

UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA -
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

Département des Sciences Agronomiques



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En Vue De L'obtention Du Diplôme D'ingénieur d'Etat en AGRONOMIE

Spécialité : TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE

THEME

***Extraction et caractérisation physico-chimique des huiles
des graines de conifères***

Présenté par : Gossa Fatma

Mekchiche Karima

Devant le jury :

Président	CHOUANA Toufik	M.A.A	U.K.M Ouargla
Promoteur	LOUNI Sofiane	M.A.A	U.K.M Ouargla
Examinatrice	LOUNICI Safia	M.A.A	U.K.M Ouargla
Examineur	CHAICH Khaled	M.A.A	U.K.M Ouargla

Année Universitaire : 2013/2014



Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie: mes chers parents « Chabane et Hadjila » pour leur plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études.

Que dieu les gardes.

Je dédie également ce travail à mes chers frères Ali et Salem.

Et ma chère douce sœur Yamina.

A ma grande mère « Ouardia » et tout la famille « Fennas ».

A ma chère binôme :

Fati.

A mon cher ami : Dias.

Mes dédicaces vont tendrement à mes chères amies:

Ouarda, Karima, Boutou, Rahma, Sara, Asma, Hana, Maria, Fati, Kaouter, Jaâfri, Hamida, Zizou, Zineb, Madjda, Salîha, Kami, Mounia.

A toute la promotion d'Agronomie et spécialement à la promotion de 5^{ème} année Technologie alimentaire.



Karima



Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie: mes chers parents « Moussa et Mebarqa » et ma grande mère « Aledjia », pour leurs plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études.

Que dieu les gardes.

Je dédie également ce travail à mes chers frères Mahmoud, Abdelhalim, Hamza.

Et mes chères sœur Zhor, Farida, Linda.

A toute la famille « Gossa ».

A ma chère binôme :

Karima.

Mes dédicaces vont tendrement à mes chères amies:

Karima, Hana, Rahma, Ouarda, Boutou, Yamina, Samira, Maria, Sara, Kaouter, Fati, Fatima, Hamida, Mounia, Kami.

A mes chers amis : Ramdan, Naoum, Chaouki, Youcef.

A toute la promotion d'Agronomie et spécialement à la promotion de 5^{ème} année Technologie alimentaire.



Fatma



Tout d'abord, on remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr LOUNI SOFIANE**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait **Mr CHOUANA TOUFIK** en étant président du jury et **Mme LOUNICI SAFIA** et **CHAICH KHALED** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*On remercie spécialement **MR GUEZOUL OMAR** pour son aide et son encouragement pendant tous nos années d'études.*

*On remercie aussi **Mme KASSI** et **Mlle HENNANI** et **AMINA** pour leurs aides et leurs encouragements.*

Notre remerciement s'adresse également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin.

Mlle Fatma et Mlle Karima.



Tableau 1 : Classification du pin maritime	9
Tableau 2 : compositions en acides gras d'huiles de graines de quelques espèces de conifères sélectionnées (% en poids)	13
Tableau 3 : Contenu en huile (en %) de graines de différentes espèces de conifères	14
Tableau 4 : La composition en acide gras et contenu d'huile des graines de différentes espèces de conifères	15
Tableau 5 : Concentrations inhibitrices minimum (MIC) et concentrations bactéricides minimum (MBC) du PNAE sur les bactéries examinées	18
Tableau 6 : Apport nutritionnels conseillés	37
Tableau 7 : Composition biochimique de la graine de <i>pinus pinaster</i>	78
Tableau 8 : Paramètres physico-chimiques de l'huile de <i>Pinus pinaster</i>	79
Tableau 9 : Les teneurs en composés mineurs de l'huile de graines de <i>pinus pinaster</i> comparées à d'autres huiles alimentaires conventionnelles	82
Tableau 10 : composition en acides gras de l'huile de graines de <i>pinus pinaster</i> exprimée en % des acides gras totaux	82

Figure N°01 : Arbre de pin maritime	5
Figure N°02 : aiguille de pin maritime	6
Figure N°03 : fleur femelle de pin maritime	6
Figure N°04 : fleur mâle de pin maritime	6
Figure N°05 : pollinisation par le vent de pin maritime	7
Figure N° 06 : cône femelle de pin maritime	8
Figure N° 07 : cône mâle de pin maritime	8
Figure N° 08 : ouverture du cône	8
Figure N° 09 : graines de pin maritime	8
Figure N°10 : l'extracteur Soxhlet (148series 6/6)	62
Figure N° 11 : L'étuve	63
Figure N° 12 : Four a moufle	64
Figure N° 13 : La digestion	65
Figure N° 14 : La distillation	65
Figure N° 15 : Le titrage	65
Figure N° 16 : Extracteur des fibres	66
Figure N° 17 : Pycnomètre rempli d'huile	67
Figure N° 18 : Réfractomètre	69
Figure N° 19 : Buchner	74
Figure A : Configuration des acides gras saturés et des trois différentes séries d'acides gras insaturés	25
Figure B : Δ^5 - Acides gras polyméthylènes et méthylènes insaturés rencontrés dans les lipides des graines des gymnospermes, et leurs noms triviaux	29
Figure C : Voies possibles pour la biosynthèse des acides gras insaturés dans les graines de conifères	30
Figure D : Conversion de l'acide sciadonique en acide linoléique par des réactions séquentielles dans les peroxysomes et les microsomes, ainsi que les acides gras utilisés	33

Figure E : Schéma représentatif des voies métaboliques de synthèse d'acides gras essentiels à partir d'acides gras polyinsaturés polyméthylènes

Introduction

1

PARTIE I : Bibliographie

CHAPITRE I L'huile de graines des conifères

I.1. Historique sur les conifères	4
I.2. Botanique du pin maritime	5
I.2.1. Appareil reproducteur du pin maritime	6
I.2.2. Classification botanique (taxonomie) du pin maritime	9
I.3. Ecologie et habitat du pin maritime	09
I.4. Nom vernaculaire de pin maritime	10
I.5. Répartition géographique du pin maritime	10
I.6. Utilisations du pin maritime	11
I.7. L'huile des conifères.	12
I.7.1. Caractéristiques et composition chimique de l'huile de graines de conifères	14
I.7.2. Intérêt thérapeutiques de l'huile et des extraits aqueux des conifères	17
I.7.3. Particularités structurales et physiologiques d'huile nouvelle, les huiles de graines de conifères	19

CHAPITRE II Généralités sur les corps gras

II.1. Introