant 1 min, cuisson de 30 °C à 90 °C à 6 °C/min, maintien constant à 90 °C pendant 5 min, et refroidissement jusqu'a 50 °C, à 6 °C/min à une agitation constante de 160 tours/min. Trois paramètres sont mesurés au viscoamylogramme : La température d'empesage (PT), la viscosité au début du plateau à 90°C (12 min V_{90}), et la viscosité finale à 50 °C (23 min V_f).

II.4.2.3 Solubilité - gonflement - fraction volumique de la phase dispersée (Φ)

Le gonflement, la solubilité et la fraction volumique de la phase dispersée (Φ), ont été déterminés par la méthode décrite par Mestres *et al.* (1997). Une suspension à 4 % (MS, P/P) d'amidon dans l'eau, est mise à cuisson au RVA, selon le profil de cuisson décrit précédemment à l'analyse des propriétés d'empesage. L'expérience est stoppée après 12 minutes (début du plateau à 90 °C) ou 23 min à la fin de l'expérience (à 50 °C). L'empois est immédiatement transféré dans des tubes à centrifuger de 50 cm³. Après 5 min de centrifugation à 5000 x g à 25 °C, le surnageant et le culot sont collectés et pesés (Psu et Pcu respectivement). Ils sont ensuite séchés à 100 °C pendant 24 h pour le surnageant et 48 h pour le culot, puis les poids secs déterminés respectivement (PSsu et PScu). Trois paramètres ont été calculés selon

la méthode précédemment décrite par Mestres et al. (1997): La concentration en matériel solubilisé dans le surnageant (solubilité), la quantité d'eau absorbée par le culot (gonflement) et la fraction de volume occupée par la phase dispersée (Φ), selon les formules 27, 28, et 29 respectivement:

Solubilité (g.dm
$$^{-3}$$
) = PSsu /(Psu - PSsu) [27]

$$\Phi = (27,625 - (Psu - PSsu))/27,625$$
 [29]

où 27,625 représente le volume total (cm³) de l'empois, sachant que la densité de l'amidon est égale à 1,5 g.cm³.

II.4.3 Détermination de la stabilité du gel d'amidon en milieu acide

7 % d'amidon (P/P, MS), sont dispersés soit dans un tampon phosphate 2 M (pH₇) soit dans un tampon citrate-phosphate, 2 M (pH₃), puis analysés au RVA, model 3D (Newport Scientific, Narrabeen, Australie), selon le profil de cuisson décrit précédemment à l'analyse des propriétés d'empesage. Deux paramètres sont mesurés sur le viscoamylogramme: La viscosité finale à pH₃ (VpH₃) et la viscosité finale à pH₇ (V pH₇). La stabilité en milieu acide est déterminée par formule la suivante :

$$V pH_3 / V pH_7$$
 [30]

II.4.4 Détermination de la Stabilité du gel d'amidon au cisaillement

La stabilité des gels d'amidon au cisaillement mécanique a été évaluée au RVA sur une suspension aqueuse d'amidon à 7 % (MS, P/P, pH₇), selon le profil de cuisson standard. Deux paramètres ont été déterminés : la viscosité finale (V_{160tpm}) obtenue dans les conditions standards de cisaillement (à 160 tpm) et la viscosité finale (V_{960tpm}) obtenue à partir d'un cisaillement maximum au plateau à 90 °C (5 min à 960 tpm), sur le profil standard. La résistance au cisaillement des gels d'amidon a été calculée selon la formule suivante :

$$V_{960tpm} / V_{160tpm}$$
 [31]

Il.4.5 Détermination de la stabilité du gel d'amidon au traitement thermique

Un échantillon de 28 g de gel est préparé au RVA à partir d'une suspension à 4 % d'amidon (MS, P/P, pH₇). L'expérience est stoppée après 12 min à 90 °C comme précédemment décrit dans Solubilité - gonflement - Phi. L'empois est aussitôt autoclavé à 121 °C pendant 1 h, puis refroidi jusqu'à 30 °C. Les viscosités du gel autoclavé (V₁₂₁) et d'un gel non autoclavé (V₃₀) ramené directement à 30 °C après empesage à 90 °C sont mesurées au viscosimètre Haake VT-550 (Allemagne) avec une contrainte de cisaillement de 140 s⁻¹ en utilisant un module NV. Le degré de résistance à la température est calculé par la formule suivante :

$$V_{121} / V_{30}$$
 [32]

II.5 Méthodes statistiques

Les analyses de variance (ANOVA) à p < 0,05, des moyennes et écart-types ; les analyses en composante principale (ACP) ainsi que les régressions multiples ont été réalisées à l'aide des logiciels de statgraphics (version 2.1) et de Statlticf (Boigneville, France).

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Propriétés physico - chimiques et fonctionnelles de l'amidon d'igname

Dans ce premier chapitre nous allons mettre en exergue chez les ignames de Côte d'Ivoire l'ensemble des caractéristiques fondamentales indispensables dans l'étude des amidons de façon générale. Ces propriétés physico-chimiques et fonctionnelles étant spécifiques à chaque amidon, cette première partie de l'étude va nous permettre à l'aide d'une analyse en composantes principales, de les classifier en groupes homogènes aux propriétés identiques.

I.1 Caractéristiques chimiques de l'amidon

L'analyse chimique de l'amidon extrait des différents tubercules d'igname montre globalement (tableau X) des teneurs très faibles (< 0,3 % en base sèche) en composés résiduels non amylacés (cendres, fibres, protéine, lipides). Les teneurs résiduelles en cendres varient de 0,08 % à 0,38 % en base sèche chez les amidons de *D. alata*, de 0,04 % à 0,26 % chez les amidons du complexe *D. cayenensis-rotundata*. Cette teneur est d'environ 0,21 % chez les amidons de *D. esculenta* et de 0,02 % Chez *D. dumetorum*. Les teneurs en cellulose brute restent globalement les plus élevées : en moyenne 0,36 % chez les *D. alata*, de 0,05 à 0,37 % chez le complexe *D. cayenensis-rotundata*, 0,35 % chez *D. dumetorum* et de 0,05 à 0,10 % chez *D. esculenta*. Les teneurs résiduelles en protéine brute des amidons sont variables. La teneur la plus élevée se rencontre chez *D. dumetorum* (0,68 % en base sèche) et la plus faible (0,07 % chez le cultivar esculenta 6). La teneur résiduelle

Tabeau X. : Composition chimique des amidons d'igname [% Matière sèche]

Cultivars	Nom taxonomique	Cendres	Cellulose brute	Protéines	Lipides	Amylose
Bodo		0,08	0,36	0,35	0,09	27,1
Daminangba		0,18	0,38	0,21	0,11	25,3
Florido	D. alata	0,13	0,38	0,19	0,11	27,1
Soglan		0,38	0,36	0,20	0,09	26,8
Suidié		0,17	0,37	0,23	0,10	27,4
Assawa		0,09	0,38	0,18	0,10	26,2
assobayérè		0,22	0,35	0,20	0,05	26,0
Frou		0,19	0,27	0,11	0,07	27,1
Kangba		0,09	0,36	0,22	0,03	25,2
Kouba		0,26	0,31	0,22	0,04	25,9
Kpassadjo	D. cayenensis-ı	0,06	0,37	0,19	0,10	27,2
kpokpokpo	rotundata	0,11	0,36	0,26	0,06	26,8
Kponan		0,12	0,37	0,15	0,10	25,4
Krenglé		0,07	0,37	0,26	0,10	28,8
Lokpa		0,04	0,09	0,23	0,09	25,2
sopèrè		0,07	0,05	0,21	0,08	26,7
Dumetorum	D. dumetorum	0,02	0,35	0,68	0,08	16,6
Esculenta 154	3	0,22	0,06	0,37	0,07	14,8
Esculenta 5	D. esculenta	0,22	0,05	0,39	0,09	15,7
Esculenta 6		0,23	0,09	0,07	0,06	17,1
Esculenta 7		0,21	0,10	0,18	0,09	14,1

en matière grasse reste très faible : de 0,09 % à 0,11 % chez *D. alata* ; 0,03 % à 0,10 % chez *D. cayenensis-rotundata*. ; de 0,06 % à 0,9 % chez les cultivars de *D. esculenta* et de 0,08 % chez *D. dumetorum*. La technique d'extraction utilisée a ainsi permis d'obtenir des échantillons d'amidon d'igname avec une moyenne de 99 % de pureté.

La teneur en amylose varie en fonction de l'espèce (tableau X). L'analyse de variance à p < 0,05 permet de distinguer deux groupes : le premier à teneur élevée en amylose et regroupant les amidons de *D. alata* et du complexe *D. cayenensis-rotundata* avec une moyenne proche de 26 % en base sèche ; et le second à faible teneur en amylose composé des amidons de *D. esculenta* et de *D. dumetorum* (16 % en bs).

I.2 Caractéristiques morphologiques des grains

Les microphotographies des grains d'amidon d'igname observés au microscope électronique à balayage (figure 40) montrent des formes variables en fonction des espèces. Chez les cultivars du complexe *D. cayenensis-rotundata*, les granules sont ovoïdes plus ou moins aplatis (figure 40 a); ensuite les grains d'amidon des cultivars de *D. alata* présentent des granules ovoïdes plus ou moins arrondis (figure 40 b); et enfin les granules de *D. esculenta* et *D. dumetorum* ont une forme polygonale (figure 40 c et d).

La distribution de fréquence du diamètre des grains d'amidon est très variable et fonction de l'espèce. Dans l'ordre décroissant, on distingue *D. cayenensis-rotundata* avec le cultivar « kangba » (10 et 60 μm), *D. alata* exemple « Daminangba » (5 à 35 μm) et *D. esculenta* qui

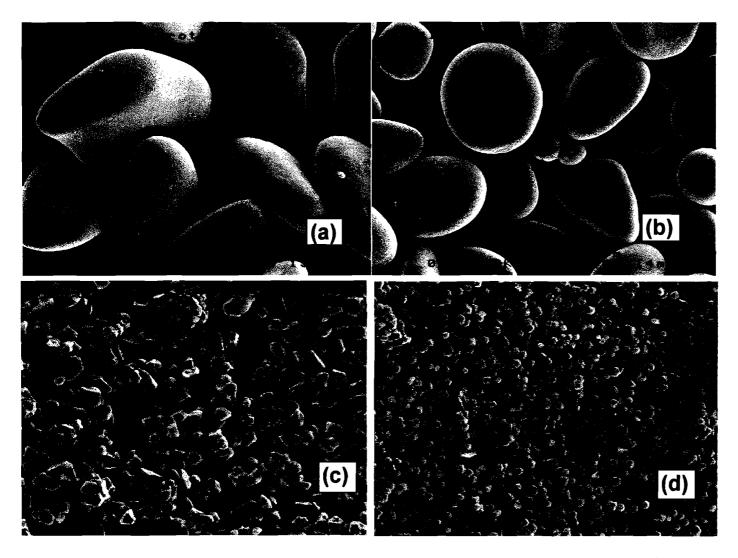


Figure 40: Microphotographies des grains d'amidon d'igname observés au microscope électronique à balayage (Gx1500) a = Kangba (*D. cayenensis-rotundata*), b = Daminangba (*D. alata*), c = esculenta 6 (*D. esculenta*), d = *D. dumetorum*

présente une distribution des tailles des grains compris entre 1 et 20 μm (figure 41). On peut aussi remarquer une certaine hétérogénéité entre les groupes. C'est le cas particulier du cultivar « Florido » appartenant à l'espèce *D. alata* et ayant un grand diamètre moyen (29,3 μm) et le cas inverse du cultivar « Kouba » (*D. cayenensis-rotundata*) de diamètre moyen 20,4 μm (tableau XI).

L'analyse de la variance des diamètres moyens confirme les trois différents types d'amidon. La distribution de fréquence des diamètres moyens des grains montre que la taille des grains d'amidon d'igname varie en fonction de l'espèce. Dans l'ordre décroissant, on distingue les cultivars du complexe *D. cayenensis-rotundata*, dont les granules présentent un diamètre moyen de 26,4 μm (tableau XI), les granules d'amidon des cultivars de *D. alata* avec un diamètre moyen de 21,5 μm et les granules d'amidon de *D. esculenta* et *D. dumetorum* de diamètre moyen 6,6 μm. Du fait de la petite taille des granules d'amidon de *D. dumetorum* la courbe de distribution n'a pas pu être établie par l'analyse au néphélomètre laser à cause de la formation d'agrégat. La taille moyenne des grains est de 2,2 μm mesurée par microscopie électronique.

I.3 Propriétés physico-chimiques

I.31 Viscosité intrinsèque

A l'analyse des résultats de la viscosité intrinsèque, on distingue deux grands groupes significativement différents (p < 0,05). L'amidon des différents cultivars du complexe *D. cayenensis-rotundata* et de *D. alata*

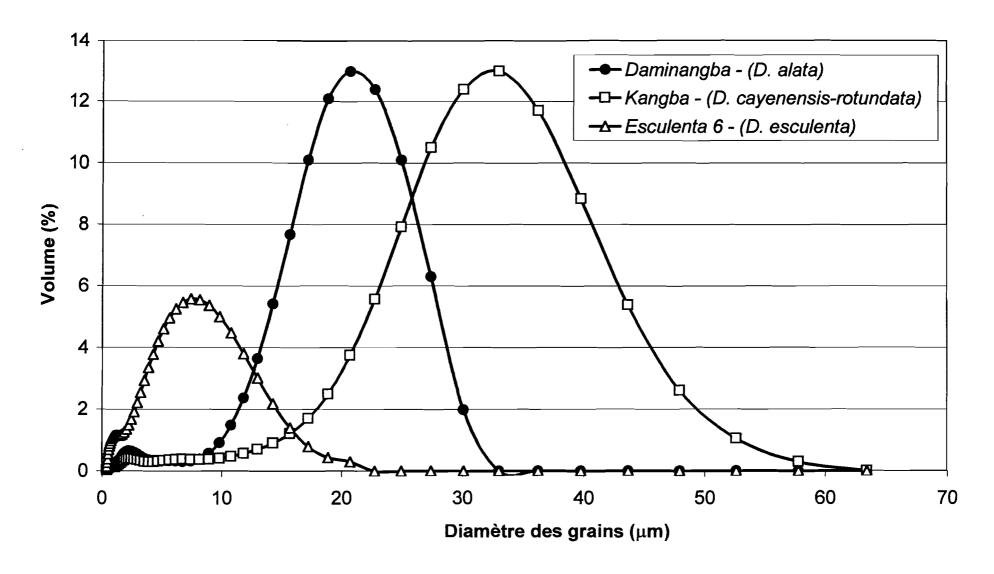


Figure 41: Distribution de fréquence des grains d'amidon d'igname

présente des viscosités intrinsèques élevées (en moyenne 190 cm³.g¹¹). A l'opposé, les plus petites viscosités intrinsèques sont observées chez les cultivars de *D. esculenta* et de *D. dumetorum* dont la moyenne est de 130 cm³.g¹¹ (tableau XI).

1.32 Température et enthalpie de gélatinisation

La variation d'enthalpie (Δ H), est plus forte pour les amidons de D. esculenta (18,0 à 20,3 Joule/g) avec une moyenne de 19,4 J.g⁻¹ (tableau XI). Elle est plus faible pour les amidons du complexe D. cayenensis-rotundata (en moyenne 14,9 J.g⁻¹). Les amidons de D. alata et D. dumetorum présentent des valeurs intermédiaires (\sim 16,5 J.g⁻¹). Chaque groupe est assez homogène avec un écart type résiduel de 1 J.g⁻¹, à l'exception du cultivar « Florido » (D. alata), qui a une faible enthalpie de gélatinisation (14,4 J.g⁻¹), typique des amidons du complexe D. cayenensis-rotundata.

La température de gélatinisation, d'une moyenne globale de 74,1°C, varie peu d'une espèce d'igname à l'autre. L'analyse de variance donne deux groupes, dont le premier est composé de *D. alata*, *D. cayenensis-rotundata*, *D. esculenta* avec des valeurs moyennes qui sont respectivement de (75,4; 73,3; 72,8 °C). Seul l'amidon de *D. dumetorum* présente une température de gélatinisation élevée de l'ordre de 81 °C (tableau XI).

En microscopie optique (lumière polarisée), la croix de biréfringence est très difficilement visible pour les grains de petite taille (*D. esculenta* ou *D. dumetorum*). Ce qui rend difficile le suivi de la cinétique de gélatinisation. Par contre, pour les gros grains, la perte de la

Tableau XI: Caractéristiques physico-chimiques des amidons d'igname

Espèces	Cultivars	Diamètre des grains [μm]	Température de Gélatinisation[°C]	Variation d'enthalpie (∆H) [J. g ⁻¹]	Viscosité intrinsèque [cm³.g-¹]	Cristallinité [%]	Type cristallin [%B]
	Bodo	20,1	74,7	18,1	173	41	100
	Daminangba	18,6	75,6	16,1	185	40	100
D. alata	Florido	29,3	75,8	14,4	186	31	65
	Soglan	19,7	75,6	16,1	178	36	100
	Suidié	20,0	75,3	16,6	207	38	100
moyenne ± ác	adilypa D. alata	21,5544	754 ±04	18,3" ± 1,3	185.8°± 13	37	20 7
	Assawa	28,1	76,5	14,8	190	27	65
	assobayérè	25,9	73,6	15,9	178	36	70
	Frou	23,4	71,0	14,4	195	35	65
	Kangba	30,0	75,8	14,3	217	33	65
	Kouba	20,4	72,1	14,3	185	35	65
D. cayenensis-rotundata	Kpassadjo	25,4	74,4	14,9	180	39	65
	kpokpokpo	25,0	70,9	15,2	189	41	60
	Kponan	27,0	73,4	13,7	197	45	50
	Krenglé	28,8	69,9	14,9	217	42	60
	Lokpa	25,8	76,9	14,9	199	35	100
	sopèrè	30,9	71,9	16,7	178	38	100
mogenie i bisklyps		ete 20,4°±3,0	73.8°±2.4	14,0°±0,8	183.2"±14	97	68"
D. dumetorum	Dumetorum	2,2 ^b	81,7 ^a	16,7 ^b	128 ^b	37ª	O ^c
	Esculenta 154	6,0	72,6	20,3	134	35	100
D. esculenta	Esculenta 5	6,0	72,3	19,5	116	31	65
	Esculenta 6	6,2	73,6	19,7	118	26	65
	Esculenta 7	5,8	72,7	18,0	119	32	100
moyenne 2 écari	Aype D. esculonts	6.0°±0.2	72.8°±0.6	1947±1,0	121,8°±8,3	39	80 [#]

Les moyennes affectées de lettre différente sur la même colonne sont significativement différentes à p<0,05

croix de biréfringence commence pour les premiers grains aux environs de 72,9 °C chez le cultivar « Soglan » (*D. alata*) et 75,6 °C chez le cultivar « Lopka » (*D. cayenensis-rotundata*). La plage de température dans laquelle on trouve des grains gélatinisés en mélange avec des grains natifs montrant la croix de biréfringence est relativement étendue : 5 °C pour « Soglan » (de 73 à 78 °C) et 3 °C pour « Lokpa » (de 75,6 à 78,7 °C). On observe que la disparition totale de la croix de biréfringence survient alors que le grain a déjà plus que doublé de volume (figure 42). La moyenne des températures de disparition des croix est de 76,7 ± 1,1°C pour « Lopka » (sur 9 grains mesurés) et de 75,9 ± 2,0 °C, pour « Soglan » (sur 7 grains mesurés) (figure 42). Ces valeurs sont conformes à celles obtenues par analyse d'enthalpie différentielle (tableau XI).

1.33 Cristallinité et type cristallin

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (figure 43) montrent des différences notables entre les types cristallins des amidons d'igname. Un seul échantillon est à 100 % de type A (*D. dumetorum*). Les amidons du complexe *D. cayenensis-rotundata* sont un mélange de types cristallins proche du type B à 70 % en moyenne, contre 30 % de type A. Ils sont significativement différents du type cristallin de l'amidon des cultivars de *D. alata* qui présentent une valeur moyenne de 93 % du type B et de ceux de *D. esculenta* qui forment un groupe intermédiaire avec environ 83 % de type B (tableau XI). Cependant il y a une forte variabilité dans chaque groupe avec un écart type résiduel de 17. Ainsi 2 des 4 cultivars de *D. esculenta* (Esculenta 5 et 6) et le cultivar « Florido » (*D. alata*) contiennent 35% de type A. Par contre au sein du complexe *D.*

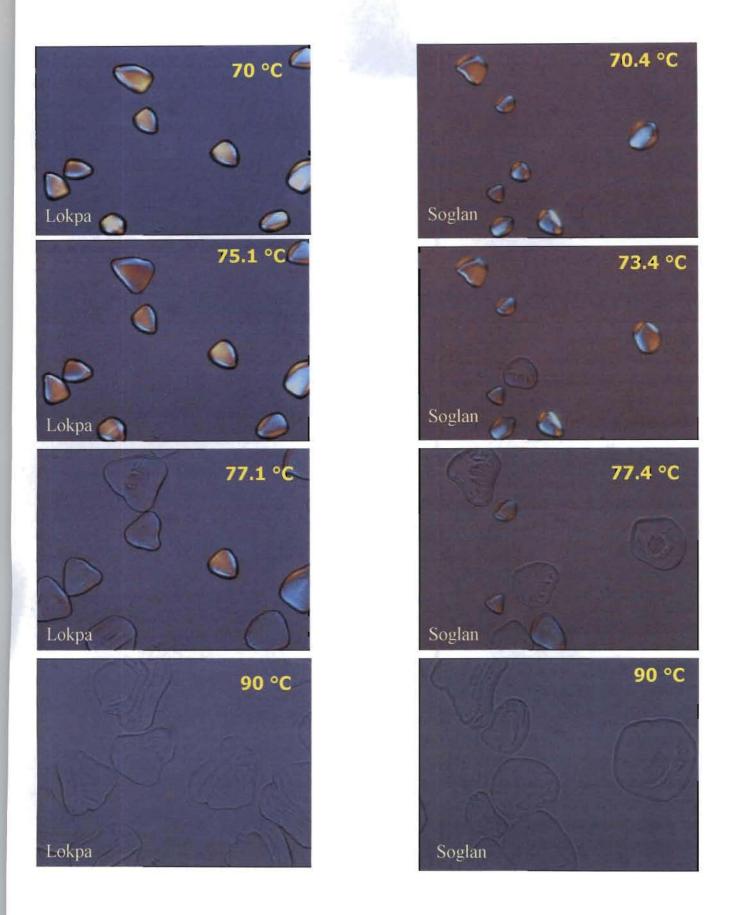


Figure 42: Cinétique de gélatinisation en fonction de la température des grains d'amidon de Lokpa (*D. cayenensis-rotundata*) et de Soglan (*D. alata*), observés au microscope polarisant à platine chauffante (G x 40).

cayenensis-rotundata les cultivars « Lokpa » et « Sopèrè » sont à 100 % de type B (tableau XI).

Le degré de cristallinité des amidons d'igname varie entre 26 % et 45 %, avec une moyenne globale de 36 %. Il n'existe pas de différence significative entre les différentes espèces, cependant on peut remarquer au sein du complexe *D. cayenensis-rotundata* la présence d'amidon à faible taux cristallin (assawa) et des amidons à fort degré de cristallinité (Kponan). Les cultivars de *D. esculenta* présentent les plus faibles taux de cristallinité en amidon (en moyenne 31 %) par rapport aux autres espèces (tableau XI).

I.4 Propriétés fonctionnelles des amidons d'igname

I.41 Propriétés rhéologiques

La température d'empesage (PT) des amidons d'igname pour des suspensions à 4 % d'amidon est voisine de 82,1 ± 3,3 °C (tableau XII). La température d'empesage la plus élevée (87 °C) est mesurée chez *D. dumetorum*, tandis que les plus faibles températures d'empesage (78,7 ± 2,8 °C) sont rencontrées chez les amidons de *D. esculenta*. La température d'empesage des amidons de *D. alata* et du complexe *D. cayenensis-rotundata* occupe une position intermédiaire avec 83 °C en moyenne (tableau XII).

L'analyse de variance montre deux groupes d'amidon d'igname qui développent des viscosités apparentes (mesurées au RVA) significativement différentes. Les gels obtenus à partir des amidons de D. alata et du complexe D. cayenensis-rotundata sont les plus visqueux

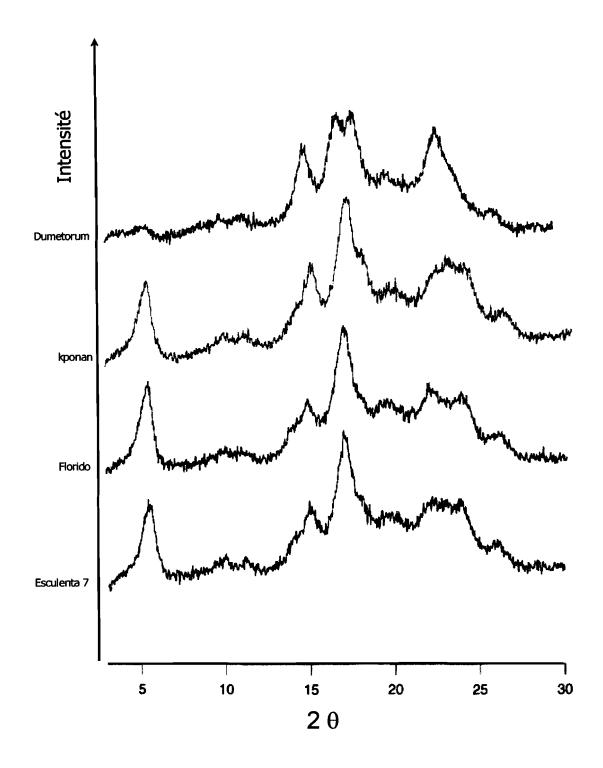


Figure 43: Spectres de diffraction des rayons X des amidons d'igname. Dumetorum (*D. dumetorum*), Kponan (*D. cayenensis-rotundata*), Florido (*D. alata*), Esculenta 7 (*D. esculenta*).

 $(V_{90} = 24 \text{ RVU en moyenne})$, alors que ceux du groupe composé de *D.* esculenta et de *D. dumetorum* sont de faible viscosité (9 et 2,5 RVU respectivement) à 90 °C (Tableau XII).

Au refroidissement, les viscosités apparentes des amidons d'igname augmentent au-delà de 40 % pour atteindre une valeur moyenne de viscosité finale (V_f) de l'ordre de 29,2 RVU (tableau XII). Des résultats similaires sont obtenus en mesurant la viscosité réelle des gels au viscosimètre Haake. Les gels d'amidon de *D. alata* sont les plus visqueux (292,8 mPa.s en moyenne) et ceux de *D. dumetorum* les moins visqueux (61 mPa.s) (tableau XII).

On observe également une forte variabilité des viscosités des gels au sein du complexe *D. cayenensis-rotundata* où l'on trouve à la fois des gels de viscosités élevées, notamment pour « krenglè », « Sopèrè » et « kponan » (311, 301 et 232 mPa.s, respectivement), et des amidons de faibles viscosités comme « Assobayérè » et « kangba » avec des viscosités respectives de 99 et 50 mPa.s (tableau XII).

1.42 Clarté des gels d'amidon

La clarté des gels d'amidon d'igname est très variable (8,9 à 62,7%), avec une moyenne globale de 35,3 % de transmittance (tableau XII). L'analyse de variance présente trois groupes: les gels d'amidon les plus clairs (en moyenne 40 % de transmittance) regroupant les cultivars du complexe *D. cayenensis-rotundata* et ceux de *D. alata*; les gels opaques (8,9 % de transmittance) représentés essentiellement par les amidons de *D. dumetorum*; et un groupe intermédiaire formé par les amidons de l'espèce *D. esculenta* avec 24 % de transmitance en

Tableau XII: Propriétés rhéologiques et clarté des gels d'amidon d'igname

Espèces	Cultivars	Temperature d'empésage [°C]	V90 Viscosité RVA à 12 min [RVU]	Vf Viscosité RVA à 23 min [RVU]	Viscosité Haake [mPa*s]	Clarté des gels [% transmittance]
	Bodo	84,7	20,3	31,0	328	23,8
	Daminangba	81,5	25,7	35,4	219	62,7
D. alata	Florido	85,4	18,5	26,7	318	36,7
	Soglan	83,7	22,1	32,6	234	36,3
	Suldi é	79,3	31,7	38,7	364	27,3
noyear t/c		92 8 ±25	23.74.62	32.7	207	37,4°± 15,2
	Assawa	83,7	31,0	41,7	197	42,0
	assobayérè	86,4	4,8	14,0	99	21,0
	Frou	81,0	31,4	45,4	208	45,5
	Kangba	84,8	9,8	17,7	50	42,0
	Kouba	80,7	25,1	35,0	172	44,7
D. cayenensis-rotundata	Kpassadjo	85,6	15,0	25,1	148	51,8
	kpokpokpo	83,0	29,0	43,5	242	29,0
	Kponan	82,9	33,5	42,9	232	26,5
	Krenglé	80,4	38,0	41,9	311	41,5
	Lokpa	83,4	16,8	30,2	142	58,6
	sopèr è	76,3	39,1	45,6	301	44,9
nicyania Lai-it-typa	O experiencia come	e Par	249 2118	24.27	(0)	40,7% 11,1
D. dumetorum	Dumetorum	87,5ª	2,5 ^b	5,0 ^b	61 ^b	8,9°
	Esculenta 154	76,6	13,1	20,4	167	13,2
D. esculenta	Esculenta 5	77,1	11,5	19,2	178	21,8
	Esculenta 6	82,8	6,1	11,4	76	26,3
	Esculenta 7	78,2	5,6	10,1	113	37,6
moyenne ± écart	type D. esculonte	78,7°±2,8	9,1b±3,8	15.3	130 ⁴	24.7 ⁵⁵ ± 10.2

Les moyennes affectées de lettre différente sur la même colonne sont significativement différentes à p<0,05

moyenne (tableau XII). L'amidon du cultivar « Daminangba » donne le gel le plus clair avec une transmittance de 62 %.

Au-delà de cette classification, on peut constater une forte variabilité intra spécifique avec un écart type résiduel égal à 12. La classe 1 regroupe les gels les plus clairs (~60 % de clarté) provenant des cultivars « Daminangba » (*D. alata*) et « Lokpa » (*D. cayenensis-rotundata*), mais aussi des gels d'amidon opaques (en moyenne 20 % de transmittance) provenant des cultivars « Bodo » (*D. alata*) et « Assobayérè » (*D. cayenensis-rotundata*) (tableau XII).

I.43 Gonflement solubilité et fraction volumique de la phase dispersée (Φ).

L'analyse de la variance ne met pas en évidence de différence significative entre espèces (tableau XIII) pour le gonflement, la solubilité et la fraction du volume occupée par la phase dispersée (Φ) au cours de la cuisson. A 90 °C, sur des gels à 40 g.dm⁻³ d'amidon d'igname, ces amidons absorbent en moyenne 14,2 g d'eau par gramme de matière sèche, pour une solubilité de 9,8 g.dm⁻³ de matières solubilisées occupant en moyenne 72 % du volume de la suspension. Après refroidissement jusqu'à 50 °C (23 min sur le profil RVA), on constate un léger accroissement de 8% du pouvoir de gonflement moyen, ainsi q'une augmentation de la solubilité moyenne qui passe de 9,8 à 13,7 g.dm⁻³ de matières solubilisées (tableau XIII). Soit une augmentation de la solubilité moyenne de 39,8 % au cours du cycle.

L'amidon du cultivar « krenglè » (*D. cayenensis-rotundata*) est le plus soluble (11,4 et 23,2 g.dm⁻³ de MS), respectivement à 90 °C après

Tableau XIII : Gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée des amidons d'igname

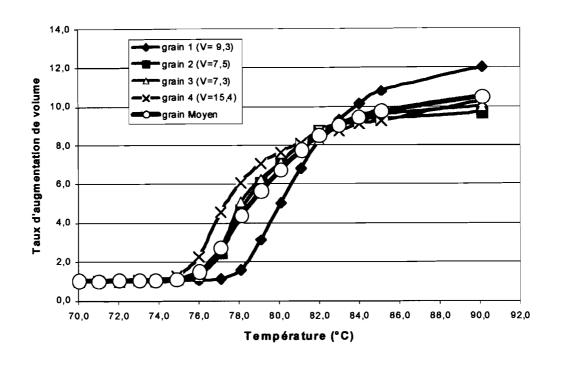
Espèces	Cultivars	Gel I	Gel RVA à 12 min (90 °C)			Gel RVA à 23 min (50 °C)		
		Gonflement [g x g ⁻¹]	Solubilité [g x dm ⁻³]	Φ	Gonflement [g x g ⁻¹]	Solubilité [g x dm ⁻³]	Φ	
-	Bodo	13,8	7,3	0,70	15,4	8,1	0,77	
D. alata	Daminangba	15,2	11,3	0,77	16,8	12,9	0,86	
	Florido	15,0	12,3	0,75	15,7	14,1	0,81	
	Soglan	15,3	10,9	0,76	15,8	13,0	0,83	
	Suidié	16,0	13,5	0,82	16,8	21,4	0,92	
moyana £ fc		16,1°± 0,8	11,1% 23	0,8** 0,01	16,17	13.0*	0,84°	
	Assawa	14,0	0,8	0,72	16,8	10,8	0,81	
	assobayérè	10,8	7,2	0,55	11,8	8,6	0,59	
	Frou	15,4	8,9	0,79	16,7	11,6	0,86	
D. cavenensis-rotundata	Kangba	11,7	6,9	0,57	12,4	9,6	0,62	
	Kouba	14,6	9,1	0,75	15,2	11,0	0,80	
	Kpassadjo	13,4	8,3	0,65	13,6	17,0	0,71	
•	kpokpokpo	14,0	8,6	0,73	15,6	14,1	0,84	
	Kponan	15,2	10,0	0,77	15,4	15,1	0,84	
	Krenglé	16,4	11,4	0,86	16,7	23,2	0,93	
	Lokpa	12,6	6,1	0,63	14,8	16,8	0,80	
	sopèrè	14,6	11,1	0,79	14,8	17,3	0,80	
moyenna t tearlty pa	D. esperimete-retunda	13,2% 1,7	8,7% 1,7	0.70°± 0.1	14.9*	34.15	0,78*	
D. dumetorum	Dumetorum	13,7ª	12,4ª	0,70ª	15,1ª	12,2ª	0,77ª	
D. esculenta	Esculenta 154	14,3	12,5	0,70	14,8	15,1	0,76	
	Esculenta 5	14,1	12,4	0,73	15,7	16,5	0,83	
	Esculenta 6	13,9	7,3	0,70	14,9	7,1	0,76	
	Esculenta 7	14,8	9,9	0,75	16,1	11,2	0,82	
mayenie & Scal	dype D. essalente	14,3% 0,4	10,5% 2,5	0,70°± 0,01	15,4*	12.0	0,79*	

Les moyennes affectées de lettre différente sur la même colonne sont significativement différentes à p<0,05

12 min de cuisson et à 50 °C après refroidissement à 23 min. Il possède aussi le pouvoir gonflant le plus élevé (~16,5 g.g⁻¹) à 90 °C comme à 50°C (tableau XIII). Par contre les gels d'amidon des cultivars « kangba » et « Assobayérè » appartenant au même complexe *D. cayenensis-rotundata* présentent à 12 min les plus faibles gonflements (11,7 et 10,8 g eau /g de MS respectivement), les plus faibles solubilisations (6,9 et 7,2 g de matières solubilisées par dm³ respectivement) et les plus faibles valeurs de Φ (0,57 et 0,55 respectivement). Le phénomène est le même à 23 min (tableau XIII).

1.44 Cinétique de gonflement

Le gonflement des grains d'amidon d'igname en fonction de la température observée au microscope optique à platine chauffante a permis de déterminer un taux de gonflement (volume du grain gonflé / volume initial) en fonction de la température de chauffage (figure 44). La réprésentation du taux de gonflement en fonction de la température met en évidence des vitesses d'hydratation et de gonflement des grains similaires (pentes identiques) pour une même espèce quelle que soit la température de début de gonflement des grains. Par contre d'une espèce à l'autre les taux de gonflement sont différentes. Chez le cultivar « Lokpa » (D. cayenensis-rotundata) on observe un gonflement très rapide des grains d'amidon entre 76 et 84 °C, pour se stabiliser au-delà de 86 °C; à la différence des grains d'amidon du cultivar « Soglan » (D. alata) qui gonflent lentement mais régulièrement de 74 à 90 °C (figure 44).



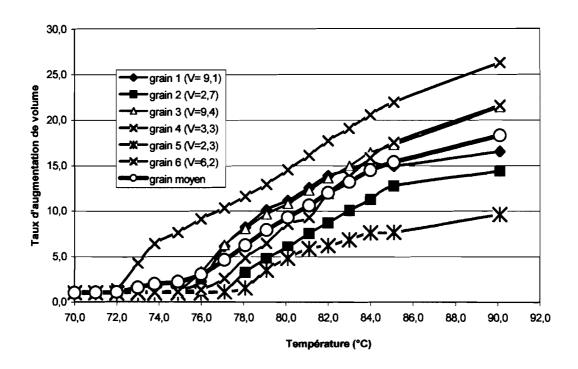


Figure 44: Taux d'accroissement du volume des grains d'amidon d'igname observé au microscope polarisant à platine chauffante.

Haut: Lokpa (D. cayenensis-rotundata), Bas: Soglan (D. alata)

1.5 Discussion

1.51 Propriétés physico-chimiques des amidons d'igname

Les teneurs en amylose relativement faibles (en moyenne 15 % en base sèche) des amidons de D. esculenta et de D. dumetorum ou élevées en amylose (autour de 25 % en bs) des amidons de D. cavenensis-rotundata et de D. alata sont en accord avec de nombreuses études antérieures (Rasper et Coursey, 1967; Delpeuch et al.,1978 ; Delpeuch et Favier, 1980 ; Emiola et Delarosa, 1981 ; Gallant et al., 1982 : Moorthy et Nair, 1989 : Faboya et Asagbra, 1990 ; Nkala et al., 1994 ; Farhat et al., 1999). La petite taille et la forme polygonale des grains d'amidon de D. esculenta et de D. dumetorum ont déjà été décrites par Rasper et Coursey (1967), Delpeuch et al. (1978) et Farhat et al. (1999), qui ont aussi trouvé une forme ovoïde ou ellipsoïde et des diamètres moyens de 20 et 35 µm pour les cultivars du complexe D. cayenensis-rotundata et de D. alata. Farhat et al. (1999), étaient aussi les premiers à rapporter une viscosité intrinsèque de D. esculenta et de D. dumetorum inférieure aux autres amidons d'igname. Emiloa et Delarosa (1981), ont par ailleurs trouvé que l'amidon de D. dumetorum avait une viscosité intrinsèque semblable à celle des autres amidons d'igname. Il faut noter que ces auteurs ont trouvé une teneur élevée en amylose (25 % bs) pour l'amidon de D. dumetorum, en contradiction avec les résultats d'autres auteurs (Rasper et Coursey, 1967 ; Delpeuch et al., 1978 ; Gallant et al., 1982 ; Nkala et al., 1994).

La température de début de gélatinisation des amidons d'igname est très élevée (74 °C) comparée à celle des autres amidons de

tubercule: près de 60 °C pour l'amidon de pomme de terre (Shiotsubo et Takahashi, 1984) et le manioc (Mestres et Rouau, 1997); autour de 67°C pour l'amidon de patate douce et de tania (Valétudie et al., 1995). Nos résultats sont en accord avec les travaux antérieurs (Valétudie et al., 1995 ; Farhat et al. ,1999) et en particulier avec les résultats de Farhat et al. (1999), qui ont trouvé une plus haute température de gélatinisation pour D. dumetorum (83,1 °C) par rapport à D. cayenensisrotundata (75 °C). La température d'empesage (PT) des suspensions de l'amidon d'igname est également élevée (> 80 °C). Cela est en accord avec les résultats antérieurs (Rasper et Coursey, 1967 ; Farhat et 1999), en particulier pour D. dumetorum Moorthy. précédemment mentionné par Rasper (1971). Les variations d'enthalpie (ΔH) des amidons d'igname sont dans la même gamme (17-18 J g⁻¹) précédemment décrite par Farhat et al. (1999). Ces valeurs sont les mêmes mesurées pour la pomme de terre et le manioc (Shiotsubo et Takahashi, 1984; Mestres et Rouau, 1997). La grande diversité dans la cristallinité des amidons d'igname, en particulier le modèle unique de type A de D. dumetorum, avait déjà été notée par Delpeuch et al. (1978) ; Gallant et al. (1982) et Farhat et al. (1999), mais notre étude présente pour la première fois la proportion relative des deux polymorphes et leur degré de cristallinité. Il faut noter qu'aucune corrélation n'existe entre le type cristallin et le degré de cristallinité.

L'indice de gonflement des amidons d'igname à 90 °C est dans la même gamme (10,8-16,4 g/g) comme déjà mentionné par Emiola et Delarosa (1981) (autour de 15,5 g/g pour *D. dumetorum*; *D. alata* et *D. cayenensis-rotundata* à 90 °C) et Rasper (1971) (entre 13,9 et 24,9 g/g à 95 °C pour les mêmes espèces). L'amidon d'igname a un pouvoir gonflant intermédiaire, entre les valeurs basses mesurées pour les

céréales et les hautes valeurs mesurées pour les autres amidons de tubercule tel que le manioc et la pomme de terre.

I.52 Analyse en composantes principales

Une analyse en composantes principales (ACP) des 21 cultivars en fonction des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (à l'exception des variables : clarté, viscosité, V_{90} , $V_{\rm f}$, température d'empesage qui ont été introduite comme des variables expliquées et n'intervenant pas dans l'analyse) a permis de dégager 3 axes principaux avec des pourcentages expliqués de 38,4, 27,5 et 13,4 % respectivement. La corrélation entre les variables et les axes principaux, permet de définir l'axe 1 comme représentatif des gros grains d'amidon, de viscosité intrinsèque et des teneurs en amylose élevées, mais de faible ΔH . L'axe 2 étant celui des faibles solubilité, gonflement et du Φ et l'axe 3, celui définissant le type cristallin B et les faibles températures de gélatinisation. La figure 45 représente une projection des variables selon les axes 1 et 3. La projection des individus sur les axes 1 et 3 montre que les ignames de Côte d'ivoire peuvent être regroupées en 3 classes homogènes (figure 46).

La première, regroupant les clones de D. alata (- Δ -) et ceux du complexe D. cayenensis-rotundata (- \bullet -). Les 5 clones de D. alata se retrouvent positionnés sur la portion gauche de ce nuage de points. Cette classe regroupe les 16 clones qui possèdent les plus gros grains d'amidon, les teneurs les plus élevées en amylose, ainsi que les fortes viscosités intrinsèques, les viscosités apparentes élevées, et les enthalpies de gélatinisation ((Δ H) faibles.

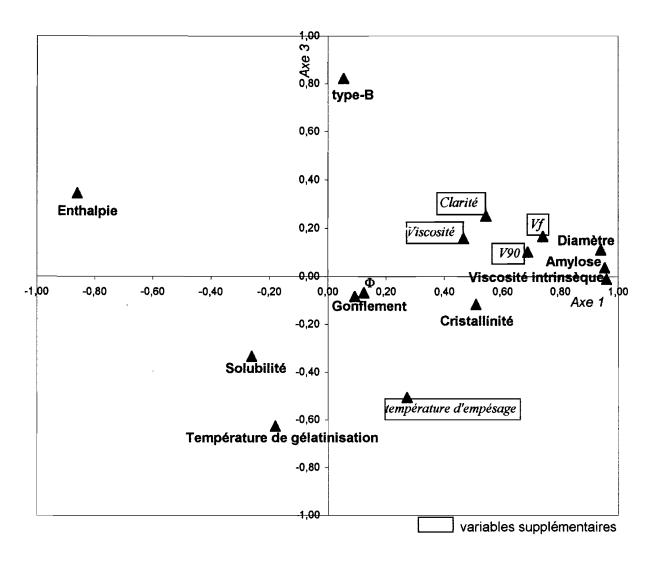


Figure 45: Cercle de corrélation des propriétés physicochimiques des amidons d'igname

Un second nuage de point se détache sur le quart supérieur gauche regroupant les 4 clones de *D. esculenta* (-■-), Cette classe est caractérisée par des amidons de petites tailles, des viscosités intrinsèques et apparentes faibles, et de ∆H élevées.

La troisième classe est constituée par le seul clone de *D. dumetorum* (-♦-). Cet amidon possède des propriétés voisines de ceux de la classe des *D. esculenta*, mais qui se différencie par le type cristallin 100 % A.

1.53 Propriétés fonctionnelles des amidons d'igname

Quant aux propriétés fonctionnelles des amidons de l'igname, les résultats de la viscosité sont en accord avec ceux de Farhat et al. (1999), qui classent la viscosité des empois d'amidon dans l'ordre décroissant suivant: D. alata > D. cayenensis-rotundata > D. esculenta > D. dumetorum. Les variables de la viscosité ont été projetées sur les axes principaux comme variables supplémentaires (figure 45) et sont liées aux axes 1 et 2 principalement. La viscosité apparente des amidons est corrélée positivement à la teneur en amylose, à la dimension du granule (axe 1), au pouvoir gonflant et à la fraction du volume de la phase dispersée (Φ , axe 2). Une régression multiple a permis de mettre en évidence après cuisson jusqu'à 90 °C (V_{90}) une équation de corrélation faisant intervenir le diamètre du grain comme un facteur supplémentaire au Phi pour expliquer la viscosité des gels :

$$V_{90} = -72,1 + 106 \times \Phi + 0,76 \times \text{diamètre du grain } (\mu \text{m})$$
 [33]

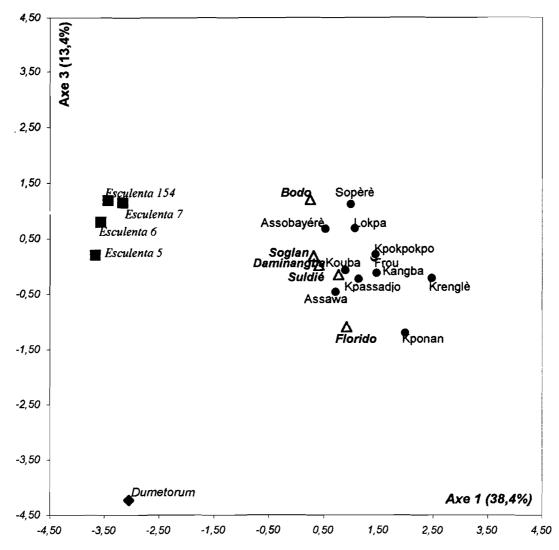


Figure 46: Analyse en composante principale des amidons d'igname en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

Cette formule permet d'avoir une bonne corrélation (R^2 = 0,88 à p < 0,01) entre la viscosité apparente, le volume occupé par la fraction dispersée et le diamètre des grains d'amidon (figure 47). De la même façon, deux variables (amylose et Φ) permettent de prédire à 79 % la viscosité apparente après refroidissement jusqu'à 50 °C (V_f):

$$V_f = -75.3 + 1.75 \text{ x amylose (% bs)} + 78.8 \Phi$$
 [34]

Le rôle essentiel joué par Φ dans la viscosité des empois et des gels d'amidon est bien connu (Ring et Stainsby, 1982; Doublier *et al.*, 1987; Steeneken, 1989) et la viscosité de l'empois d'amidon de maïs a déjà été modélisée à partir du Φ (Mestres *et al.*, 1997). D'autre part, les résultats antérieurs obtenus utilisant plusieurs amidons, extraits des racines et tubercules tropicaux en particulier, ont démontré que la viscosité de l'empois augmente avec la taille des grains d'amidon (Dufour *et al.*, 2000 ; Rao *et al.*, 1997).

Par ailleurs l'effet direct de l'amylose sur l'agrégation au cours de la gélification de l'amidon pendant le refroidissement et le stockage; et sa conséquence sur le gel rétrogradé a aussi été bien décrit (Orford *et al.*, 1987; German *et al.*, 1992; Zobel, 1984; Lii et *al.*, 1996). Il apparaît donc naturel que la viscosité de l'empois d'amidon, après refroidissement (V_f) soit corrélée positivement à la teneur en amylose.

Quant à la clarté des gels d'amidon, nos résultats confirment ceux de Moorthy (1999) et Rodriguez et Parsi-Ros (1982) qui ont mentionné en moyenne 60 % de transmittance pour des gels d'amidon de *D. alata* et de *D. cayenensis-rotundata*. Les gels des amidons de l'igname ne sont pas aussi clairs que ceux de l'amidon de pomme de terre et du

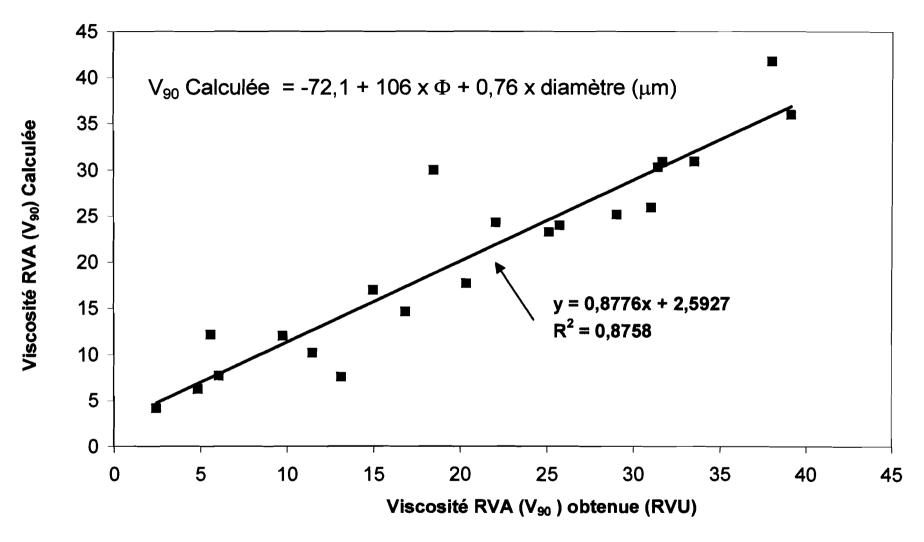


Figure 47: Corrélation entre la viscosité apparente à 90 °C, le diamètre des grains et le volume de la fraction dispersée de l'amidon d'igname

manioc (96 % et 73 % transmittance respectivement), mais dans quelques cas ils sont plus clairs que les gels de l'amidon de maïs (41 % transmittance) (Craig *et al.*, 1989).

La clarté des gels d'amidon est positivement corrélée à la viscosité finale V_f (r = 0,44), confirmant les résultats de Dufour *et al.* (2000). En outre, un coefficient de corrélation positive a été trouvé entre la clarté du gel et la dimension du granule d'amidon (r = 0,53), ainsi les petits grains de *D. dumetorum* et de *D. esculenta* donnent des gels plus opaques (tableau XII). Ces résultats sont en accord avec les conclusions des travaux de Craig *et al.* (1989), qui ont montré que l'opacité du gel est essentiellement due à la réfraction de la lumière sur les fantômes des grains d'amidon. Dans les gels des petits grains, le nombre de possibilité de la réfraction est plus grand que dans les gels à gros grains à la même concentration de l'amidon, et par conséquent l'indice de la réfraction est plus grand.

Le deuxième facteur qui favorise l'opacité, c'est la diffusion de la lumière des polymères et en particulier du réseau de polymères formés après gélification de l'amylose. La clarté d'un gel est donc une propriété très complexe faisant intervenir de nombreux facteurs, tels que la dimension du granule, le pouvoir gonflant, la teneur en amylose et les propriétés macromoléculaires de l'amidon (taille moléculaire et degré de branchement).

II. Caractérisation des propriétés moléculaires

Les différentes utilisations de l'amidon s'expliquent du fait de son caractère unique puisqu'il peut être utilisé directement sous forme particulaire, macromoléculaire ou monomérique. Les propriétés fonctionnelles de l'amidon (épaississantes, gélifiantes, stabilisantes...) dépendent de ses caractéristiques macromoléculaires. Ce second chapitre consiste en une investigation des propriétés moléculaires à savoir, le poids moléculaire moyen, le rayon de giration moyen et le degré de branchement des amidons d'igname de Côte d'Ivoire en comparaison avec certains amidons naturels de référence.

II.1 Caractérisation des standards

Quatre pullulanes standards (P_{10} , P_{20} , P_{200} et P_{800}) injectés dans le système de chromatographie d'exclusion moléculaire couplé à la diffusion de la lumière multiangles (HPSEC-MALLS) ont été étudiés dans les mêmes conditions que les amidons, à l'exception de l'usage d'extrapolation Zimm, qui est une méthode appropriée pour les grosses molécules. Les poids moléculaires moyens (M_p) obtenus sont compris entre 1,21 x 10^4 et 7,53 x 10^5 g mol $^{-1}$, les rayons de giration (R_g) varient de 20,6 nm pour P_{200} à 40,3 nm pour P_{800} et 100 % de rendement chromatographique et de solubilité (tableau XIV). Les R_g en dessous de 10 nm ne peuvent pas être déterminés par cette technique. Les incertitudes expérimentales pour M_p et R_g sont situées dans la gamme de 5 – 10 %. Les caractéristiques macromoléculaires obtenues pour ces glucanes standards par HPSEC-MALLS sont en accord avec les valeurs standards du fabricant. Une sérum albumine bovine (BSA) standard a

Tableau XIV: Caractéristiques macromoléculaires des Pullulanes Standards et de la Sérum Albumine Bovine

			Valeurs	de référ	ence	H₂O			
Echantillons	Rendement de solubilisation (%)	Rendement chromatogra phique (%)	M _p x 10 ⁴ (g x mol ⁻¹)	Mp/Mn	R _G (nm)	$M_p \times 10^4$ (g x mol ⁻¹)	Mp/Mn	R _G (nm)	
P10	100	100	1,18	1,18	3,18	$1,21 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,05$	ND	
P20	100	100	2,28	1,07	4,49	$2,17 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,01$	ND	
P200	100	100	21,20	1,13	18,00	23,55 ± 0,71	1,02 ± 0,05	20,60 ± 2,68	
P800	100	100	78,80	1,23	41,40	75,34 ± 3,77	1,04 ± 0,07	40,30 ± 1,21	
SAB	100	100	67,00 *	-	3,60	$6,71 \pm 0,20$	$1,09 \pm 0,05$	ND	

Les valeurs ont été déterminées en utilisant l'extrapolation de Zimm; . M_p = masse molaire moyenne en poids, R_G = rayon de giration, M_p/M_n = polydispersité. $\dot{}$: Coromili *et al.* (1993); ND : Non déterminé.

aussi été injectée dans le système HPSEC-MALLS dans les mêmes conditions que les autres standards. La valeur de M_p obtenue (6,71 x 10⁴ g mol⁻¹) (tableau XIV) est en accord avec les données de Coromili et Chang (1993). Ces résultats montrent la fiabilité de la méthode et de l'appareil expérimental utilisé pour l'étude des caractéristiques macromoléculaires.

II.2 Caractéristiques macromoléculaires de l'amidon solubilisé aux micro-ondes

II.2.1 Solubilisation des amidons

Dix échantillons d'amidons d'igname sont traités aux micro-ondes et injectés dans le système HPSEC-MALLS. Les taux de solubilisation varient entre 72 % pour le cultivar dumetorum et 98 % pour le cultivar bodo (moyenne: 85 %) (tableau XV). Les cultivars Dumetorum, kangba, sopèrè et assobayérè ont des taux de solubilisation inférieurs à 85 %, alors que les taux de solubilisation pour l'amidon de maïs, la pomme de terre, le blé et le manioc sont au-dessus de 85 %. Les rendements le chromatographiques qui réprésentent pourcentage de macromolécules qui ont traversé la colonne du système HPSEC-MALLS vont de 79 % pour dumetorum (D. dumetorum) à 96 % pour krenglè (D. cayenensis-rotundata) avec une moyenne de 91 % de récupération. Les rendements Chromatographiques sont au-dessus de 90 % pour les amidons de maïs, de la pomme de terre et du blé; et en dessous de 90% pour les cultivars d'igname « dumetorum », « kangba » et pour l'amidon de manioc. Les valeurs élevées des rendements obtenus pour les différents échantillons indiquent que les réponses de fractionnement sont bonnes pour tous les échantillons d'amidon, à l'exception de ceux

Tableau XV: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname en comparaison avec les amidons de maïs, du blé, de la pomme de terre et du manioc, solubilisés par traitement micro-ondes.

Variétés	Espèces	Rendement de solubilisation (%)	Rendement chromatogra phique (%)	M _p x 10 ⁸ (g x mol ⁻¹)	R _G (nm)	Mp/Mn	V _{RG}
bodo		98	90	2,12 ± 0,02	265 ± 2	8,37 ± 0,21	0,30 ± 0,01
daminangba	D. alata	91	95	$2,47 \pm 0,03$	271 ± 2	7,19 ± 0,19	$0,29 \pm 0,01$
florido		92	95	2,21 ± 0,02	280 ± 2	12,92 ± 0,30	$0,32 \pm 0,01$
assobayérè	·	81	90	2,80 ± 0,04	306 ± 3	17,40 ± 0,47	0,30 ± 0,01
kangba		75	86	$3,10 \pm 0,04$	309 ± 3	15,11 ± 0,44	$0,30 \pm 0,01$
kponan	D. cayenensis- rotundata	85	94	$2,61 \pm 0,03$	291 ± 3	10,95 ± 0,30	$0,31 \pm 0,01$
krenglè	Totanaata	89	96	1,97 ± 0,02	259 ± 2	$9,80 \pm 0,20$	$0,32 \pm 0,01$
sopèrè		81	96	$2,00 \pm 0,02$	261 ± 2	9,46 ± 0,18	$0,30 \pm 0,01$
esculenta 5	D. esculenta	91	94	1,88 ± 0,03	279 ± 2	8,82 ± 0,31	0,34 ± 0,01
dumetorum	D. dumetorum	72	79	3,27 ± 0,07	396 ± 6	21,66 ± 1,08	$0,35 \pm 0,01$
Maïs cireux	Z. maïs	88	95	3,41 ± 1,10	319 ± 18	2,56 ± 0,88	0,38 ± 0,02
Maïs normal	Z. maïs	93	98	1,85 ± 0,22	238 ± 8	1,33 ± 0,17	0,44 ± 0,01
blé ·	T.aestivum	97	91	1,41 ± 0,22	298 ± 7	$2,00 \pm 0,34$	0,47 ± 0,01
Pomme de terre	S. tuberosum	91	98	0.75 ± 0.07	170 ± 9	$3,87 \pm 0,49$	$0,58 \pm 0,02$
manioc	M. esculenta	95	87	1,43 ± 0,18	195 ± 8	1,87 ± 0,27	0,57 ± 0,03

de « dumetorum » et de « kangba ». Le mode de solubilisation utilisé peut être considéré comme adapté pour l'étude des caractéristiques structurales complètes des amidons.

II.2.2 Chromatogrammes d'amidon d'igname

Les chromatogrammes des amidons font apparaître deux pics réfractométriques (figure 48), à l'exception de l'amidon du maïs cireux (0% amylose) qui affiche un seul pic à un volume d'élution (Ve) de 5,3 ml. Par conséquent, le premier sommet à Ve égal à 5,3 ml a été attribué à la fraction d'amylopectine de forte masse moléculaire et le deuxième pic correspondant aux fortes volumes d'élution (Ve = 6.05 ml)correspondant à des masses plus faibles, est attribué à la fraction d'amylose (Bello-Pérez et al., 1998). Le signal de diffusion de la lumière, n'est constitué que d'un seul pic englobant à la fois le signal imputable à l'amylopectine et le signal imputable à l'amylose. La séparation entre amylose et amylopectine n'étant pas parfaite, le signal de diffusion de lumière correspond aux très fortes masses de l'amylopectine masque le signal de diffusion de la lumière de l'amylose qui a une masse plus faible. En effet pour un même volume hydrodynamique les molécules de l'amylopectine, étant plus grosses que celles de l'amylose, vont beaucoup influencer la masse moléculaire moyenne (M_o) et le rayon de giration (R_G) (Hanselmann et al., 1996; Bello-Perez et al., 1998; Roger et al., 1999; Roger et al., 2000; Roger et al., 2001).

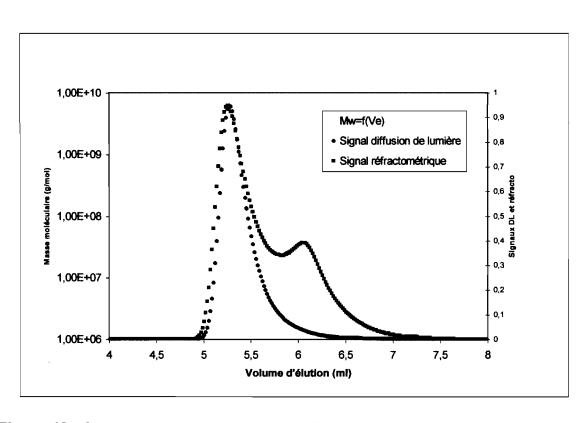


Figure 48 : Chromatogrammes de l'amidon d'igname variété daminangba solubilisé par traitement micro-ondes.

II.2.3 Masses moléculaires et rayons de giration des amidons d'igname

Pour le mais et les espèces d'igname étudiées, les valeurs de M_n mesurées sur le chromatogramme en diffusion de la lumière sur l'amidon total, varient de 1,85 x 10⁸ g.mol⁻¹ pour le maïs normal à 3,41 x 10⁸ g. mol⁻¹ pour le mais cireux, avec une moyenne de 2,56 x 10⁸ g.mol⁻¹ (tableau XV). Les rayons de giration moyens (R_G) de ces amidons sont dans la même gamme : approximativement 238 nm pour maïs normal à 396 nm pour « Dumetorum » (moyenne : 271 nm). Pour le maïs, les résultats obtenus pour M_p et R_G en intégrant le sommet du pic du signal de diffusion de la lumière de l'amidon (tableau XV) sont du même ordre que ceux obtenus par Roger et al.,1999, en utilisant la diffusion de la lumière en mode statique. Les amidons de blé, de la pomme de terre et du manioc présentent de faibles poids moléculaires et rayon de giration: M_p varie approximativement de 0,75 x 10⁸ g.mol⁻¹ pour la pomme de terre à ~1,4 x 10⁸ g.mol⁻¹ pour le blé et le manioc, pendant que R_G varie en moyenne de 170 nm pour la pomme de terre à 298 nm pour le blé.

II.2.4 Masses moléculaires et rayons de giration de l'amylopectine de l'igname

Les valeurs de masses molaires moyennes en poids (M_p) correspondant à la fraction modale d'amylopectine des cultivars d'igname varient de 3,12 x 10⁸ g.mol⁻¹ pour « Esculenta 5 » (*D. esculenta*) à 6,06 x 10⁸ g.mol⁻¹ pour « kangba » (*D. cayenensis-rotundata*), avec une moyenne de 4,52 x 10⁸ g mol⁻¹. La masse moléculaire correspondant à la fraction d'amylopectine majoritaire est

Tableau XVI: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, en comparaison avec les amidons de maïs, du blé, de la pomme de terre et du manioc, pour la population correspondant à l'amylopectine.

Amidons	Espèces	$M_p \times 10^8$ (g x mol ⁻¹)	R _G (nm)	M p/ M n	$ u_{RG} $
bodo		3,92± 0,09	218, ± 1	1,00 ± 0,03	0,41 ± 0,01
daminangba	D. alata	$4,51 \pm 0,09$	226 ± 1	1,00± 0,03	$0,44 \pm 0,01$
florido		$4,07 \pm 0,08$	218 ± 1	1,00 ± 0,03	$0,40 \pm 0,01$
assobayérè		5,79± 0,17	242 ± 2	1,00 ± 0,04	$0,40 \pm 0,01$
kangba		$6,06 \pm 0,18$	247 ± 2	1,00 ± 0,05	$0,42 \pm 0,01$
kponan	D. cayenensis-rotundata	5,15± 0,14	234 ± 1	1,00 ± 0,04	0,41 ± 0,01
krenglè		3,61 ± 0,06	201 ± 1	1,00 ± 0,02	0,40 ± 0,01
sopèrè		4,01 ± 0,08	217 ± 1	1,00 ± 0,03	$0,43 \pm 0,01$
esculenta 5	D. esculenta	3,12 ± 0,06	192 ± 1	1,00 ± 0,03	0,38 ± 0,01
dumetorum	D. dumetorum	4,98± 0,14	219 ± 2	$1,00 \pm 0,04$	0,36 ± 0,01
Maïs cireux	Z. maïs	2,46 ± 0,50	196 ± 16	1,00 ± 0,27	0.35 ± 0.08
Maïs normal	Z. maïs	1,45 ± 0,09	169 ± 5	1,00 ± 0,09	$0,35 \pm 0,10$
blé	T.aestivum	1,17 ± 0,11	149 ± 7	1,00 ± 0,13	$0,45 \pm 0,15$
Pomme de terre	S. tuberosum	0,90 ± 0,08	127 ± 10	1,00 ± 0,13	$0,56 \pm 0,08$
manioc	M. esculenta	1,72 ± 0,17	169 ± 6	1,00 ± 0,14	0,43 ± 0,09

Les valeurs sont prises au sommet du pic réfractométrique correspondant à l'amylopectine. M_p = masse moléculaire moyenne en poids, R_G = rayon de giration, M_p/M_n = polydispersité, v_{RG} = coefficient hydrodynamique.

plus forte que la masse moléculaire moyenne de l'amidon (tableau XVI). Par contre, les valeurs de rayon de giration au sommet du pic d'amylopectine (moyenne: 222 nm) sont plus faibles que les valeurs de rayon de giration moyennes de l'amidon. Elles sont comprises entre 192 nm pour le cultivar « Esculenta 5 » à 247 nm pour le cultivar « Kangba ». Les fortes masses molaires des amylopectines par rapport à leurs faibles rayons de giration signifierait que l'amylopectine de l'igname est une macromolécule très branchée.

II.2.5 Masses moléculaires et rayons de giration de l'amylose d'igname

Pour la fraction correspondant à l'amylose, les masses molaires (moyenne: 8,80 x 10⁶ g.mol⁻¹) et les rayons de giration calculés (moyenne: 122 nm), sont beaucoup plus faibles que les valeurs moyennes pour l'amidon entier (tableau XVII). Pour le cultivar « Daminangba » par exemple, la masse moléculaire moyenne de l'amidon total est de 2,47 x 10⁸ g.mol⁻¹ alors qu'elle est de 1,20 x 10⁷ g.mol⁻¹ pour le pic de l'amylose. Son rayon de giration moyen est de 271 rım comparé à celui calculé en intégrant le sommet du pic de l'amylose (142 nm). Chez les amidons d'igname, les valeurs de M_n sont de l'ordre de 6,46 x 10⁶ g.mol⁻¹ pour « Krenglè » (D. cayenensis-rotundata) à 1,20 x 10⁷ g. mol⁻¹ pour « Daminangba » (*D. alata*). Les valeurs du R_G de l'amylose des amidons d'igname varient de 60 nm pour le cultivar « Esculenta 5 » à 142 nm pour le cultivar « Daminangba ». Cependant, ces valeurs n'évoluent pas dans le même sens que les valeurs moyennes de l'amidon total. Ainsi le cultivar « Esculenta 5 » qui a une des plus faibles masses molaires moyennes de cette série d'amidon d'igname ($M_p = 1,88 \times 10^8 \text{ g.mol}^{-1}$), présente par contre une des plus

Tableau XVII: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, en comparaison avec les amidons de maïs, du blé, de la pomme de terre et du manioc, pour la population correspondant à l'amylose.

Amidons	Espèces	$M_p \times 10^6$ (g x mol ⁻¹)	R _G (nm)	Mp/Mn
bodo		9,81 ± 0,59	125 ± 4	1,00±0,10
daminangba	D. alata	12,01 ± 0,84	142 ±4	1,00±0,10
florido		$7,51 \pm 0,53$	119 ± 6	1,00 ± 0,11
assobayérè		8,12 ± 0,97	137 ± 8	1,00 ± 0,17
kangba		8,69 ±0,96	141 ± 7	1,00 ± 0,16
kponan	D. cayenensis-rotundata	$9,27 \pm 0,74$	132 ± 5	1,00 ± 0,12
krenglè		6,46 ± 0,32	114 ± 5	1,00 ± 0,08
sopèrè		7,91 ± 0,55	127 ± 5	1,00 ± 0,10
esculenta 5	D. esculenta	9,91 ± 0,50	60 ± 2	1,00 ± 0,08
dumetorum	D. dumetorum	8,34 ± 1,00	128 ± 8	1,00 ± 0,17
blé	T. aestivum	4,97 ± 0,25	133 ± 4	1,00 ± 0,07
Pomme de terre	S. tuberosum	4,91 ± 0,40	64 ± 12	1,00 ± 0,11
manioc	M. esculenta	26,17 ± 1,10	129 ± 3	1,00 ± 0,06

Les valeurs sont prises au sommet du pic réfractométrique correspondant à l'amylose. M_p = masse moléculaire moyenne en poids, R_G = rayon de giration, M_p/M_n = polydispersité.

fortes masses moléculaires concernant la fraction d'amylose ($M_p = 9,91 \text{ x}$ 10^6 g.mol^{-1}). Le R_G obtenu pour la fraction d'amylose de « Esculenta 5 » est très faible (60 nm) comparé aux autres amidons d'igname (moyenne $R_G = 122 \text{ nm}$).

Pour les amidons d'igname, la masse moléculaire (M_p) élevée de l'amylopectine va avoir une influence considérable dans la détermination du poids molaire total de l'amidon, cela explique la ressemblance entre le M_p de l'amylopectine et le M_p de l'amidon total (tableau XV et XVI). Les valeurs de masses molaires (M_p) et de rayons de giration (R_G) obtenues pour la fraction de l'amylose d'igname ont dû être, en grande partie, surestimées à cause des interactions entre les diagrammes de l'amylopectine et de l'amylose dus à la proximité de deux pics. En fait, les valeurs acceptées pour l'amylose pur varient en général approximativement de 1,2 x 10^6 à 7,8 x 10^5 g.mol⁻¹ pour le M_p et approximativement de 40 nm pour le R_G moyen (Roger *et al.*, 1996 ; Roger *et al.*, 2000).

II.2.6 Polydispersité et coefficient hydrodynamique des macromolécules d'amidon d'igname.

Les macromolécules des amidons d'igname ont une très forte polydispersité (M_p/M_n compris entre 7,19 et 21,66) alors que les pullulanes qui sont des macromolécules monodisperses présentent une polydispersité autour de 1 (tableau XIV). Cependant lorsque les valeurs sont prises au sommet des pics réfractométriques correspondant à l'amylose ou à l'amylopectine, on obtient des fractions monodisperses ($M_p/M_n \sim 1$), indiquant la présence d'une seule population de macromolécules (tableau XVI et XVII).

En ce qui concerne le coefficient hydrodynamique (v_{Rg}), les valeurs observées pour les 10 amidons d'igname varient de 0,3 à 0,35, correspondant au modèle de la sphère compacte (tableau XV). Ces v_{Rg} obtenus, pour les amidons d'igname en intégrant le sommet du pic de l'amidon, sont en accord par rapport aux données de la littérature. En effet pour un polymère flexible et linéaire tel que l'amylose, les valeurs de v_{Rg} devraient être dans la gamme de 0,5 - 0,6 selon la qualité du solvant (Flory, 1953 ; Roger *et al.*, 2000). La présence de branchement est supposée diminuer la valeur de v_{Rg} . La gamme de valeurs expérimentales obtenue pour l'amylopectine varie de 0,40 à 0,45 (Hanselmann *et al.*,1996 ; Roger *et al.*, 1999; Roger *et al.*, 2001).

En fait, il est difficile de déterminer des v_{Rg} en utilisant le pic du chromatogramme de l'amidon entier, comme le rapport entre R_{Gi} et V_i n'est pas strictement linéaire à cause de la présence de deux populations de macromolécules avec les structures moléculaires différentes sous ce sommet. Donc, les valeurs de v_{Rg} calculées au sommet du pic de l'amylopectine donnent une meilleure approche des caractéristiques structurales de l'amylopectine. Elles varient de 0,36 à 0,44 pour les amidons de l'igname et de 0,35 à 0,56 pour les autres amidons (tableau XVI). Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature (Hanselmann *et al.*,1996 ; Roger *et al.*, 1999 ; Roger *et al.*, 2001). Les valeurs les plus basses ($v_{Rg} = 0,36$) ont été observées pour l'amidon de maïs et pour l'amidon des cultivars « Esculenta 5 » (D. esculenta) et « Dumetorum » (D. dumetorum). Ces amylopectines sont probablement les plus denses et comportent un haut degré de branchement comparé aux autres amylopectines étudiés.

Les valeurs moyennes de v_{Rg} obtenues pour l'amylopectine des autres amidons de l'igname, du manioc et du blé (~ 0,4) montrent que ces macromolécules sont moins denses (c'est-à-dire moins branchées) que celles de « Dumetorum », « Esculenta 5 » et du maïs. La haute valeur de v_{Rg} obtenue pour l'amylopectine de la pomme de terre dans l'eau pure pourrait être due à un effet polyélectrolyte, du fait de la présence de groupement phosphate dans l'amidon de la pomme de terre (Buléon *et al.*, 1998 b).

II.3 Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname solubilisés après traitement à 90 °C

Les fractions solubilisées des macromolécules ont une importance considérable pour les propriétés technologiques des amidons et en particulier le pouvoir de gélification. Les propriétés moléculaires des fractions solubles de six échantillons d'igname ont été observées après dispersion de l'amidon dans l'eau à 90 °C (au-dessus de la température du gélatinisation).

Les six échantillons d'amidon d'igname ont été choisis parmi 3 espèces : « Esculenta 5 » (*D. esculenta*), « Daminangba » et « Florido » (*D. alata*) et enfin « Assobayérè », « Kponan » et « Krenglè » (*D.cayenensis-rotundata*). Les taux de solubilisation sont très bas (moyenne : 20 %) et vont de 15 % pour le cultivar « Assobayérè » à 25% pour le cultivar « Florido » (tableau XVIII). Les rendements chromatographiques sont par contre très élevés (supérieur à 96 %), probablement à cause de la petite taille des macromolécules dans les fractions solubilisées comparées à celle de la fraction de l'amidon entier

Tableau XVIII: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, solubilisés par chauffage à 90 °C.

Amidons	Espèces	Rendement de solubilisation (%)	Rendement chromatogra phique (%)	M _p x 10 ⁶ (g x mol ⁻¹)	R _G (nm)	Mp/Mn
daminangb	aD. alata	18	100	1,14 ± 0,03	59 ± 2	$3,63 \pm 0,13$
florido	D. alata	25	100	1,56 ± 0,03	63 ± 2	$3,80 \pm 0,11$
assobayérè	D. cayenensis- rotundata	15	96	1,63 ± 0,04	63 ± 3	$6,57 \pm 0,24$
kponan	D. cayenensis- rotundata	16	99	1,33 ± 0,03	55 ± 2	4,25 ± 0,15
krenglè	D. cayenensis- rotundata	20	100	2,09 ± 0,06	59 ± 2	3,92 ± 0,16
esculenta 5	D. esculenta	24	100	10,47 ± 0,31	96 ± 2	12,87 ± 0,48

 M_p = masse moléculaire moyerine en poids, R_G = rayon de giration, M_p/M_n = polydispersité.

solubilisé aux micro-ondes. Les petites molécules sont facilement éluées à travers le système HPSEC-MALLS.

Les chromatogrammes observés pour les amidons traités à 90 °C présentent un pic de diffusion de la lumière décalée vers les plus grands volumes d'élution (5,5 - 6,1 ml) comparativement aux amidons solubilisés par traitement aux micro-ondes (figure 49). De plus, on observe un épaulement du chromatogramme indiquant ainsi la présence de macromolécules différentes dans la fraction soluble. Le pic réfractométrique est par contre unique mais aussi décalé vers les plus grands volumes d'élution (6,1 - 6,3 ml).

Les masses molaires et les rayons moyens des amidons solubilisés par traitement à 90 °C se trouvent dans les mêmes ordres de grandeur pour les différents amidons (en moyenne: 1,55 x 10⁶ g.mol⁻¹ et 60 nm respectivement). La masse moléculaire moyenne en poids varie de 1,137 x 10⁶ g/mol pour l'amidon du cultivar « Daminangba » à 2,09 x 10⁶ g/mol pour le cultivar « Krenglé » et le rayon, de 55 nm pour le cultivar « Kponan » à 63 nm pour le cultivar « Assobayérè ». Le cultivar « Esculenta 5 » (*D. esculenta*) se détache de ce groupe par les fortes valeurs de masse calculées (10,47 x 10⁶ g/mol) et de rayon mesuré (96 nm) pour cette fraction (tableau XVIII).

Les amidons d'igname solubilisés dans l'eau à 90 °C présentent une masse moléculaire et une taille beaucoup plus faibles que les amidons d'igname solubilisés par traitement aux micro-ondes. Pour « Daminangba », par exemple, on passe d'une masse moléculaire moyenne en poids de 2,47 x 10⁸ g/mol pour l'amidon solubilisé par

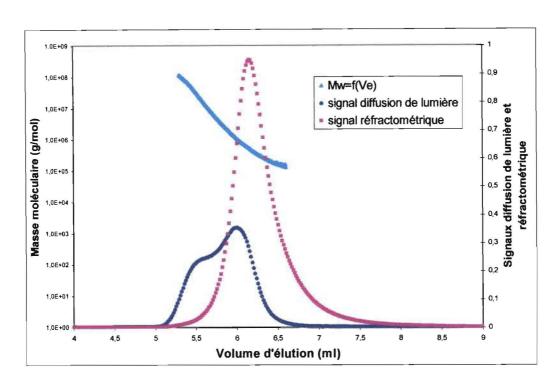


Figure 49: Chromatogrammes de l'amidon d'igname cultivar daminangba solubilisé par traitement à 90°C. M_w = masse moléculaire moyen (M_p), Ve = volume d'élution

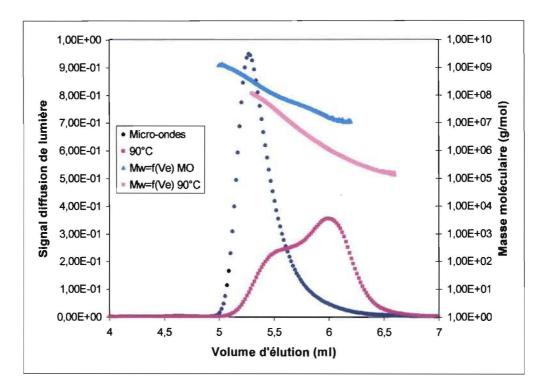


Figure 50: Profils des réponses en diffusion de lumière de l'amidon d'igname cultivar daminangba solubilisé par traitement micro-ondes et par traitement à 90°C. Mw = masse moléculaire moyen, MO = micro-ondes, Ve = volume d'élution

traitement aux micro-ondes, à une masse de 1,14 x 10⁶ g/mol pour l'amidon solubilisé à 90 °C (tableau XVIII).

Les droites représentant la masse moléculaire en fonction du volume d'élution ne sont pas les mêmes selon qu'il s'agit de l'amidon traité par micro-ondes ou de celui traité par chauffage à 90 °C (figure 50). Pour un même volume d'élution, la masse moléculaire observée pour l'amidon traité à 90 °C est plus faible que la masse moléculaire de l'amidon traité par micro-ondes. La séparation s'effectuant en fonction du rayon hydrodynamique en chromatographie d'exclusion stérique, cela signifie que pour un même rayon hydrodynamique, la masse observée pour l'amidon solubilisé à 90°C est plus faible que pour l'amidon solubilisé par micro-ondes. La fraction d'amidon solubilisée par traitement à 90 °C serait donc moins dense que l'amidon solubilisé par traitement aux micro-ondes. Les valeurs de M_D et de R_G évaluées de ces fractions sont proches de celles de l'amylose pur, à l'exception du cultivar esculenta 5. Ces observations confirment que le traitement par chauffage à 90 °C induit une solubilisation préférentielle des molécules de faible masse moléculaire, avec la présence de résidus d'amylopectines. Ceci est en conformité avec les travaux de Banks et Greenwood (1975) qui indiquent qu'au cours de la cuisson, la fraction soluble contient essentiellement de l'amylose et des fantômes du granule composés d'amylopectine. L'exception du cultivar « Esculenta 5 » est certainement liée à sa forte polydiversité.

II.4 Analyse en composantes principales

L'analyse en composante principale a été effectuée à partir des caractéristiques moléculaires pour discriminer les amidons d'igname entre eux et avec les autres amidons témoins. L'analyse des valeurs propres et des pourcentages expliqués fournit deux axes principaux qui contribuent à 71 et 16,7 % de la variation totale respectivement (figure 51). L'axe 1 (71 % de valeurs expliquées) est l'axe des M_o amidon, M_o amylopectine et R_G amylopectine et l'axe 2 (16,7 %) exprime essentiellement la variation du coefficient hydrodynamique v_{RG} . La matrice de corrélation (tableau XIX) a montré que la masse moléculaire moyenne (M_p) de l'amidon et le rayon de giration (R_G) sont significativement corrélés ; ainsi que M_p, R_G et M_p/M_n de l'amylopectine. Ces variables sont positivement corrélées (figure 52). Ces résultats sont conformes aux travaux de Roger et al. (2000). Une corrélation négative a été trouvée entre M_p et R_G de l'amidon et ν_{RG} de l'amylopectine. Cependant, le v_{RG} est indépendante de M_p , R_G et M_p / M_n de l'amylopectine.

La projection des individus sur les axes 1 et 2 (figure 53) montre que les amidons d'igname sont distribués en trois classes homogènes : la classe des « Dumetorum », la classe des « Esculenta » représentée par « Esculenta 5 », et les autres cultivars d'igname. Ces amidons ont été distribués dans les trois groupes par rapport à la masse moléculaire (M_p) et au rayon de giration (R_G) de leur amylopectine ainsi que par leur indice de polydispersité (M_p/M_n) . Les cultivars « Dumetorum », « Kangba » et « Assobayérè » ont des positions négatives par rapport à l'axe 1 à cause de leurs valeurs élevées en M_p , R_{G_1} et M_p/M_n . Dans la

Tableau XIX: Matrice de corrélation des variables des propriétés moléculaires des amidons d'igname.

Variables	M _p	R_G	Mp/Mn	M _p AMP	R _G AMP	V _{RG} AMP
M_p	1,00) <u> </u>		
R_G	0,83	1,00				
Mp/Mn	0,60	0,67	1,00			
M_p AMP	0,73	0,60	0,86	1,00		
$R_G AMP$	0,78	0,59	0,74	0,96	1,00	
$\nu_{\text{RG}}\text{AMP}$	-0,66	-0,60	-0,25	-0,30	-0,45	1,00

AMP = amylopectine

Les valeurs en gras sont significatives à p < 0,05

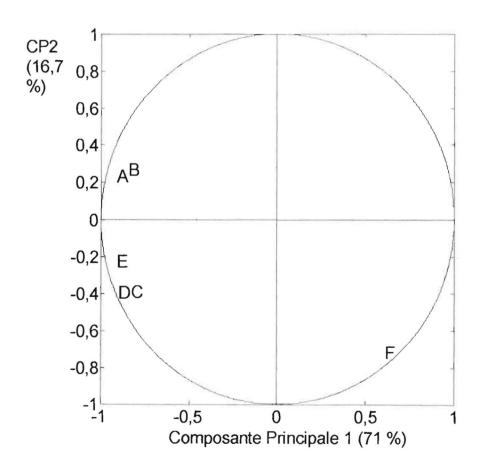


Figure 51: Cercle de corrélation des composantes principales 1 et 2. $A = M_p$ amidon; $B = R_G$ amidon; $C = indice de polydispersité <math>(M_p/M_n)$; $D = M_p$ amylopectine $(M_p \ AMP)$; $E = R_G$ amylopectine $(R_G \ AMP)$; F = coefficient hydrodynamique amylopectine (v_G) .

classe 3 les amidons des cultivars « Kangba » et « Assobayérè » présentent les plus fortes masses molaires. A l'opposé, se trouve le groupe de « Krenglè », « Sopèrè » et « Bodo » dont les amidons présenteraient une conformation peu dense ; et enfin le groupe intermédiaire (Florido, Daminangba et Kponan) formé des amidons de taille moyenne. Les trois classes d'amidon d'igname précédemment décrites par l'analyse des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles ont été confirmées dans l'analyse des caractéristiques macromoléculaires.

cultivars « Dumetorum » et « Esculenta 5 » ont été discriminés par la composante principale 1, par leur M_{p} et R_{G} . Parmi les amidons d'igname, ceux des cultivars « Dumetorum » ont les poids molaires les plus élevés, ainsi que les plus grands rayons de giration, tandis que ceux des cultivars « Esculenta 5 » ont les plus petits poids molaires et le plus petit rayon de giration. « Esculenta 5 » et « Dumetorum » qui sont les cultivars ayant les amidons les plus denses ont été discriminés des autres amidons d'igname par la Composante Principale 1, en particulier à cause de leurs coefficients hydrodynamiques v_{RG} faibles.

Les amidons de maïs, du manioc, de la pomme de terre et du blé ont bien été différenciés des amidons d'igname en fonction des composantes principales CP1 et CP2. Les amidons du blé, de la pomme de terre et du manioc ont des valeurs très positives sur l'axe 1 à cause de leur faible poids molaires, rayon de giration ainsi que leur faible indice de polydispersité par rapport aux amidons d'igname (figure 53). Ils sont discriminés entre eux par rapport à leurs coefficients hydrodynamiques. L'amidon de pomme de terre a une valeur négative en CP2 à cause de

son v_{RG} élevé, alors que l'amidon du maïs cireux est positif en CP2 à cause de son v_{RG} bas ; les derniers ayant une conformation plus dense que le premier.

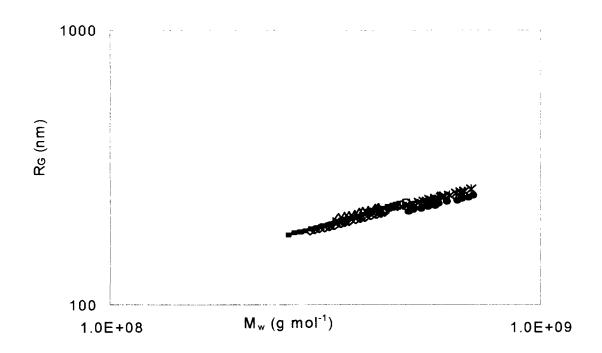


Figure 52: Représentation des rayons de giration (R_{Gi}) en fonction des masses moléculaires moyennes (M_i) d'amylopectine d'igname. +, bodo; ', daminangba; +, florido; x, assobayérè; \Box , kangba;), kponan; (, krenglè; - , sopèrè; !, esculenta 5; #, dumetorum.

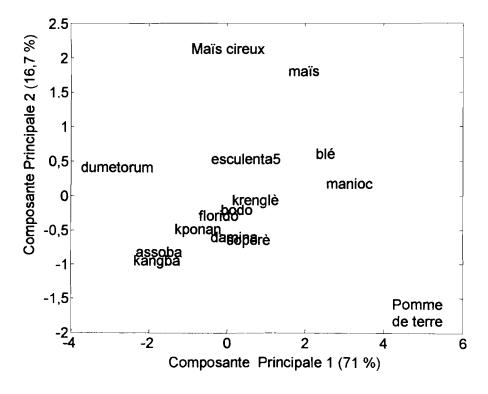


Figure 53: Répartition des amidons d'igname, de maïs, de blé et de pomme de terre en fonction des composantes principales 1 et 2.

I. Influence des traitements technologiques sur les gels d'amidon d'igname

L'utilisation de l'amidon dans l'industrie alimentaire, soit comme ingrédient fonctionnel soit comme additif alimentaire, est liée à sa capacité de résister aux différents stress technologiques. Ce chapitre va dans un premier temps passer en revue l'ensemble des traitements technologiques classiques afin de vérifier l'aptitude des amidons d'igname à être utilisés comme ingrédients fonctionnels en comparaison avec des amidons de commerce modifiés. Dans un second temps nous allons tenter de corréler les différentes propriétés, afin de bien comprendre le comportement des gels d'amidon à partir de leurs propriétés physico-chimiques et moléculaires.

III.1 Caractérisation des amidons témoins

Les amidons témoins sont regroupés en témoins naturels à teneur élevée en amylose (~ 26 %) sauf le maïs cireux (0 %) et le manioc (19%); et en témoins modifiés à teneur nulle en amylose excepté la « novation 3300 » (tableau XX). Ils sont caractérisés par une enthalpie de gélatinisation uniforme d'environ 15 Joules.g⁻¹, et une température de gélatinisation de 62 °C en moyenne excepté le macabo (76 °C).

Les gels d'amidon naturel de la pomme de terre, du maïs cireux et du manioc sont très clairs (96,1, 60,0, et 54,1 % de transmittance respectivement), alors que les amidons de maïs et de macabo sont les moins clairs avec ~ 26 % de transmittance. Les amidons modifiés ont

Tableau XX: Propriétés physicochimiques de quelques amidons natifs et modifiés

Amidons	Origine botanique	Amylose (%)	Température gélatinisation (°C)	Enthalpie gélatinisation (Joule. g ⁻¹)	Clarté (%)	
maïs	Z. mais	27,2	65,3	11,9		
maïs cireux	Z. mais	0,0	61,6	16,0	60,0	
pomme de terre	S. tuberosum	23,1	60,0	16,3	96,1	
manioc	M. esculenta	19,5	64,3	16,2	54,1	
macabo	X. Sagittifolium	26,6	76,5	15,3	26,2	
colflo67	ACM	0,0	62,4	15,0	21,0	
Purity HPC	ACM	0,0	64,0	15,5	16,8	
novation2300	APM	0,0	60,3	15,5	19,2	
novation3300	APM	21,4	62,3	14,0	20,2	

ACM = amidon chimiquement modifié ACM = amidon physiquement modifié une mauvaise clarté avec des transmittances variant de 16,8 à 20,2 % (tableau XX).

III.2 Influence du froid sur la synérèse des gels d'amidon

La synérèse est très forte entre zéro et une semaine puis se stabilise de la première à la 8° semaine, ce qui nous permet de calculer la moyenne de synérèse entre 1 et 8 semaines (tableau XXI). Les amidons de référence naturels à faible teneur en amylose (manioc et maïs cireux) se montrent les plus résistants à la synérèse après réfrigération ou congélation avec des valeurs variant entre 0 et 4 % de synérèse alors que l'amidon de macabo de teneur élevée en amylose a une synérèse de 38 % (tableau XXI). Les deux amidons témoins modifiés chimiquement (colflo 67, et Purity HPC) présentent peu de synérèse avec des moyennes respectives de 20 % et 35 %. Les amidons modifiés physiquement (Novation 2300 et Novation 3300) sont les moins résistants à la synérèse après réfrigération et congélation-décongélation (~ 44 % de synérèse), parmi les témoins commerciaux (tableau XXI).

Les gels d'amidon d'igname ont un comportement légèrement différent entre la réfrigération et la congélation. A 4 °C ils présentent un taux moyen de synérèse de 41 ± 11 % (tableau XXI). L'analyse de la variance ne montre aucune différence significative entre espèces d'igname. Cependant on trouve des écarts considérables entre les cultivars. L'amidon du cultivar « daminangba » de *D. alata* est le plus résistant à la réfrigération (26 % de synérèse), alors que ceux des

Tableau XXI: Influence du pH, du cisaillement, de la stérilisation et du froid, sur les gels d'amidon.

Cultivars	Espèces	Vf RVA pH7 (RVU)	Vf RVA pH3 (RVU)	Effet pH	Vf RVA cisalliem ent (RVU)	Effet cisallieme nt	Viscosité avant stérilisation (mPa. S)	Viscosité après stérilisation (mPa. S)	Effet Températu re	Synérèse (%v/v) congélation	Sy nérèse (%v/v) réfrigération
Bodo		210	150	0,72	144	0,69	328	265	0,81	37	35
Daminangba		207	132	0,64	102	0,49	219	272	1,24	57	26
Florido	D. alata	163	126	0,78	100	0,62	318	273	0,86	62	28
Soglan		218	134	0,62	85	0,39	234	242	1,03	58	38
Suidié		198	126	0,64	75	0,38	364	263	0,72	53	36
Mayonne t Ed	art-type D. alete	1991-21	134*±10	0,68940,07	101*£26	0.5174014	2031203	263"±13	0,93**±0,21	53°±10	32°16
Assawa		224	155	0,69	102	0,45	197	292	1,49	55	28
assobayé rè		171	109	0,64	56	0,33	99	275	2,77	61	55
Frou		251	154	0,61	90	0,36	208	253	1,21	58	59
Kangba		112	95	0,84	75	0,67	50	288	5,75	65	59
Kouba		196	135	0,69	110	0,56	172	261	1,52	58	48
Kpassadjo	D. cayenensis-	183	127	0,70	119	0,65	148	298	2,01	52	32
kpokpokpo	rotundata	240	159	0,66	79	0,33	242	202	0,83	53	57
Kponan		289	191	0,66	107	0,37	232	341	1,47	45	34
Krenglé		246	166	0,68	94	0,38	311	261	0,84	32	51
Lokpa		258	162	0,63	118	0,45	142	348	2,44	57	30
sopèrè		307	208	0,68	105	0,34	301	378	1,26	55	44
Alexandra Grandv	pe D. cajen-rot	225°±86	151*±33	0.66,70.06	96°±19	0,45*40,13	1915980	201*±50	1,96"±1,40	54'20	45*±12
Dumetorum	D. dumetorum	75 ^b	69 ^b	0,92ª	25 ^b	0,34ª	61 ^b	115 ^b	1,88ª	56ª	51ª
Esculenta 154		102	93	0,91	48	0,47	167	55	0,33	43	36
Esculenta 5	D. esculenta	119	82	0,69	53	0,44	178	70	0,39	45	44
Esculenta 6		130	103	0,79	79	0,61	76	85	1,12	39	31
Esculenta 7		90	75	0,84	45	0,50	113	42	0,37	30	40
Mojenne z Ecerty	ce C. ceculente	110218	869-12	0,81140,00	50'216	0.51940.07	133548	63'218	0.66'40,38	35/47	38546
Moyenne totale ± E		190±66	131±37	0,71±0,09	86±29	0,47±0,12	198±92	232 ±9 9	1,44±1,18	51±10	41±11
mala	Z mais	98	77	0,81	80	0,93	90	222	2,53	36	48
waxy male	Z.mois	84	60	0,71	42	0,50	300	60	0,20	0	4
pomme de terre	S. tuberosum	206	137	0,67	126	0,61	851	324	0,38	65°	30 *
manice	M. esculente	125	98	0,77	100	0.00	363	214	0,50	4.	0
macébo	X. Sagitiikilum	130	83	0,84	67	0,62	274	118	0,42	38	38
colflo67	******	284	251	0,88	245	0,86	219	274	1,25	20	21
Purity HPC	****	259	218	0,84	245	0,95	103	305	2,98	31	39
novation2300	*****	211	156	0,74	179	0,85	36	170	4,70	42	48
novation3300	******	51	72	1,41	49	0.96	11	100	9.11	41	45

Les moyennes affectées de lettre différente sur la même colonne sont significativement différentes à p<0,05

^{*} Dufour et al.(1996)

cultivars « kangba » et « frou » appartenant au complexe *D. cayenensis-rotundata* présentent les taux de synérèse les plus élevés (59 %), à la réfrigération (tableau XXI)

Après congélation les gels d'amidon d'igname présentent une synérèse moyenne (51 ± 10 %), plus élevée qu'à la réfrigération. L'analyse de la variance donne deux groupes homogènes significativement différents à p < 0,05. Le groupe des synérèses élevées (~ 54 %), formé par les amidons de *D dumetorum*, *D. alata* et *D. cayenensis-rotundata* et le groupe des faibles taux de synérèse (~ 39 %), représenté par les amidons des cultivars de *D. esculenta*.

Le cultivar « kangba » (*D. cayenensis-rotundata*) est le moins résistant à la congélation (65 % de synérèse) tandis que le cultivar « esculenta 7 » (*D. esculenta*) se distingue comme le plus résistant des amidons d'igname à la congélation avec 30 % de synérèse (tableau XXI).

III.3 Influence du froid sur l'évolution de la clarté des gels d'amidon au cours du temps

Stockée à 4 °C, la clarté des gels d'amidon d'igname toute espèce confondue chute brutalement au cours de la 1ère semaine, puis lentement au-delà; la transmittance est inférieure à 10 % dès la 2e semaine de stockage (figure 54). Par contre la clarté du gel d'amidon de manioc initialement élevée (54 % de transmittance) baisse lentement jusqu'à la 3e semaine de stockage (50 % de transmittance), puis rapidement jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 40 % après 4

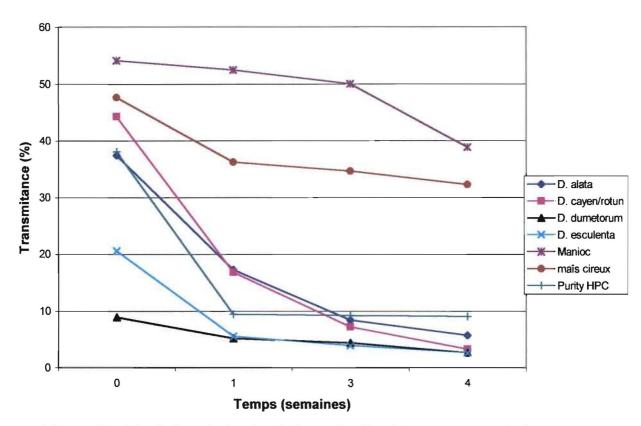


Figure 54 : Evolution de la clarté des gels d'amidon au cours de la conservation à 4°C

semaines de conservation à 4 °C (figure 54). Le maïs cireux naturel ou chimiquement modifié (purity HPC) présentent une cinétique d'obscurcissement identique aux amidons d'igname à la première semaine, cependant cette clarté est plus stable au-delà de la 1^{ère} semaine.

III.4 Influence du traitement thermique sur la stabilité des gels d'amidon

Les gels d'amidon d'igname présentent en général une augmentation de viscosité au cours de la stérilisation, qui passe en moyenne de 198 mPa.s à 232 mPa.s après stérilisation, soit un facteur d'augmentation de 1,4. L'analyse de variance entre les espèces d'igname ne montre aucune différence significative quant à l'effet de la température. Cependant les cultivars les plus thermostables se rencontrent chez les espèces de *D. cayenensis-rotundata* et *D. dumetorum* (tableau XXI). Le cultivar « kangba » du complexe *D. cayenensis-rotundata* est le plus résistant à l'autoclavage (taux d'augmentation ~ 6) alors que « esculenta154 » appartenant à *D. esculenta* est le cultivar le moins résistant avec un taux d'augmentation de 0,33 (tableau XXI).

Parmi les témoins naturels, le plus résistant à la température est le gel d'amidon de maïs (taux d'augmentation de 1,53) alors qu'à l'opposé le maïs cireux chute de 5 fois de viscosité (300 mPa.s à 60 mPa.s) après traitement thermique (tableau XXI). Tous les témoins modifiés sont résistants à la température. Le « novation 3300 » vient en première position, suivi du « novation 2300 » et de « purity HPC » (tableau XXI).

Cependant parmi les gels qui gardent une forte viscosité après traitement thermique, se classent d'abord les amidons d'igname du complexe *D. cayenensis-rotundata*, notamment les cultivars « sopèrè », « lokpa » et « kponan » (378, 348 et 341 mPa.s respectivement) ; viennent ensuite parmi les témoins naturels l'amidon de pomme de terre (324 mPa.s) et « purity HPC » (305 mPa.s) parmi les témoins modifiés (tableau XXI).

III.5 Effet du pH acide sur la stabilité des gels d'amidon

Les gels d'amidons d'igname sont sensibles au pH acide. La baisse de viscosité à pH₃ est de l'ordre de 31 % en moyenne. On distingue deux groupes homogènes à p < 0,05 : les gels d'amidon de forte stabilité en milieu acide (~ 85 % de stabilité) regroupant les espèces de *D. dumetorum* et *D. esculenta* et les gels moins résistants (68 % de stabilité), qui sont les *D. alata* et les *D. cayenensis-rotundata* (tableau XXI). Parmi les témoins naturels, l'amidon de maïs est le plus résistant à l'acide avec un taux de stabilité de 0,81 soit 19 % de baisse de viscosité en milieu acide. Par contre, parmi les témoins modifiés, tous résistants à l'acide, on note une augmentation de la viscosité en milieu acide de l'ordre de 41 % chez novation 3300 (tableau XXI).

III.6 Effet du cisaillement mécanique sur la stabilité des gels d'amidon

Les gels d'amidon modifiés chimiquement (Purity HPC et Colflo 67) et ceux modifiés physiquement (Novation 3300 et Novation 2300) sont les plus résistants aux cisaillements (tableau XXI). Chez les

témoins naturels seul l'amidon de maïs résiste à l'effet du cisaillement avec seulement 7 % de chute de viscosité alors que le maïs cireux est le moins stable aux cisaillements (50 % de chute de viscosité). Les amidons d'igname sont aussi sensibles aux cisaillements (tableau XXI). L'effet du cisaillement (47±12 % de stabilité) est très peu variable significativement entre les différentes espèces d'igname. Le gel d'amidon de *D. dumetorum* est le plus sensible (66 % de baisse de viscosité après cisaillement 960 tr/min), alors que le cultivar « bodo » est le plus résistant des ignames aux cisaillements avec 31 % de chute de viscosité. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles des témoins modifiés (tableau XXI).

III.7 Discussion

III.71 Analyse en composantes principales

L'analyse à composante principale réalisée sur les 21 cultivars d'igname, à partir de 10 variables (propriétés physico-chimiques et fonctionnelles), donne 3 axes principaux. L'axe 1 (44 %) représente l'axe des viscosités élevées des empois, opposées à l'effet pH. L'axe 2 (21 %) est défini comme celui de la stabilité à l'autoclavage et des fortes synérèses après congélation. L'axe 3 (17 %) représente la résistance aux cisaillements, opposée aux fortes synérèses après réfrigération. Les deux dernières composantes principales permettent de mettre en évidence l'ensemble des caractéristiques fonctionnelles des gels d'amidon et leur stabilité au cours des traitements technologiques, à l'exception du pH (figure 55).

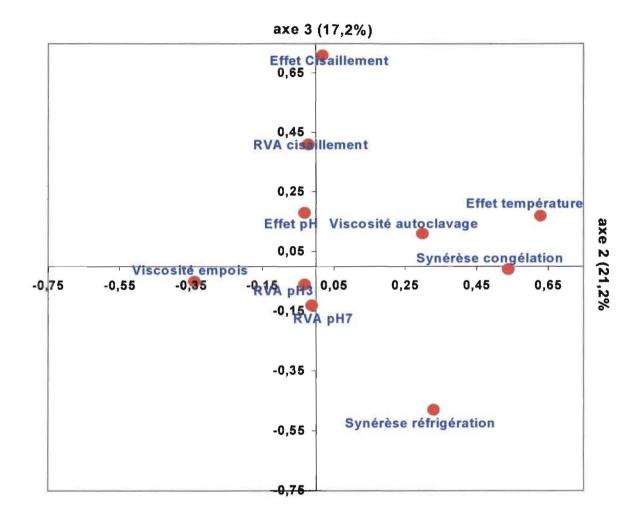


Figure 55: Cercle de correlation des propriétés fonctionnelles des amidons selon la projection des axes 2 et 3

La projection des individus (amidons d'igname) et des individus supplémentaires (amidons de référence natifs et modifiés) sur les plans 2 et 3 précédemment définis, permet de dégager 4 classes homogènes aux propriétés identiques (figure 56). Le premier groupe renferme les amidons modifiés chimiquement (Colflo 67 et Purity HPC). Situé à la pointe de l'axe 3, ce groupe d'amidon est stable aux cisaillements et à la synérèse. Le second groupe représenté par les amidons modifiés physiquement (Novation 2300 et Novation 3300). Ce groupe se trouve à l'intermédiaire des axes 2 et 3. Ils sont résistants à l'autoclavage, au pH acide et aux cisaillements et instable à la synérèse. Le 3e groupe (Manioc, maïs cireux et pomme de terre) rassemble quelques amidons de référence naturels présentant un gel d'une bonne clarté, stable à la synérèse et instable aux traitements thermiques. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hoover et Manuel (1996) sur la synérèse de l'amidon du maïs cireux et de Varavinit et al., 2000, sur l'amidon de manioc. Et enfin le groupe des amidons d'igname, rassemblé au centre des axes 2 et 3. Ils sont caractérisés par leur faible stabilité aux stress technologiques (figure 56).

L'amidon de maïs est le seul témoin naturel proche des amidons modifiés à cause de sa stabilité aux cisaillements, en milieu acide, et à la stérilisation. Nos résultats confirment ceux de Howling (1980) et Khun et Schlauch (1994), qui ont précédemment mis en évidence la stabilité du maïs aux cisaillements mécaniques. Parmi les amidons d'igname, seul l'amidon du cultivar « kangba » à cause de sa stabilité à la stérilisation, aux cisaillements et au pH acide, est proche des amidons modifiés physiquement (novation 2300 et 3300). En plus du cultivar « Kangba », les cultivars « Assobayérè » et « Lopka » sont aussi

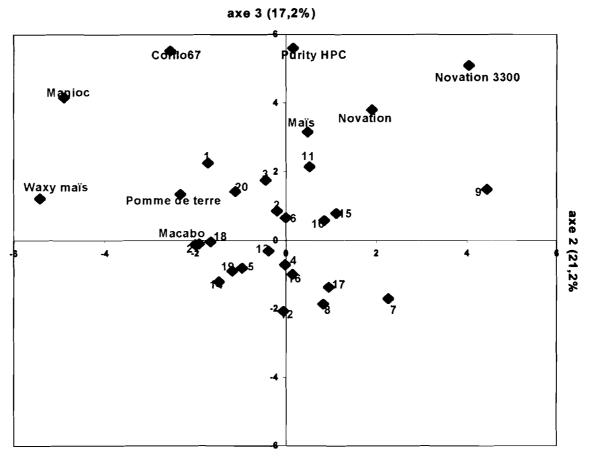


Figure: 56 Repartition des types d'amidon selon les composantes principales 2 et 3 1à 5 :D. alata; 6 à 16: D. cayenensis-rotundata; 17: D. dumetorum; 18 à 21: D. esculenta

résistants à la température, tandis que les espèces de *D. dumetorum* et de *D. esculenta* présentent aussi une forte stabilité au milieu acide.

III.72 Corrélation entre propriétés physico-chimiques et propriétés fonctionnelles

D'une façon générale les amidons d'igname sont moins résistants au phénomène de synérèse après congélation ou réfrigération. La synérèse moyenne (4 °C et -21 °C) est négativement corrélée (r = -0,47) avec l'enthalpie de gélatinisation, et positivement corrélée (r = + 0,59) à l'effet de la température. Ceci montre que les gels d'amidon d'igname les moins stables à la synérèse, sont les plus stables au traitement thermique. Par contre, on constate une absence de corrélation significative (0,31) avec la teneur en amylose, contrairement aux travaux de nombreux auteurs (Zheng et Sosulski, 1998; Dufour et al. 2000 et Varavinit et al. 2002). Cependant lorsqu'on rajoute les amidons natifs témoins, on constate une tendance à l'augmentation de la synérèse (R² = 0,63) en fonction de l'amylose jusqu'à la teneur de 20 %, ce qui confirme les résultats de la littérature. Au-delà de 20 % l'amylose n'a pas d'effet significatif sur la synérèse (figure 57). Ce qui laisse supposer que certainement d'autres phénomènes pourraient intervenir dans le phénomène de la synérèse.

La teneur élevée en amylose est aussi liée au phénomène de rétrogradation rapide des amidons (Ortega-Ojeda et Eliasson, 2001). La forte teneur en amylose des amidons d'igname serait donc à l'origine de leur instabilité au froid. Ce résultat est confirmé par la baisse de la clarté pendant le stockage à 4 °C (figure 54) des amidons d'igname par rapport aux amidons à faible teneur ou à teneur nulle en amylose

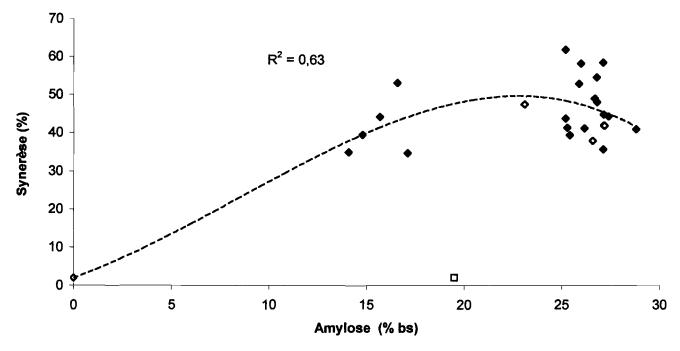


Figure 57: Corrélation entre la synérèse et la teneur en amylose des amidons d'igname

(manioc, maïs cireux et Purity HPC). En effet, Jacobson et al. (1997) ont montré que le stockage des gels au froid accélérait la rétrogradation de l'amylose ce qui conduit à un obscurcissement du gel.

Les gels d'amidons à faible teneur en amylose sont prédisposés à résister en milieu acide. En effet la stabilité au pH acide et la teneur en amylose sont corrélées négativement (r = - 0,70). De même que la corrélation négative entre l'acidité et la viscosité RVA indique que les gels d'amidon de forte viscosité sont plus sensibles au pH acide (figure 58). Le cas du maïs cireux qui déroge à la règle peut s'expliquer par le fait que l'effet de l'acidité a été mesuré sous contrainte de cisaillement.

Par ailleurs on peut constater que les amidons d'igname sont aussi instables aux cisaillements mécaniques par rapport aux témoins modifiés chimiquement (Purity HPC et colflo 67). Cela est certainement dû à un faible taux de réticulation macromoléculaire des amidons d'igname. En effet, « Purity HPC » et « colflo 67 » ont été obtenus par la combinaison d'une réticulation par adipate et d'une stabilisation par acétate; or la réticulation crée des pontages entre les macromolécules d'amylose et d'amylopectine, conduisant à un réseau amylacé, résistant aux cisaillements mécaniques ainsi qu'au pH acide (Langley, 1995; De-Cock, 1996; Rôper, 1997).

La résistance des gels d'amidon à l'autoclavage est corrélée négativement (r = -0.70) avec le gonflement (figure 59). Cette corrélation est révélatrice d'une autre propriété (certainement moléculaire) car l'indice de gonflement caractérisé antérieurement indique une étape de solubilisation totale, puis de gélification. Par contre la résistance à la stérilisation est indépendante de la teneur en amylose (r = 0.23).

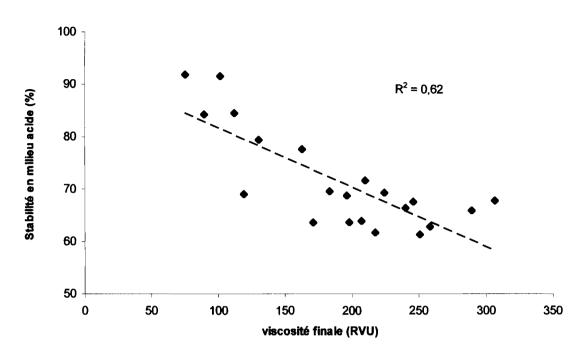


Figure 58 : Stabilité des gels d'amidon en milieu acide en fonction de leur viscosité apparente.

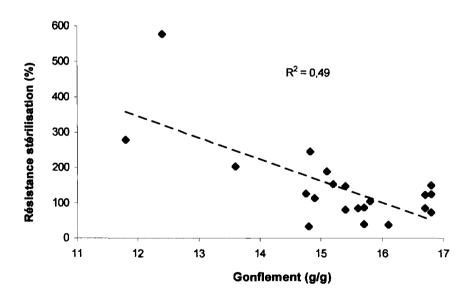


Figure 59 : Résistance à la stérilisation en fonction du gonflement des gels d'amidon

Cependant l'amylose est fortement corrélé à la viscosité après stérilisation (r = 0,88). En effet certains cultivars d'igname à haute teneur en amylose (sopèrè, lokpa et kponan) appartenant au complexe *D. cayenensis-rotundata* développent les plus fortes viscosités après stérilisation (tableau XXI) comparés aux adipates de di-amidon acétylés (colflo 67 et purity HPC), modifiés pour être stables à la stérilisation.

III.73 Corrélation entre propriétés moléculaires et propriétés fonctionnelles

La stabilité des gels d'amidon face aux stress technologiques est variable en fonction des espèces, donc des types d'amidon. Ces propriétés fonctionnelles pourraient être liées à certaines caractéristiques moléculaires. En effet le rayon de giration de l'amylopectine (R_Gamp) qui caractérise la longueur de la chaîne de cette macromolécule, va beaucoup influencer les propriétés fonctionnelles de l'amidon. Cette observation confirme quelques travaux de la littérature (Clark *et al.*, 1989 ; Della Valle *et al.*, 1996).

Le rayon de giration de l'amylopectine est positivement corrélé (r = 0,64 à p < 0,05) à la synérèse après congélation (figure 60). Pourtant certains auteurs ont montré que la synérèse serait étroitement liée à la teneur en amylose (Zheng et Sosulski, 1998; Dufour *et al.* 2000 et Varavinit *et al.* 2002). L'amylose aurait donc un rôle indirect sur la synérèse, en réalité c'est la conformation de l'amylopectine qui est responsable de la synérèse des gels d'amidon.

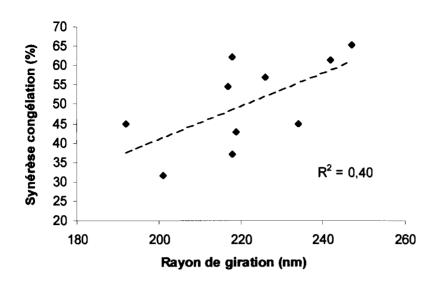


Figure 60 : Synérèse des gels d'amidon après congélation / décongélation en fonction du rayon de giration de l'amylopectine.

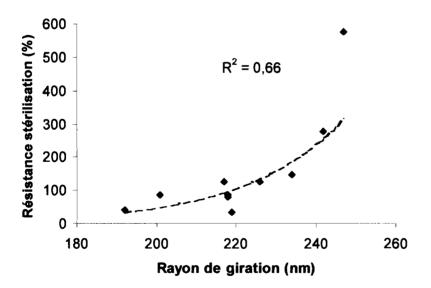


Figure 61 : Résistance des gels d'amidon à la stérilisation en fonction du rayon de giration de l'amylopectine.

Par ailleurs le rayon de giration de l'amylopectine est corrélé positivement à la stabilité du gel après autoclavage (+ 0,76 à p < 0,05) (figure 61). Or il a été démontré précédemment (chapitre I) que plus les grains d'amidon gonflent, moins ils sont résistants au traitement thermique. Donc le gonflement des amidons est négativement corrélé au rayon de giration de l'amylopectine (figure 62). La longueur de la chaîne d'amylopectine jouerait donc un rôle important dans le processus de la gélification de l'amidon.

Enfin, la clarté des gels d'amidon est très corrélée (r = 0.93 à p < 0,05) au coefficient hydrodynamique v_{RG} (figure 63). En effet plus les amidons présentent des v_{RG} élevés se rapprochant du modèle en bâtonnet (moins dense), plus clairs seront leurs gels.

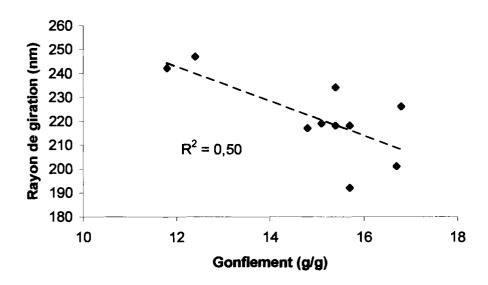


Figure 62 : Rayon de giration de l'amylopectine en fonction du gonflement des grains d'amidon.

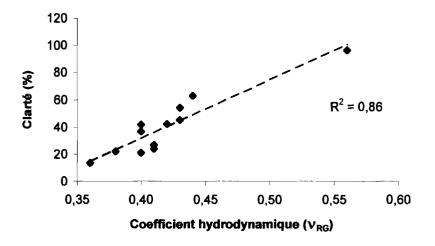


Figure 63 : Clarté des gels d'amidon en fonction du coefficient hydrodynamique (ν_{RG}) de l'amylopectine.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

Les amidons d'igname peuvent être regroupés en trois classes homogènes par rapport aux caractéristiques physico-chimiques et macromoléculaires. la première classe regroupe l'ensemble des cultivars de *D. alata* et *D. Cayenensis-rotundata* dont les amidons sont caractérisés par :

- de gros grains,
- une teneur élevée en amylose,
- des viscosités (intrinsèques, apparentes et réelles) élevées,
- une faible enthalpie de gélatinisation.

Au niveau moléculaire, ces amidons sont :

- très peu denses (v_{RG} élevé),
- avec des poids molaires de tailles intermédiaires
- et des rayons de giration moyens.

La deuxième classe comprend tous les cultivars de *D. esculenta*, caractérisés par :

- des amidons de petite taille,
- des viscosités (intrinsèques, réelles et apparentes) faibles,
- et des enthalpies de gélatinisation élevées.

Quant aux caractéristiques macromoléculaires, la classe « esculenta » présente des amidons à la conformation de sphère dense caractérisée par :

- de faibles valeurs de v_{RG} ,
- de petits poids molaires
- et de rayon court d'amylopectine.

La troisième classe représentée par *D. dumetorum* diffère de la classe « esculenta » par :

- des amidons de longues chaînes,
- très ramifiées.
- de hauts poids moléculaires,
- et de type cristallin 100 % A.

Au niveau des propriétés fonctionnelles, il ressort de ce qui précède que :

- l'amidon de « kangba » (*D. cayenensis-rotundata*) à cause de sa stabilité aux traitements thermiques se prédispose comme un bon agent de texture des produits manufacturés à haute température ou comme stabilisant des produits hautement stérilisés, tels que les aliments infantiles et les produits UHT.
- L'amidon de « Bodo » (D. alata) peut être utilisé comme ingrédient naturel dans les sauces émulsifiées, à cause de leur tolérance au cisaillement.
- Les amidons de « Kangba », « assobayérè » (D. cayenensisrotundata) avec ceux des espèces de D. dumetorum et de D. esculenta, qui développent de faible viscosité au cours de la cuisson, peuvent servir comme agents épaississants dans les sauces et soupes cuites en boîte.
- l'amidon de *D. dumetorum*, stable en milieu acide, présente des prédispositions comme ingrédient fonctionnel dans les préparations acides comme les sauces vinaigres.
- l'amidon de « daminangba » de l'espèce D. alata comme agent épaississant dans les crème-desserts et les produits de bonne apparence comme la gelée à cause de leur bonne clarté et la stabilité de leur gel à 4 °C.

- l'amidon de « Eculenta 7 » (*D. esculenta*) serait indiqué comme ingrédient fonctionnel dans les produits surgelés, à cause de leur résistance à la synérèse à –20 °C.
- les amidons des cultivars « Lokpa » « sopèrè » et « kponan » du complexe D. cayenensis-rotundata présentent les meilleures viscosités résiduelles quel que soit le traitement technologique appliqué.

Enfin, trois enseignements se dégagent de ce travail :

- 1) La relation entre la viscosité des empois d'amidon au cours de la cuisson (V_{90°C}), la fraction du volume occupée par la phase dispersée (Φ) et le diamètre des grains d'amidon (formules 33); et la corrélation entre la viscosité des gels d'amidon au cours du refroidissement (V_{50°C}), la fraction du volume occupée par la phase dispersée (Φ) et la teneur en amylose (formule 34)
- 2) Le rôle primordial du rayon de giration (R_G) de l'amylopectine dans de la stabilité des gels d'amidon au traitement thermique ainsi qu'au phénomène de gel et du dégel.
- 3) L'influence du coefficient hydrodynamique (v_{RG}), c'est à dire de la conformation de l'amylopectine, sur la clarté des gels d'amidon.

PERSPECTIVES

Nos conclusions ouvrent des perspectives d'applications très prometteuses pour les amidons d'igname, dans l'industrie des ingrédients fonctionnels. Cependant elles nécessitent d'être validées par des travaux complémentaires. Ce travail a été confié à la société d'amidonnerie « Roquette et frères » par un contrat triparti N° PAA – 2 / 2001 / P083 entre ladite société, l'Université d'Abobo-adjamé et le Cirad. Les tests d'évaluation devant s'appliquer : aux produits laitiers stérilisés, aux sauces acides et émulsions pasteurisées, aux fruits sur sucre notamment qui révèlent les avantages technologiques des agents de texture amylacés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abe, M.O. 1973. Adaptability of potato drying to yam processing. *J. Milk Food Technol*, **36**, 456 462.
- Aberle, T. Burchard W., Vorwey W. Radostas. 1994. Conformational contribution of amylose and amylopectin to the structural properties of starches from various sources. *Starch /* Stärke, **46**, 329 335.
- Afable, L. A. 1970. The preparation of Ubi powder. *Philippine J. Plant Industry*, **35** (1/2), 19-25.
- Ahoussou, N. 1989. Etude de l'anthracnose de l'igname (*Dioscorea alata*) provoquée par Colletotrichum gloeosporiodes. Thèse de Doctorat d'état. Université de Provence Aix-Marseille, 197 P.
- Akoroda, M.O., Chheda, H. R. 1983. Agro-botanical and species relationships of Guinea yams. *Trop. Agric.* (Trinidad), **60**, 242 248.
- Alexander, R., J. 1995. Potato starch: new prospects for an old product. *Cereal Food World*, **40** (10), 763-764.
- Amani, N. G. 1993. Contribution à l'étude des tubercules de taro (xanthosoma sagittifolium L. Schot.): Evolution des propriétés physico-chimique de l'amidon au cours des traitements technologiques. Thèse de doctorat 3^e cycle, Université d'Abidjan, 117 pp.
- Amani, N.G., Aboua, F., Kouadio, K., Kamenan, A. 1997. Influence of hydrothermal treatments on the physicochemical properties of cocoyam flours. Application to processing of the "futu" type instant flour. *Sci. aliments*, **17** (1), 35-44.
- Ammirato, P.V. 1984. YAMS In: Ammirato, P.V et al. (Eds) Hand book of plant cell culture Vol 30 crop Species, Macmillan, New York, 327-354.
- AOAC (Association of official analytical chemists). 1975. Official method of analysis (12th ed.). The association. Washington, D.C.

- Attaie, H., Zakhia, N., BRICAS, N. 1998. Etat des connaissances et de la recherche sur la transformation et les utilisations alimentaires de l'igname. J. L. Marchand (Eds), 275-283.
- Ayensu, E. S. 1972. Anatomy of the monocotyledons. VI dioscoreales (ed. R. C Metcalfe) Clarendon Press, Oxford, 182 P
- Ayensu, E. S., Coursey, D.G 1972. Guinea yams: the botany, ethnobotany, use and Economic Botany, **24**, 301-318.
- Ayensu, E.S. 1970. Comparative anatomy of *Dioscorea rotundata* and *Dioscorea Cayenensis*. *Biol* .J. Linn. Soc., **63**, 127-136
- Banks, W., Greenwood, C.T. 1975. Starch and its components. Edinburgh. university press: Edinburgh, SCOTLAND.
- Baquar, S.R. 1980. Chromosome behaviour in Nigerian yams (*Dioscorea*). *Genetica*, **54**, 1- 9.
- Baud B.; Colonna, P; Della Valle, G; Roger, P. 1998. Biolpolymer science: Food and non food applications. Montpellier, France; INRA. Vol. 91, 217 221
- Baudin, P. 1956. Maladies parasitaires des ignames de Côte d'Ivoire. Revue de mycologie, supplément, 21, 87 - 111.
- Bello-Perez L.A., Roger P., Roger P Colonna P.; Paredes-Lopez O., 1998, Laser ligh scattering of high amylose and high amylopectin materials stability in water after microwave dispersion. *Carbohyhate Polymers*, **37**, 383-394.
- Biliaderis, C.G., Maurice, J. J., Vose, J.R. 1980. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry, *J. Food sci.*, **45**, 1669-1680.
- BIPEA (Bureau interprofessionnel d'étude analytique). 1976. Cellulose brute, dans Recueil de méthodes d'analyse des communautés européennes, Gennevillers, France. 51-52.

- Bizot, H., Le Bail, P.; Le roux B.; Davy, J., Roger, P. Buléon, A. 1997. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated linear and blanched polyanhydro glucose Compounds. *Carbohydrate Polymers.* **32**, 33-50.
- Blanschard, J. M.V. 1987. Starch granule structure and function: a physico-chemical approach, dans *Cirt. Rep. App. Chem.* « ed. Galliard J. Jonn Willley and sons, Chichester Vol. **13**, 16-54.
- Blanshard, J.M.V. 1987. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. Dans starch: properties and potential; T. Galliard, Ed., John Wiley: Chichester; 17-54.
- Bouret, D. 1973. Etude ethnobotanique des *Dioscorea* alimentaires, ignames de Nouvelles Calédonie. Doctorat de 3^{ème} cycle. Faculté des sciences, Paris. 135 P.
- Bovetto, L. J. 1988. La cyclodextrine glucosyltransferase de bacillus circulans; I- Propriétés physiques. II Paramètres enzymatiques. III Etude du mécanisme réactionnel Thèse d'Université, Lille Flandres Artois.
- Bridge, J. 1982. Nematodes of yams. dans yams-Ignames, Miège, J. and Lyonga; S. ED. Clarendon Press oxford, 253 264.
- Buchard, W., 1992. Dans « Laser light Scattering in Biochemistry » Ed. S.E. Harding D. B. Satelle and V. A. Bloomfield. *Royal Society of chemistry*, Cambridge, Grande Bretagne.
- Buleon, A., Colonna, P., Leloup, V. 1990. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industrie agricole et alimentaire*, **6**, 515-532.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. 1998 b. Starch granules: Structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.*, **23**, 85-112.

- Buléon, A; Le Bail, P; Colonna, P., Bizot, H. 1998 a. Phase and polymorphic transitions of starches at low and intermediate water contents. Dans the properties of water in food ISOPOW 6., Reid, Ed., Blackie Academic professional. London, PP 160-178.
- Burchar, W. 1983. Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers. *Advances in Polymer Science*, **48**, 1-8.
- Burkill, I.H. 1960. The organography and the evolution of Dioscoreaceae the family of yams. J. Linn, Soc. Bot., **56**, 319-412.
- Chang, R Q., Chang, Y.S.; Lii, C.Y. 1978. The differentiation of ether and ester cross-linked starches. *Food Sci.*, **5**, 65 72.
- Chang, S. M.; Lii, C.Y. 1981. Preparation of some modified starches and their properties. Bull. Inst. *Chem. Academia Sinica*, **28**, 59 68.
- Chevallier, A. 1936. Contribution à l'étude de quelques espèces africaines du genre *Dioscorea*. *Bulletin du Museum*, 2eS., t. 8, 520-551.
- Chevallier, A. 1946., Nouvelles recherches sur les ignames Cultivées. Rev. Int. Bot Appl. Agric. Trop., **26**, 26-31
- Ciacco, C. F., D'Appolonia, B. L. 1978. Baking Studies with cassava and yam. II. Rheologie and baking studies of tuber. Wheat flour blends. *Cereal Chem.*, **55**, 423 435.
- Ciacco, C.F., D'Appolonia, B. L. 1977. Functional Properties of Composite flours containing tuber flour or starch. *Bakers digest*, **51**, 46 50.
- Clark, A.H., Gidley, M.J., Richardson, R.K., Ros-Murphy, S.B. 1989. Rheological studies of acqueous amylose gels: The effect of chain length and concentration on gel modules. *Macromolecules*, **22**, 346-351.

- Colonna, P., Buléon, A., Mercier, C. 1981. *Pisum sativum* and *Vicia faba* carbohydrates. II. Structural studies of starches. *J. Food Sci.* **46**, 88-93.
- Colonna, P., Mercier, C.1984. Macromolecular melting of wrinkled, and smooth pea starch component. *Carbohydrate res.*, **126**, 233-247.
- Colonna, P.; Doublier, J. L.; Melcion, J.P.; de Montredon, F.; Mercier,
 C. 1984. Exrusion. Cooking and drum-drying of wheat starch. I.
 Physical and macromolecular modifications. *Cereal chemistry*. 61, 538 543.
- Colonna, P; Buléon, A. 1994. La cuisson extrusion. In transformation structurales de l'amidon.; G.D.P Colonna, Ed. Lavoisier : Paris, 18 40.
- Cooke, D., Gidley, M. J. 1992. Loss of crystalline and molecular structure of Wrinkled. and smooth-pea starch components, *Carbohydr. Res.*, **126**, 233 247.
- Coromili, V., Chang, T.M.S. 1993. Polydisperse dextran as a diffusing test solute to alginate polylysine microcapsules. *Biomat. Art. Cells Immob. Biotechnol.*, **21**, 427-444.
- Couchman, P. R. Karasz, F. E. 1978. A Classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperature. *Macromolecule*, **11**, 117 119.
- Coursey, D.G. 1980. The interactions of yam and séminaire International, Pointe-a-Pitre, 13-26.
- Coursey, D.G. 1967. Yam, An account of the nature, origin, cultivation and utilisation of the useful members of the dioscoreaceae. Tropical agriculture series, tropical products institute, Longmans, London, UK, 230p.
- Coursey, D.G., Martin, F.W. 1972. The past and futures of yams as crops plants. *plantl. food and human nutr.*, **2** (3/4).133-138.

- Craig, S. A. S., Maningat, C. C., Seib, P. A., Hoseney, R. C.1989. Starch paste clarity. *Cereal Chemistry*, **66** (3), 173-182.
- Dalouman, R. 1994. Aspects biochimiques liés à la tubérisation in vitro de l'igname *Dioscorea alata* L.: métabolisme des sucres et des protéines. Thèse 3^{ème} cycle. Faculté des Sciences et Techniques Abidjan.
- De Cock, P. 1996. Functional properties of starch/ Methods and applications. *Agro-Food-Industry Hi-Tech.* **7**, (4), 18-22.
- Degras, L. 1986. L'igname, techniques agricoles et productions tropicales, Ed. G. P.Maisonneuve et Larose; Agence de coopération culturelle et technique, 409 PP.
- Degras, L., Arnolin, R., Poitout, A., Suard, C. 1977. Quelques aspects de la biologie des ignames (Dioscorea Spp.). I. Les ignames et leur culture. *Ann. Amélior. Plantes*, **27**, 1-23.
- Degras, L., Kermarrec, A. 1976. Introduction Nematodes et bouturages des ignames Nouv. Agron. Antilles-Guyane, **2**, (1), 1- 14.
- Della Valle, G., Colonna, P., Patria, A., Vergnes, B. 1996. Influence of amylose content on the viscous behaviour of low hydrated molten starches. *J. Rheol.* **40**, 347-362.
- Delpeuch, F., Favier, J. C. 1980. Caractéristiques des amidons de plantes alimentaires tropicales: action de l'alpha amylase, gonflement et solubilité. *Ann. Technol. Agric.*, **29**, (1), 53-67.
- Delpeuch, F., Favier, J.C., Charbonnière, R. 1978. Caractéristiques des amidons de plantes alimentaires tropicales. *Ann. Technol. Agrc.*, **27**, (4), 809-826.
- Des Cloizeaux, J., Janninck, G. 1987. Les polymères en solution : leur Modélisation et leur structure, les Editions de Physique les Ulis, France.

- Donald, A. M., Waigh, T. A., Jenkins, P. S, Gidley, M. J., Debet, M., Smith, A. 1997. Dans "starch: structure and functionality" Ed P. J. Frazier, P. Richmond, A. M. Donald, The royal society of chemistry, Cambridge, Grande Bretagne.
- Donavan, J.W. 1979. Phase transitions of the Starch-water system. *Biopolymers*, **18**, 263-275.
- Donavan, J.W.; Lorenz, K.. Kulp, K. 1983. Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potatoes starches, *cereal chem.*, **60** (5), 381-387.
- Doublier J. L., Lamas, G., Le Meur, M. 1987. A Rheological Investigation of cereal Starch Pastes and Gels. Effect of Pasting Procedures. *Carbohydrate Polymers*, 251-275.
- Doublier, J.L. 1981. Rheological studies on starch-Flow behaviour of wheat starch pastes. *Starch, starke*, **33**.
- Dufour, D., Hurtado, J. J., Ruales, J., Mestres, C. 2000. Functional properties of starches from perishable tropical sources: starch behaviour under different agro-industrial stress conditions. In proceedings of Starch structure and function, 27-29 March, Cambridge, UK. 10 p. In press
- Dufour, D., Hurtado, J.J., Wheatley, C. 1996. Characterization of starches from non cereal crops cultivated in tropical America: Comparative analyses of starch behaviour under different stress conditions. In proceeding of the international symposium on cassava starch and derivatives, held in Nanning, China, 11-15 November, pp. 42-56.
- Dumont, R. Vernier, P. 2000. Domestication of yams (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) within the Bariba ethnic group, dans *Benin out look Agriculture*, **29**, (2), 137-142

- Dumont; R. 1977. Etude morpho-botanique des ignames *Dioscorea* rotundata et *Dioscorea cayenensis* cultivées au Bénin. *Agron. Trop.*, **32**, 225 241.
- Duprat, F., Gallant, D.J., Guilbot, A., Mercier, C., Robin, J.P. 1980. Dans les polymères végétaux.B. Monties, Gauthier Villars éditeurs. Paris. 176-231.
- Dziedzic, S.Z., Kearsley, M.W. 1984. Glucose syrups: science and technology. *Elsevier Applied Science publishers*, New-York, 117.
- EL-Dash, A.A.; Tosello, A., Roa, G. 1978. Pregelatinized cara (water yam) flour: effect on dough and bread quality. *Cereal Chem.*, **55**, 799-808.
- Eliasson, A. C., Kim, H.R. 1992. Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments.

 I.A rheological appraoch for evaluation of freeze-thaw stability.

 Journal of texture studies, 23, 279-295.
- Emiola, L. O., Delarosa, L. C. 1981. Physicochemical characteristics of yam starches. *J. Food Biochem.*, **5** (2), 115-130.
- Essad, S. 1984. Variation géographique des nombres chromosomiques de base et polyploïdie dans le genre *Dioscorea* à propos du dénombrement des espèces transversa Brown, pilosiurcula Bert. et trifida L., *Agronomie*, **4**, 611-617.
- Faboya ,O. O. P., Asagbra, A.A. 1990. The physico-chemical properties of starches from some Nigerian cultivars of white yam, (*Dioscorea rotundata*, poir). *Trop. Sci.*, **30**, 51-57.
- Faboya, O.O.P. 1981. The fatty acid Composition of some tubers grown in Nigeria. *Food chemistry*, **7**, 151-154.

- FAO. 1996. The state of the Word's plant Genetic Resources for food and Agriculture Background Documentation prepared for the International Technical Conference on plant Genetic Resources, leipzig, Germany, 17-23 June, 1996. FAO. Rome, 336.
- FAO. Faostat **2000**. http://apps.fao.org/lim500/nph-wrap.pl?Production.Crops.Primary&Domain=SUA&servlet=1
- FAO. Food balance Sheet. 1999. http://apps. Fao. Org / lim 500 / nph wrap. Pl ? Food Balance Sheet & Domain = Food Balance sheet.
- Farhat, A.I., Oguntona, T., Neale, R.J. 1999. Characterisation of starches from West African yams. *J. Sci. Food Agric.*, **79**, 2105-2112.
- Fergusson T. V. 1973. Tuber development in yams, physiological and agronomic implications, 3rd int. Symp. Trop root crops, Ibadan, Nigeria.
- Fishman, M. L. Hoagland, P.D. 1994. Characterization of starches dissolved in water by microwave heating in a high pressure level. *Carbohydrate Polymers*, **23**, 175-183.
- Flory, P. J. 1953. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1969.
- Flory, P. J. 1978. Principles of polymer chemistry, 10 ed.; Cornell University Press New York.
- Forsell, P.; Hamunen, A., Autio, k., Suorti T., Powatanek, k. 1995. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch*, **47**, 371-377.
- French, D. 1984. Organization of starch granules in « Starch, chemystry and technology» Eds. R. L. Whistler, J. N. Bemiller et E. F. Parschall, Academic press, New York. 184-242.
- Fullbrook, P. D. 1984. Glucose Syrups: Science and Technology, Eds. Dziedzic, S.Z., Kearsley, M.w., Elsevier Applied Science publishers. New-York, 65.

- Furmanowa, M. Guzewska, J. 1989. Dioscorea: in vitro culture and the micro propagation of diosgenin-containing species. Dans Biotechnology in agriculture and forestry; Medicinal and Aromatic plants (Vol.7). Y. P. S. Bajaj (ED). Springer-Verlay, Paris France, 162-184.
- Galinsky, G.,. Burchard, W. 1995. Starch fraction as examples for non randomly branched macromolecules. 2. Behavior in the semi dilutes regions. *Macromolecules*, **29**; 1498-1506.
- Gallant, D.J., Bewa, H., Buy, Q.H., Bouchet, B., Szylit, O., Sealy L. 1982. On ultra Structure and nutritional aspect of some tropical tuber starches. *Starch*, **34**, 255-262.
- Gallant, D.J., Bouchet, B., BULEON, A., PEREZ, S. 1992. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. *European journal of clinical nutrition*. **46**, (suppl. 2), 3-16.
- Gebre Mariam, T., Schmid, P.C 1998. Some physicochemical properties of *Dioscorea* Starch from Ethiopia. Starch / stärke, **50**, 241-246.
- Gérard, C. 2000. Organisation des grains d'amidon de maïs mutants: rôles de l'amylose et de l'amylopectine. Thèse de Doctorat Université de Nantes.
- German, M. L., Blumenfeld, Y., Guenin, V., Yuryev, V. P., Tolstoguzov, V. B. 1992. Structure formation in systems containing amylose, amylopectin and their mixtures. *Carbohydrate polymers*, **18**, 27-34.
- Gidley, M.J., Debet, M., Smith, A. 1997. Dans « Starch: structure and functionality » Ed P. J. Frazier, P. Richmond, A. M. Donald The Royal Society of chemistry, Cambridge, Grande Bretagne.

- Gidley, M.J., Bociek, S.M. 1985. Molecular organization in starches: A 13 CP / MAS NMR study. *Journal of American Chemical Society*, **107**, 7040-7044.
- Godet, M.C. Buléon, A., Colonna, P. 1993. Structural features of fatty acid-amylose complexes. *Carbohydrate Polymers*. **21**, 91-95.
- Gooding, E.G. B., 1972. The production of instant yam in Barbados. Part 1: Process de development. *Trop. Sci.*, **14**, 323-333.
- Gouth B.M., Pybus J. N. 1971, Effect on the gelatinization temperature of wheat starch granules of prolonged treatment with water at 50°C, *Starch /* stärke, **23** (6), 210-212.
- Guignard, J.L. 1996. Biochimie végétale. Edition Masson Paris. 255 P.
- Hamon P., Dumont, R., Zoudjihekpon, J., Ahoussou, N., Touré, B. 1997.
 Les ignames. Dans: L'amélioration des plantes tropicales. (Eds. A. Charrier, M. Jacquot, S. Hamon, D. Nicolas) Cirad/Orstom, pp 385-400.
- Hamon P., S. Hamon, B. Touré: Les ignames du complexe *Dioscorea* cayenensis-rotundata de Côte d'Ivoire. Inventaire et description des cultivars traditionnels. IBPGR/FAO, Rome, Italy, **1986**, 63 p.
- Hamon, P., Touré, B. 1990. The classification of cultivated yams (*Dioscorea cayenensis-rotundata* complex) of West Africa. *Euphytica*, **47**, 179-187.
- Hanh, P.P., Rasper, V. 1974. The effect of non starchy polysaccharides from yam, Sorghum, and millet flours on the rheological behavior of wheat dough's. *Cereal chem*; **51**, 734-750.
- Hanselmam, R., Burchard, w., Ehrat, M. Widmer, H. M. 1996. Structural properties of fractionated starch polymers and their dependence on the dissolution process. *Macromolecules*, **29**, 3277-3282

- Hanselmann, R., Ehrat, M., Widmer, H. M. 1995. Sedimentation field flow fractionation Combined with multiangle laser light scattering applied for characterization of starch polymers. *Starch I* stärke. **46**, 345-349.
- Henry, G. & Westby, A. 1998. Global cassava end-uses and markets: current situation and recommendations for further study. Final report of a Fao consultancy. Cirad-amis, Montpellier, France. 48p.
- Hizukiuri, S., Takagi, T. 1984. Estimation of the distribution of molecular weight for amylose by the low angle laser-light-scattering technique combined with high-performance gel chromatography. *Carbohydrate Research*. **134**, 1-10.
- Hoover, R., Vasanthan, T. 1994. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. *Carbohydrate research*, **252**, 33-53.
- Howling, D. 1980. The influence of the structure of starch on its rheological properties. *Food Chemistry*, **6**, 51-61.
- Hublin, L. 1995. Influence des caractéristiques structurales des amidons natifs sur leur réactivité chimique. Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- l'ansson, K., Morris, V.J., Ring, S.G. 1985. Characterization of the solution behaviour of starch polysaccharides. Dans "New approaches to research on cereal carbohydrates" eds. Hill R.D., Munck L., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 115-119.
- Ikediobi, C.O., Igboanusi, L.C. 1983. Identification of yam (Dioscorea spp.) species and cultivars by use of electrophoretic patterns of soluble tuber proteins. *Biotropica*, **15**, 65-67.
- Imberty, A., Chanzy, H., Perez, S., Buléon, A., Tran, V. 1988. The double helical nature of the crystalline part of A-starch. *J. Mol. Biol.*, **201**, 365-378.

- Imberty, A., Perez, S. 1988. A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers*. **27**, 1205-1221.
- Jacobson, M.R., Obanni, M., Bemiller, J. 1997. Retrogradation of starches from different botanical sources. Cereal Chem. 74 (5), 511-518.
- Kainuma, K., French, D. 1972. Nageli amylodextrin and its relationship to starch granule structure II. Role of water in crystallization of B-starch. *Biopolymers*. **11**, 2241-2250.
- Kamenan, A.; Beuchat, L. R.; Chinnan, M.S., Heaton, E.K. 1987. Composition and physical Chemical properties of yam (Dioscorea species) *Journal of Food Processing and Preservation*, **11**, 299-308.
- Ketiku, A. O, Oyenuga, V. A. 1970. Preliminary report on the carbohydrate constituents of cassava root and yam tuber. *Nigerian Journal of science*, **4**, 25-30.
- Knuth,R. 1924. Dioscoreaceae .A. Engler. Das pflanzenreich, IV-43,87.Heft, 1-397.
- Kouassi, B. 1985. Contribution à l'étude biochimique de l'igname (*Dioscorea sp*). 1. Les constituants biochimiques et leur évolution. 2-Culture *in vitro* de tissus de *Dioscorea*. Thèse d'Etat, FAST Abidjan, 247 P.
- Krueger, B. R., Knutson, C.A., Inglett, G.E.; walker, C.E. 1987 a. A differential scanning calorimetry of study on the effect of annealing, on gelatinization behavior of corn starch, *J. Food Sci.*, **52**, (3), 715-718.
- Krueger, B.R., walker, C.E.; knutson, C.A. Inglett, G.E. 1987 b. Differential scanning calorimetry of raw and annealed starch isolated from normal and mutant maize genotypes, *Cereal chem.*, **64** (3), 187-190.

- Kuhn, K., Schlauch, S. 1994. Comparative study about commercially available starches for high temperature applications in foods. *Starch/Stärke*, **46** (6), 208-218.
- Langley-Danysz, P. 1995. Ingrédient et nutrition. Les amidons natifs de retour sur scène. *Ria*, **539**, 39-45.
- Lape, M.; Trèche, S. 1994. Nutritional quality of yam *Dioscorea* dumetorum and *D. rotundata* Flours for growing rats. *J. Sci. Food Agric.*, **66**, 447-455.
- Lapedes, D.N. 1978. Dictionary of Scientific and technical terms, 2nd ed. Mc Grawhill book Co. New York.
- Lawton, J.R.; Lawton, J. R.S. 1969. The developpement of the tuber in seedlings of five species of Dioscorea from Nigeria. *Bot. J. Linn. Soc.*, **62**, 223-232.
- Leloup V., Colonna P., Buléon A. 1990. Transformations enzymatiques des glucides. Dans Biotransformations des produits céréaliers. Ed Godon B., Pub. Lavoisier.
- Leloup, V. 1989. Gels binaires d'amylose-amylopectine : structure et amylolyse. Thèse de Doctorat de 3^{ème} cyle, Université de Paris VII. France.
- Léon, J. 1976. Origin, evolution, and early dispersal of root and tuber crops. Dans: Proceeding of the fourth symposium of the international society for tropical root crops. Eds J. Cock, R., Macynthyre, and M. Graham. Held at Ciat Cali, Columbia, 1-7 August., pp: 20-36.
- Lii, C. Y., Tsai, M. L., Tseng, K. H. 1996. Effect of amylose content on the rheological property of rice starch. Cereal Chemistry, 73, 145-420.
- Lioyd, N.E., Nelson, W.J. 1984. Starch: chemistry and technology. Eds Whistler, R.L., Bemiller, J.N., Paschall, E.F., Academic press, Londres, 611.

- Luallen, T. E. 1985. Starch as a functional ingredient. *Food Technology*, 59-63.
- Malaurie, B., Trouslot, M.F. et Berthaud, J. 1998. Conservation et échange de germylasm chez les ignames (*Dioscorea Spp.*,) l'igname: Plante séculaire et culture d'avenir: eds. J. Berthaud., N. Bricas, J. L. Marchand, Montpellier 3-6 Juin 1997 dans: Acte du seminaire international cirad-Inra-Grstom-Coraf, France 135-161.
- Marker, R.E., Wagner, R.D., Ulshafer, P.R., Wittbecker, E.L., Goldsmith, D.P.J., Ruof, C.H. 1947. Steroidal sapogenins. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2167-2373.
- Martin, F. W., Degras, I. 1978. Tropical yams and their potential. Part 6.

 Minor cultivated *Dioscorea* species. USDA agriculture handbook no 538. 23 P.
- Martin, F.W, Thompson, A.E. 1971. Crude protein content of yams. *Hort science*, **6** (6), 545-546.
- Martin, F.W. 1969. The species of *Dioscorea* Containing sapogenin. Econ. Bot ., **23**, (4), 373-9.
- Martin, F.W. 1973. A collection of West African yams. Proc. 3rd Int. Symp. Trop. Root Crops, Ibadan, Nigeria, 23-27.
- Martin, F.W., Rhodes, A.M. 1978. The relationship of *Dioscorea* cayenensis et *Dioscorea rotundata*. *Trop. Agric*. (Trinidad) **50**, 183-192.
- Martin, F.W., Sadik, S. 1977. Tropical yams and their potential. Part 4. Dioscorea rotundata and tuber crop. Newsletter, 9, 40-51.
- Mathurin P. 1977. Données pour l'étude de la multiplication végétative de l'igname (*Dioscorea sp*). Anatomie du tubercule fragmentation et essai d'activation de la germination. Mémoire et. Ing . tech. Agric . INPSA, Dijon.

- Mercier, C. 1977. Effect of extrusion Cooking on potato starch using twin screw french extruder. *Starch*, **29**, 48-52
- Mercier, C. 1985. Les enzymes amylolytiques. Dans « hydrolases et dépolymérases « , Ed. Mouranche et C. Costes. Gauthier-Villars.
- Mestres, C., Colonna P., Buléon, A. 1988. Gelation and Crystallisation of Maize starch after pasting, Drum-drying or Extrusion Cooking. *Journal of cereal Science*, **7**, 123-124.
- Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Yajid, M., Fliedel, G. 1996. A rapid method for the determination of amylose content by using Differential Scanning Calorimetry. *Starch/stärke*, **48** (1), 2-6.
- Mestres, C., Nago, M., Akissoë, N., Matencio, F. 1997. End use quality of some African corn kermels. 2. Cooking behaviour of whole drymilled maize flours; incidence of storage. *J. Agric. Food Chem*, **45**, 565-571.
- Mestres, C., Rouau, X. 1997. Influence of natural fermentation and drying condition on the physicochemical characteristics of cassava starch. *J. Sci. Food Agric.*, **74**, 147-155.
- Miège, J. 1950. Caractères du *Dioscorea minutiflora* Engl. *Rev. int. Bot. App.*, N° **333-334** : 428.
- Miège, J. 1952., Contribution à l'étude systématique des Dioscorea Ouest africaines Thèse, Paris, 266 P.
- Miège, J. 1954. Nombres chromosomiques et répartition géographique de quelques plantes tropicales et équatoriales. Revue de cytologie et de Biologie végétale. T. XV-(4): 312-348.
- Miège, J. 1958. Deux ignames Ouest-Africaines à tubercules vivaces. Extrait du Bulletin de l'Institut Français d'Afrique Noire-Tome XX, Série A,1:39-59.
- Miège, J. 1968. Dioscoreaceae, dans : Flora of tropical west Africa. Cd. 2 Hepper cd., London. **311**, 144-154.

- Miège, J. 1978. Gradients de répartition des substances azotées dans les tubercules de *Dioscorea alata*. L. Var. Florido. *Candollea*, **33**, 321-327.
- Miège, J. 1982. Etude chimiotaxonomique de dix cultivars de Côte d'Ivoire relevant du complexe *Dioscorea cayenensis-D. rotundata*. Yams. Igname, J. Miège, S.N. Lyonga, Ed., claredon Press Oxford,. 197-231.
- Miles, M.J.; Moris, V.C., Ring, S.G., 1985. Gelation of amylose. *Carbohydrate Research*, **135**, 257-269.
- Moorthy, S. N. 1999. Effect of steam pressure treatment on the physicochemical properties of Dioscorea starches. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1695-1699.
- Moorthy, S. N., Nair, S. G. 1989. Studies on *Dioscorea rotundata* Starch properties. *Starch/stärke*, **41**, 81-83.
- Mosso, K., Kouadio, N., Nemlin, G.J. 1996. Transformations traditionnelles de la banane, du manioc, du taro et de l'igname dans les régions du centre et du sud de la Côte d'Ivoire. *Industrie alimentaire et agricole*, **113** (3), 91-96.
- Murthy, N.S., Minor H. 1990. General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from x-ray diffraction scans of semicrystalline polymers. *Polymer*, **31**, 996-1002.
- Muthukumarasamy, M., Panneerselvam, R. 2000. Carbohydrate metabolism in yam tubers during storage and sprouting. *Trop. Sci*, **40**, 63-66.
- Myllymaki, O., Eerikainen, T., Sucrtti, T., Forssell, P., Linko P., Poutanen, K. 1997. Depolymerization of barley starch during extrusion in water glycerol mixtures. Food Science and Technology Lebensmittel-Wissenschaft. Technologie, **30**, 351-358.

- Ng, S.Y.C. 1988. In vitro conservation and distribution of root and tuber crop germoplasm. Dans: Crop genetic resources of Africa, Vol II, Eds. N.Q. Ng, P. Perrino, F. Attere, H. Zedan. (2.3), 95-106.
- Nkala D., Sibanda, S., Tomasik, P., Palasinski, M. 1994. Isolation and properties of starch from wild yam from Zimbabwe. *Starch/stärke*, **46**, 85-88.
- Onayemi, O., Potter, N.N. 1974. Preparation and storage properties of drum dried white yam (*Dioscorea rotundata* poir) flakes. *J. Food Sci.*, **39**, 559-562.
- Onayemi, O., Babalola, R.O., Badanga, A. 1987. Textural properties of cooked tropical yam (Dioscorea spp). *J. of texture studies*, **18**, 17-30.
- Onwueme, I.C. 1978. Tropical tuber crops yams, cassava, sweet potato, cocoyams Ed. J. Wiley α sons, chischester, 3-106.
- Onwueme, I.C. 1982. Tuber physiology in yams Dioscorea spp) and its agricultural implication. Proc. Vth Int. Symp.Trop. Root Crops, Manille, Philippines 235-243.
- Onylagha, J.C., Lowe, J. 1985. Studies on the relationships of *Dioscorea* cayenensis and *Dioscorea* rotundata cultivars. Euphytica, **35**, 733-740.
- Orford, P. D., Ring, S. G., Caroll, V., Miles, M. J., Morris V. J. 1987. The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **39**, 169-177.
- Ortega-Ojeda, F. E. & Eliasson, A-C. 2001. Gelatinisation and retrogradation behaviour of some starch mixtures. *Stärke*, **52**, 520-529.
- Osagie, A.U. 1977. Phytosterols in some tropical tubers. *Agric. food Chem.*, **25**, 1222-1223.

- Osagie, A.U., Opute, F.I. 1981a. Major lipid constituents of *Dioscorea* rotundata tuber during growth and maturation. *Journal of Experimental Botany*, **32**, 737-740.
- Osagie, A.U., Opute, F.I. 1981b. Total lipid and fatty acid composition of tropical tubers. *Nig. .J. Nutri. Sci.*, **2**,39-46.
- Ostertag, C. 1996. World production and marketing of starch. In cassava flour and starch: progress in research and developpement, eds D. Dufour, G.M.O'Brien & R. Best, Cirad/Ciat, Cali, Colombia. pp. 105-120.
- Parsi, M., Bizots, H., Emery, Z., Buzaré, Z.Y., Buléon, A. 1999. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by 13 CCP-MAS NMR spectroscopy. I. Spectral decomposition. *Carbohydrate Polymers*, **39**, 327-339.
- Paschall, E.F. 1964. Phosphation with inorganic phosphate salts. Dans methods in carbohydrate Academic Press New-York.
- Paul, F., Monsan, P., Remaud, M., Pelene, V. 1988. Wheat: chemistry and Technology. Ed. Pomeranz, Y. 2nd ed. *An. Assoc. cereal chem*, st Paul, Min.
- Peebles. 1971, Molecular weight Distributions in polymers, Wiley-Interscience, New-York.
- Praznick, W., Mundigler, N., Kogler, A., Pelzl, B., Huber, A. 1999.

 Molecular background of tropical properties of selected starches.

 Stärke, 51 (6) 197-211.
- Rao, M. A., Okechukwu, P. E., Da Silva, P. M. S., Oliviera, J. C. 1997. Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. *Carbohydrate polymers*, **33**, 273-283.
- Rasper, V. 1969 a. Investigations on starches from major starch crops grown in ghana. I.- Hot paste viscosity and gel- forming power. *J. Sci. Food Agric.*, **20**, 165-171.

- Rasper, V. 1969 b. Investigations on starches from major starch crops grown in Ghana. Il Swelling and solubility patterns: amylolytic susceptibility. *J. Sci. Food Agric.*, **20**, 642-646.
- Rasper, V. 1971. Investigations on starches from major starch crops grown in Ghana. III Particle size and particle distribution. *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 572-580.
- Rasper, V., Coursey, D. G. 1967. Properties of starches of some West Africa yams. *J.Sci. Food Agric.*, **18**, 240-244.
- Richter, G. 1993. Métabolisme des végétaux. Press Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne). 526 P.
- Ring, S., Stainsby, G. 1982. Filler reinforcement of gels. *Prog. Fd. Nutr. Sci*, **6**, 323-329.
- Ring, S.G., Colonna, P., l'Anson, J., Korlichevski, M.T. Miles, M.J.; Morris, V.J., Orford, P.D. 1987. The gelation and crystallisation of amylopectine. *Carbohydrate Research*, **162**, 277-293.
- Robin, J. P., Mercier C. Charbonnière R., Guibbot A. (1974). Lintnerizes starches Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal chem.*, **51**, 389-406.
- Rodriguez-Sosa E.J., Parsi-Ros O. 1982. Starch properties of Habanero yam (*Dioscorea rotundata*). *J. Agric. University Puerto Rico*, **LXVI**, 27-34.
- Roger, P, Baud, B., Colonna, P. 2001. Characterisation of starch polysaccharides by flow, field-flow fraction- multi-angle laser light scattering- differential refractometer index. *J. Chromatography A.*, **917**, 179-185.
- Roger, P. Tran, V., Lesec, J., Colonna, P.1996. isolation and characterisation of single chain amylose. *Journal of cereal Sci.* **24**, 247-262.

- Roger, P.; Bello-Perez, L. A.; Colonna P. 1999. Contribution of amylose and amylopection starches in aqueous solution. *Polymers*, **40**, 6897-6909.
- Roger, P., Colonna, P. 1996. Molecular Weight distribution of amylose fractions obtained by aqueous leaching of cornstarch. *International journal of Biological Macromolecules*, **19**, 51-69.
- Roger, P., Alexos, M.A.V, Colonna, P. 2000. SEC-MALLS and SANS studies. Applied to solution behaviour of linear α-glucans. *Macromolecules*, **33**, 2446-2455.
- Röper, H. 1997. Applications of starch and its derivatives. *Carbohydrates in Europe*, **12**, 22-37.
- Rutenberg, M.W., Solarek, D. 1984. Starch derivatives: production and used dans "starch: chemistry and technology" ed whistler R.L., Be Miller J.N., Paschall, E.F., 2nd ed., 311-388.
- Salemis, P.; Rinaudo, M. 1984. Gel permeation chromatography of starch and other uncharged polysaccharides. *Polymer Bulletin*, **11**, 397-400.
- Sansavani, S., Verzon, D. 1998. The functional properties of starches as a means to expanding their international market. Fao Working document n°3, FAO-AGS as part of policy-research tasks in conjunction with the first world conference on research in horticulture (WCHR), Rome, Italy, 17-19 June, 28p.
- Sarko, A., Zugenmaier, P. 1980. Dans, "Fiber Diffraction Methods", ACS Symposium series, Vol. 141, Ed. A.D. French, K.c. Gardner, American chemical society. Washington DC, Etats Unis.
- Satin, M. 1998. Functional properties of starches. In Spolight tropical starch misses market. AGSI report, Agriculture21, FAO-Magazine, 11p.

- Sauphanor, B., Ratnadass, A. 1985. Aspects entomologiques liés à la conservation des ignames. *L'Agronomie tropicale*, **40**, (3), 261-270.
- Schoch, T.J. 1945. Advances in carbohydrate chemistry. Ed W.W. Pigman, M.L. Wolfrom, Acad. Press. Inc., Vol I, 247.
- Schoch, T.J. 1968. Effect of freezing and cold storage on pasted starches. In the freezing preservation of food, vol 4 D.K. Tressler, W.B. Van Arsdel and M.J. Copley (ed), P.45-56. The AVI publishing co., Westport, CT.
- Schuler, B. 2000. Les plantes à racines et tubercules en Afrique: une contribution au developpement des technologies de récolte et d'après -récolte. Dans : Les richesses du sol. Eds A., Bell, O., Mück, B., Schuler. DSE/GTZ, Allemagne, 237pp.
- Sealy, H.L. 1982. Etudes ultrastructurale et biochimique du phenomène de durcissement post-recolte du tubercule de l'igname D. dumetorum. Thèse de doctorat 3^e cycle, Université de Nantes.
- Sefa-Dedeh, S., Rasper, V.F. 1977. Water-soluble non starchy polysaccharides of composite flours. I. Chemical nature of polysaccharides from yam (Dioscorea) and Cassava flours. *Cereal chem.*, **54**, 746-759.
- Sharma, O.P. 1974. Anatomy, origin and development of tuber of *Dioscorea glabra. Phytomorphology*, **24**, 297-305.
- Sharma, O.P. 1975. Initiation of primary thickening meristem in *Dioscorea glabra* Roxb. *Curr. Sci.*, **44** 626-627.
- Shiotsubo, T., Takahashi, K. 1984. Differential thermal of analysis of potato starch gelatinization. *Agricultural and Biological Chemistry*, **48**, 9-17.
- Splittstoesser, W.E. 1976. Protein and total amino acid content before and after cooking of yams (Dioscorea sp.). *Hortscience*, **11**, 611.

- Sriburi, P., Hill, S.E., Barclay, F. 1999. Depolymerisation of cassava starch. *Carbohydrate polymers*. **38**, 211-218.
- Staba, E.J. 1980. Plant tissue culture as a source of biochemicals. CRC Press, 285 pp.
- Steeneken, P. A. M. 1989. Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. *Carbohydrate polymers*, **11**, 23-42.
- Stute, R. 1992. Hydrothermal modification of starches: the difference between annealing and heat-moisture treatment, *starch*/stärke **44** (6) , 205-214.
- Swinkels, J.J.M.1985. Composition and properties of commercial native starches. *Stärke*, **37** (1) 1-5.
- Takeda, Y., Matuta, N., Hizukuris, S. 1992. Structure of amylose subfractions, with different molecular sizes. *Carbohydrate. Res.*, **226**, 279-285.
- Takeda, y., Shirasaka, K. Hizukuri, S. 1984. Examination of the purity of amylose by gel permeation chromatography. *carbohydr. res.* **132**, 83-92.
- Takeda, Y.; Shitaozono, T., Hizukuris, S. 1990. Structure of subfractions of corn amylose. *Carbohydr. Res.*, **199**, 207-214.
- Tanaka, 1977. Chinese yam *Dioscorea opposita* Thunb- in Japon. Tropical Root and tuber crop newsletter, **10**, 4-5.
- Thouvenel, J-C.; Dumont, R. 1982. Les virus de l'igname en Côte d'Ivoire. Dans: yams-Ignames, Miège, J. and Lyonga S. Eds., clarendon Press ox ford, 245-252.
- Thurn A., Burchard Y. (1985). Heterogeneity in branching of amylopectin. *Carbohydr. Polymers*, **5**, 41-460.

- Tollier, M.T., Robin, J.P. 1979. Adaptation de la méthode à l'orcinol sulfurique au dosage automatique des glucides neutres totaux. Conditions d'application aux extraits d'origine végétale, *Ann. Technol. Agricol.*, **28**, 1-15.
- Trèche S., Guion, Ph. 1979. Etude des potentialités nutritionnelles de quelques tubercules tropicaux au Cameroun. *Agronomie tropicale*, **XXXIV**, 127-136.
- Trèche, S. 1989. Potentialités nutritionnelles des ignames (Dioscorea spp.) cultivées au Cameroun. Eds orstom. Collection études et thèses, Paris. 214 P.
- Trouslot, M.F. 1982. Croissance et tubérisation chez quatre cultivars du complex *Dioscorea Cayenensis-D rotundata*. Dans : yams-Igname. Miège J. and Lyonga S. N. éds, clarendon, Press Oxford, 118-146.
- Trouslot, M.F. 1985. Analyse de la croissance et morphogenèse de l'igname Dioscorea complexe, *D. cayenensis–D. rotundata*. Editions de l'orstom, collection Travaux et Documents n° 185, 370 p.
- Trouslot, M.F. Champagnat, M. Tort, M., Loiseau, M., Eraud, C. 1993. Developmental morphology of seedlings of *Dioscorea Cayenensis-D. rotundata* complex. *Phytomorphology*, **43** (1α2), 49-57.
- Valetudie, J. C., Colonna, P., Bouchet, B., Gallant, D. J. 1995. Gelatinization of sweet potato, tania and yam tuber starches. *Starch*, **47**(8), 298-306.
- Valles-Pamies, B., Barclay, F., Hill, S.E., Mitchell, J.R., Paterson, L.A., Blanshard, J.M.V. 1997. The effect of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, **34**, 31-38.
- Van soest, J.J.G., Benes K., De wit, D. 1995. The influence of acid hydrolysis of potato starch on the stress-strain properties of thermoplastic starch. *Starch/stärke*. **47**, 429-434.

- Varavinit, S., Anuntavuttikul, S., Shobsngob, S. 2000. Influence of freeze and thawing techniques on stability of sago and starch pastes. *Stärke*, **52**, 214-217.
- Varavinit, S., Shobsngob, S., Varanyanond, W., Chinachoti, P., Naivikul, O. 2002. Freezing and thawing conditions affect the gel stability of different varieties of rice flour. *Stärke*, **54**, 31-36.
- Vernier, P., Dumont, R. 1998. La production et l'utilisation de cosette d'igname (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) au Benin : situation actuelle et perspective. Dans Root crops and poverty alleviation. Eds M. O. Akoroda and I. J. Ekanayake. Proceedings of the 6th symp. Istrc-AB, 418-423.
- Volz, F.E., Ramstad, P.E. 1952. Effect of various physical treatements upon the amyloclastic susceptibility of starch. *Food res.*, **17**, 81-92.
- Vorwey, W., Burchard, W. 1992. Molecular characterization of starch polysaccharides. *Symposia*, **61**, 342-356.
- Waitt, A.W. 1963. Yams. Dioscorea Spp. *Field crop Abstr.* **16** (3), 145-157.
- Wheatley, C., Liping, L., Bofu S. 1996. Enhancing the role of small-scale sweet potato starch enterprises in Sichuan, China. In International potato center program report 1995-96, The international potato center, P.270-275.
- Willet, J.L., Millard, M.M., Jasberg, B.K. 1997. Extrucsion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopection. *Polymer*, **38**, 5983-5989.
- Winch, J.E., Newhook, F.J. Jackson, G.V.H., Cole J.S. 1984. Studies of colletotrichum gloesosporiodes disease on yam, *Dioscorea alata.* in Salomon islands. *Plant pathology*, **33**, 467-477.
- Woolfe, J.A. 1992. Sweet potato an untapped food resource, cip/Cambridge University press, Cambridge, UK. 643p.

- Wu, Y., Seib, P.A. 1990. Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from Waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal chem.* **67**, 202-208.
- Wurzburg, O.B. 1964. Acétylation. Dans Method in carbohydrate chemistry, Vol. 1, T. E. Furica (ed.) P. 361. Chemical Rubber co. Boca Raton, Fla.
- Wurzburg, O.B. 1986. Converted starches. Dans modified starches: properties and uses; C. Press, Ed. Boca Raton. 17-40.
- Wurzburg, O.B., Maga, B.J.A., Tu, A.T. 1995. Modified food starches.

 National starch and chemical Company, **9**, 439-465.
- Yokoyama, W., Rennernantz, J.J., Shoemaker, C.F. 1998. Starch, molecular mass and size by size-exclusion chromatography in DMSO-4Br Coupled with multiple angle laser light scattering. *Cereal chemistry*, **75**, 530-535.
- Yost, D.A., Hoseney, R.C 1986. Annealing and glass transition of starch, starch / stärke, **38** (9), 289-292.
- Young, A.H. 1984. Dans "starch: Chemistry and Technology", Ed R.L. Whistler, J.N. Be Miller and E.F. Paschall, 2nd Ed, Academic Press, New-York, Etat Unis, p. 256.
- Yu, L.P., Rollings, J.E. 1987. Low angle laser light scattering aqueous size exclusion chromatography of polysaccharides: molecular weight distribution and polymer branching determination. *Journal of Applied Polymer Science*, **33**, 1909-1921.
- Yuan, R. C., Thompson D. B. 1998. Freeze-thaw stability of three waxy maize starch pasted mesured by centrifugation and calorimetry. Cereal chem. **74** (4): 571-573.
- Zeleznak, K.J.; Hoseney, R.C. 1987. The glass transition in starch. *Cereal chemistry* **64**, 121-124.

- Zheng G. H., Han, H. L., Bhatty, R.S. 1998. Physicochemical properties of zero amylose Hull-less Barley Starch. *Cereal chem.*, **75**, 520-524.
- Zheng, G.H., Sosulski, F.W. 1998. Determination of water separation from cooked starch and flour pastes after refrigeration and freeze-thaw. *Journal of food Science*. **63**, (1), 134-139.
- Zobel, H.F. 1984. Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. Dans Starch; ed. Academic Press, Washington (USA), 285-309.
- Zobel, H.F., Young, S.N., Rocca, L.A. 1998. Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal chem.*, **65** (6), 443-446.
- Zoundjihekpon, J. 1993. Biologie de la reproduction et génétique des ignames cultivées de l'Afrique de l'Ouest, *Dioscorea cayenensis-rotundata*. Thèse de Docteur es-Science Naturelles, Université Nationale de Côte d'Ivoire, Faculté des Sciences et Techniques, Abidjan.

GLOSSAIRE

LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS UTILISEES

ACM Amidon Chimiquement Modifié

ACP Analyse en Composantes Principales

ADPG Adénosine Di-Phosphate Glucose

AED Analyse d'Enthalpie Différentielle

ANOVA Analyse De Variance

APM Amidon Physiquement Modifié

ATP Adénosine Tri-Phosphate

BIPEA Bureau Interprofessionnel d'Etude Analytique

CES Chromatographie d'Exclusion Stérique

CESHP Chromatographie d'Exclusion Stérique Haute Pression

CNRA Centre National de Recherche Agronomique

DE Dextrose equivalent

DL Diffusion de la Lumière

DLS Diffusion de la Lumière en mode Statique

DMM Distribution en Masses Moléculaires

DMSO Diméthyl Sulfoxyde

DP Degré de polymérisation

FFFsd Fractionnement par couplage Flux-Force de Sédimentation

HMT Heat Moisture Treatment (Traitement par récuisson)

MALLS Diffusion de la Lumière Multi-Angle

MO Micro-Ondes

RMN Résonance Magnétique Nucléaire

RVA Analyseur Rapide de Viscosité

RVU Unité Arbitraire de Viscosité Apparente

UFR Unité de Formation et de Recherche

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

[η]	Viscosité intrinsèque		(cm^3g^{-1})
а	Coefficient de Mark-Houwink		
bs	Base sèche	(g/100g de matie	ère sèche)
$f_n(M)$	Fonctionde distribution en nombre	•	
$f_p(M)$	Fonction de distribution en poids		
K _a	Coefficient de Mark-Houwink		
M_n	Masse molaire en nombre		(g mol ⁻¹)
M_p	Masse molaire en poids		(g mol ⁻¹)
M_p AMP	Masse molaire en poids de la por	oulation	
	d'amylopectine		(g mol ⁻¹)
mPa.s	Milli Pascal seconde (milli poise)		
M_z	Masse molaire en z		(g mol ⁻¹)
Р	Indice de polydispersité		
PT	Température d'empésage		(°C)
R_{G}	Rayon de giration		(nm)
$R_{G}AMP$	Rayon de giration de la population	n d'amylopectine	(nm)
R _H	Rayon hydrodynamique		(nm)
T_f	Température de fusion		(°C)
T_{g}	Température de transition vitreuse	•	(°C)
То	Température de gélatinisation		(°C)
Ve	Volume d'élution		(ml)
ΔΗ	Variation d'enthalpie		(Joule g ⁻¹)
Φ	Fraction de volume occupé par la	phase dispersée	
v_{RG}	Coefficient hydrodinamique reliant R _G et M		
V_{RH}	Coefficient hydrodinamique reliant	t R _H et M	
ρ	Facteur de structure		

LISTES DES FIGURES

Figure	1 : Tubercule d'igname ailée : (a) à chair rouge, (b) à chair blanche (Schuler, 2000)7
Figure	2 : Aspect de l'appareil caulinaire et foliaire chez trois espèces : D. bulbifera ; D. dumetorum et D. esculenta
Figure	3 : Répartition de la collection d'igname en Afrique (espèces représentées et nombre total d'accessions au champ et in vitro*) (Malaurie et al., 1998)
Figure	4 : Représentation schématique de la section transversale du tubercule d'igname. (4c) : observation du parenchyme médullaire (pm) constitué de cellules arrondies contenant 5 à 10 amyloplastes (A) bourrés de grains d'amidon (a) (d'après Sealy, 1982)
Figure	5 : Schéma général de biosynthèse de l'amidon: 1, phosphoglucomutase; 2, ADP-glucose pyrophosphorylase; 3, polymérisation et amidon; 4, enzyme de branchement; 5, amidon phosphorylase; 6, amylase, enzyme de debranchement, maltases; 7, hexokinase (Buléon <i>et al.</i> , 1998b)
Figu r e	6 : Formation des chaînes latérales dans l'amylopectine. (a) intra-transfert ; (b) inter-transfert (Richter, 1993)26
Figure	7: Structure chimique de l'amylose26
Figure	8: Modèle d'inclusion de la chaîne aliphatique (C12) d'un acide gras dans la cavité hydrophobe d'une simple hélice d'amylose type Vh, caractéristique des complexes amylose lipides (d'après Buléon et al., 1998 a)
Figure	9 : Structure chimique de l'amylopectine29
Figu r e	10 : Différents niveaux d'organisation dans un grain d'amidon. a) schématisation du grain entier, b) couches semi-cristallines constituées d'un empilement de lamelles amorphes et cristallines, c) correspondance entre le modèle biochimique et les lamelles cristallines et amorphes

Figue 11 : Diagrammes de diffraction des rayons X de types A et B
Figure 12: Structure tridimensionnelle de l'amylose de type A: empilement des doubles hélices (Imberty et al., 1988). Les molécules d'eau sont indiquées en cercles pleins et les liaisons hydrogènes par des traits pointillés
Figure 13: Structure tridimensionnelle de l'amylose de type B: empilement des doubles hélices et présence d'une cavité pouvant accueillir 36 molécules d'eau (Imberty et al., 1988). Les molécules d'eau sont indiquées en cercles pleins et les liaisons hydrogènes par des traits pointillés
Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X des complexes V _h et V _a
Figure 15 : Influence d'un traitement hydrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon
Figure 16 : Comportement viscoélastique d'un matériau amorphe ou semi-cristallin en fonction de la température36
Figure 17: Transitions de phase dans l'amidon. Schématisation des relations entre les phases amorphe et cristalline en présence ou en absence d'eau (Biliaderis et al., 1980)
Figure 18 : Schéma d'organisation d'un gel d'amidon normal. L'amylose solubilisée au cours de la lixiviation se réorganise en une matrice continue englobant les grains d'amidon résiduels enrichis en amylopectine (Miles <i>et al.</i> , 1985)41
Figure 19 : Fonction de distribution en masse moléculaire différentielle avec les différentes masses molaires moyennes45
Figure 20 : Chaîne quelconque de n maillons (ici n = 16)45
Figure 21 : Principales caractéristiques des modifications physiques de l'amidon
Figure 22 : Viscoamylogramme Brabender d'amidons de maïs natif ou modifié physiquement (rouleaux chauffants, cuisson-extrusion) (Mercier, 1997)

Figure 23 : Oxydation des fonctions hydroxyles de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium et en milieu alcalin
Figure 24 : Réticulation de l'amidon en présence d'oxychlorure de phosphate et en milieu alcalin à 30-50°C61
Figure 25 : Acétylisation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin
Figure 26 : Estérification de l'amidon par l'orthophosphate63
Figure 27 : Ethérification de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique63
Figure 28 : Cationisation de l'amidon par action du chlorure de diéthylaminoéthyl63
Figure 29 : Les principales étapes de l'hydrolyse industrielle de l'amidon
Figure 30 : Mode d'action d'une hydrolase en transglycosylation70
Figure 31: Représentation: (a) du site actif d'une cyclodextrine transférase de <i>Bacillus circulans</i> (d'après Bovetto, 1988) (b) d'une cyclodextrine
Figure 32: Quelques variétés d'igname cultivées en Côte d'Ivoire. D. alata: Dodo (a), daminangba (b), Florido (c); Complexe D. cayenensis-rotundata: Krenglè (d), Sopèrè (e), Kangba (f), Kponan (g), Kpokpokpokpo (h); D.esculenta (i); D.dumetorum (j)
Figure 33 : Principe du dosage chimique des oses neutres par la méthode de l'orcinol sulfurique (Tollier et Robin, 1979)80
Figure 34 : Principe du fonctionnement de la chaîne automatique TECHNICON de dosage des oses neutres (Tollier et Robin, 1979, modifié)80
Figure 35 : Thermogramme d'amidon de pomme de terre en excès d'eau, le flux endothermique est représenté en fonction de la température. T1 et T2 représentent les limites d'intégration de l'endotherme

Figure 36 : Fiche de calcul de la viscosité intrinsèque d'amidon d'igname, par extrapolation de la viscosité réduite et la viscosité inhérente
Figure 37 : Illustration de la loi de BRAGG87
Figure 38 : Montage HPSEC-MALLS92
Figure 39 : Détermination des différents paramètres de granulométrie des amidons d'igname95
Figure 40 : Microphotographies des grains d'amidon d'igname observés au microscope électronique à balayage (GX1500). a = Kangba (<i>D. cayenensis-rotundata</i>), b = Daminangba (<i>D.alata</i>), c = esculenta 6 (<i>D. esculenta</i>), d = <i>D. dumetorum</i> 107
Figure 41 : Distribution de fréquence des grains d'amidon d'igname
Figure 42: Cinétique de gélatinisation en fonction de la température des grains d'amidon de Lokpa (<i>D. cayenensis-rotundata</i>) et de Soglan (<i>D. alata</i>), observé au microscope polarisant à platine chauffante (GX40)
Figure 43: Spectres de diffraction des rayons X des amidons d'igname Dumetorum (<i>D. dumetorum</i>), Kponan (<i>D. cayenensis rotundata</i>), Florido (<i>D. alata</i>), Esculenta 7 (<i>D. esculenta</i>), sous BaCl ₂ saturé
Figure 44: Taux d'accroissement du volume des grains d'amidor d'igname observé au microscope polarisant à platine chauffante. Haut : Lokpa (<i>D. cayenensis-rotundata</i>), Bas Soglan (<i>D. alata</i>)
Figure 45 : Cercle de corrélation des propriétés physicochimiques des amidons d'igname125
Figure 46 : Analyse en composantes principales des amidons d'igname en fonction de leurs propriétés physico-chimiques127

des grains et le volume de la fraction dispersée de l'amidon d'igname
Figure 48 : Chromatogrammes de l'amidon d'igname variété daminangba solubilisé par traitement micro-ondes
Figure 49 : Chromatogrammes de l'amidon d'igname cultivar daminangba solubilisé par traitement à 90°C. M _w = masse molaire moyen (M _p), Ve = volume d'élution
Figure 50 : Profils des réponses en diffusion de lumière de l'amidon d'igname cultivar daminangba solubilisé par traitement microondes et par traitement à 90°C. Mw = masse molaire moyen, MO = micro-ondes, Ve = volume d'élution
Figure 51: Cercle de corrélation des composantes principales 1 et 2. $A = M_p$ amidon; $B = R_G$ amidon; $C =$ indice de polydispersité (M_p/M_n) ; $D = M_p$ amylopectine $(M_p AMP)$; $E = R_G$ amylopectine $(R_G AMP)$; $F =$ coefficient hydrodynamique amylopectine (v_G)
 Figure 52: Représentation des rayons de giration (R_{Gi}) en fonction des masses molaires moyens (M_i) d'amylopectine d'igname. +, bodo; ', daminangba; +, florido; x, assobayérè; ς, kangba;), kponan; (, krenglè; -, sopèrè; !, esculenta 5; #, dumetorum
Figure 53: Répartition des amidons d'igname, de maïs, de blé et de pomme de terre en fonction des composantes principales 1 et 2
Figure 54 : Evolution de la clarté des gels d'amidon au cours de la conservation à 4°C
Figure 55 : Cercle de corrélation des propriétés fonctionnelles des amidons selon la projection des axes 2 et 3
Figure 56: Répartition des types d'amidon selon les composantes principales 2 et 3. 1 à 5 : <i>D. alata</i> ; 6 à 16 : <i>D. cayenensis-rotundata</i> ; 17 : <i>D. dumetorum</i> ; 18 à 21 : <i>D. esculenta</i> 164
Figure 57: Corrélation entre la synérèse et la teneur en amylose

Figure	58 : Stabilité des gels d'amidon en milieu acide en fonction de leur viscosité apparente
Figure	59 : Résistance à la stérilisation en fonction du gonflement des gels d'amidon
Figure	60 : Synérèse des gels d'amidon après congélation / décongélation en fonction du rayon de giration de l'amylopectine
Figure	61 : Résistance des gels d'amidon à la stérilisation en fonction du rayon de giration de l'amylopectine170
Figure	62 : Rayon de giration de l'amylopectine en fonction du gonflement des grains d'amidon172
Figure	63 : Clarté des gels d'amidon en fonction du coefficient hydrodynamique (v_{RG}) de l'amylopectine

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Répartition géographique des principales espèces d'igname comestibles11
Tableau II : Répartition de l'amidon chez les végétaux23
Tableau III : Degré de cristallinité de différents amidons déterminés par hydrolyse acide, diffraction des rayons X et RMN du solide
Tableau IV : Valeurs théoriques de ρ en fonction de la qualité du solvant et de la structure des molécules48
Tableau V: Valeurs des coefficients a et ν _{RG} pour différentes conformations d'une macromolécule
Tableau VI : Valeurs de M _p et R _G d'amidon de pomme de terre50
Tableau VII : Valeurs de M _p et R _G d'amidon de maïs normal50
Tableau VIII : Origine des différents cultivars d'igname étudiés75
Tableau IX : Masse molaire moyenne en poids et polydispersité des fractions de pullulane
Tableau X : Composition chimique des amidons d'igname [% Matère sèche]
Tableau XI : Caractéristiques physico-chimiques des amidons d'igname111
Tableau XII : Propriétés rhéologiques et clarté des gels d'amidon d'igname117
Tableau XIII : Gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée des amidons d'igname119
Tableau XIV: Caractéristiques macromoléculaires des Pullulanes Standards ^a et du Sérum Albumine Bovine

Tableau XV: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, de maïs, du blé, de la pomme de terre et du manioc, solubilisés par traitement micro-ondes
Tableau XVI: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, de maïs, du blé, de la pomme de terre et du manioc, pour la population correspondant à l'amylopectine138
TableauXVII:Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, de maïs, du blé, de la pomme de terre et du manioc, pour la population correspondant à l'amylose
Tableau XVIII: Caractéristiques macromoléculaires des amidons d'igname, solubilisés par chauffage à 90°C144
Tableau XIX : Matrice de corrélation des variables des propriétés moléculaires des amidons d'igname
Tableau XX : Propriétés physico-chimiques de quelques amidons natifs et modifiés
Tableau XXI : Influence du pH, du cisaillement, de la stérilisation et du froid, sur les gels d'amidon d'igname156

LISTE DES PUBLICATIONS EFFECTUEES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL

Publications dans des révues à comité de lecture :

- Amani, N.G., Tetchi, F.A., Dufour, D., Kamenan, A. (2002). A comparative study of the syneresis of yam starches and other modified starches. *Journal of Food Technology in Africa*. Acceptée.
- Tetchi, F.A., Amani, N.G. (2002). Influence de la conservation au froid sur les gels d'amidon d'igname (*Dioscorea Spp*) de Côte d'Ivoire. *Agomomie Africaine*. Acceptée.
- Amani, N.G., Dufour, D., Mestres, C., Buléon, A., Kamenan, A. (2002). Variability in starch physico-chemical and functional properties of yam (*Dioscorea Sp.*) cultivated in Côte d'Ivoire. *Starch/stärke*. Soumise.
- Rolland-Sabaté, A., Amani, N.G., Dufour, D., Guilois, S., Colonna, P. (2002). Macromolecular features of ten yam starches (*Dioscorea Spp.*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Soumise.
- Amani, N.G., Dufour, D., Mestres, C., Kamenan, A. (2002). Stability of yam starch gels under processing stress conditions. *Journal of Food Chemistry*. Soumise.

Communications à des congrès :

- Amani, N.G., Dufour, D., Mestres, C., Kamenan, A. (2000). Native yam (Dioscorea sp.) starches as a functional ingredient in food products. 12th triennial Symposium of the international society for tropical root crops. 10-16 September 2000, Tsukuba, Ibaraki, Japan.
- Amani, N.G., Dufour, D., Pons, B., Mestres, C., Kamenan, A. (2001). Morphology and gelatinization kinetics of yam starch granules. 8th symposium of the international society for tropical root crops- Africa branch. 12-16 November 2001, IITA, Ibadan, Nigeria.
- Amani, N.G., Dufour, D., Mestres, C., Buléon, A., Kamenan, A. (2001). Yam biological diversity in Côte d'Ivoire. Variability of starch physico-chemical and functional properties. 8th symposium of the international society for tropical root crops- Africa branch. 12-16 November 2001, IITA, Ibadan, Nigeria.

EC PICO/00-250

ACCORD DE TRANSFERT DE MATERIEL D'ORIGINE BIOLOGIQUE EN VUE DE LA REALISATION D'UNE EVALUATION

N° PAA - 2 / 2001 / P / 083

ENTRE

Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement,

Par son Département "Amélioration des Méthodes pour l'Innovation Scientifique" (AMIS) Dont le siège est situé 73, avenue J.-F. Breton – TA 40 /16 – 34398 MONTPELLIER Cedex 5 – FRANCE,

Représenté par A-Y Le Dain, Directrice du CIRAD-AMIS

Désigné ci-après "CIRAD"

ET

Université Abobo Adjamé

Unité de Formation et de Recherche en Sciences et Technologie des Aliments (UFR/STA), Dont le siège est situé 02 BP 801, Abidjan 02, République de Côte d'Ivoire, Représentée par le Professeur Alphonse Kamenan, en sa qualité de Doyen de l'UFR/STA

Désignée ci- après « UNIVERSITE ABOBO ADJAME »

D'une part,

ΕT

ROQUETTE FRERES, Société Anonyme au capital de 8.812.908 Euros Dont le siège est situé à LESTREM – 62136 – FRANCE Représentée par J.J. CABOCHE, Directeur Recherche & Développement

Désignée ci-après "ROQUETTE"

D'autre part,

Le CIRAD, l'UNIVERSITE ABOBO ADJAME et ROQUETTE étant collectivement désignés les "PARTIES".

N° PAA - 2 / 2001 / P / 083



Résumé

Vingt et un cultivars d'amidons natifs ont été extraits de 4 espèces d'igname de Côte d'Ivoire. Afin de caractériser ces échantillons, des analyses physico-chimiques (AED, diffraction des RX, viscosité intrinsèque, granulométrie laser), rhéologiques (viscoamylogramme), fonctionnelles (gonflement-solubilité, clarté des gels) et moléculaires (HPSEC-Malls), ont été réalisées. Les gels d'amidon de *D. alata* sont les plus visqueux (292 mPa.s; 4 % bs) alors que ceux de *D. dumetorum* ne dépassent pas 61 mPa.s. La clarté des gels varie de 9 % chez *D. dumetorum* à 40,7 % de transmittance chez *D. cayenensis-rotundata*. La diffraction aux rayons X met en évidence une cristallinité. de 36% pour toutes les espèces. Au niveau moléculaire les amidons d'igname ont un poids moléculaire compris entre 1,88 x 10⁸ g mol⁻¹ et 3,27 x 10⁸ g mol⁻¹ et des rayons de giration variant de 258 nm à 396 nm. Les coefficients hydrodynamiques d'amylopectine (0,36 - 0,44) indiquent que les espèces *D. esculenta* et *D. dumetorum* présentent des structures hautement branchées.

Une analyse en composantes principales (ACP) révèle que les amidons d'igname de Côte d'Ivoire peuvent être regroupés en 3 classes homogènes:

- La classe regroupant la totalité des amidons d'igname des espèces D. alata et D. cayenensis-rotundata, est caractérisée par un grain de gros diamètre (25 μm), une teneur élevée en amylose (26% bs), une forte viscosité intrinsèque (190 cm³.g⁻¹), une viscosité apparente élevée, une enthalpie de gélatinisation faible (ΔH = 15 Joule.g⁻¹), un faible taux de branchement (ν_{RG} élevé), des poids moléculaires et des rayons de girations intermédiaires (2,56 x 10⁸ gmol⁻¹ et 271 nm respectivement).
- La classe regroupant les D. esculenta, est caractérisée par une petite taille de grains (ø 6 μm), une viscosité intrinsèque faible (121 cm³ g⁻¹), un ΔH élevé (19 Joule.g⁻¹), un faible v_{RG} (0,38), un faible poids moléculaire et un petit rayon de giration.
- La classe de *D. dumetorum* se différencie de la classe des *D. esculenta* par un type cristallin à 100 % A, un haut poids moléculaire (3,27 x 10⁸ gmol⁻¹) et un grand rayon de giration (396 nm).

Afin d'évaluer leur aptitude à être utilisés comme ingrédients alimentaires, ces gels d'amidon d'igname ont été soumis à différents stress technologiques tels que l'autoclavage, la réfrigération et la congélation longue durée, le cisaillement mécanique et le pH acide. Le cultivar « kangba » (D. cayenensis-rotundata), est le plus résistant à l'autoclavage avec une augmentation de 5 fois de sa viscosité au cours du traitement thermique. Le cultivar « daminangba » (D. alata), qui a le gel le plus clair (63 % de clarté), est aussi le plus stable à la réfrigération avec 26 % de synérèse à 4 °C. C'est le cultivar « esculenta 7 » (D. esculenta), qui présente la plus faible valeur de synérèse à –20 °C. L'espèce D. dumetorum est la plus résistante en milieu acide avec 92 % de stabilité à pH₃, alors que le cultivar « bodo » (D. alata), montre une bonne résistance au cisaillement mécanique avec 69 % de stabilité à 900 rpm au RVA. Enfin, les cultivars « sopèrè », « lokpa » et « kponan » (D. cayenensis-rotundata), présentent les plus fortes viscosités quel que soit le traitement technologique.

Mots clés : Igname, Amidon, propriétés physico-chimiques, poids moléculaire, stabilité des gels, ingrédients alimentaires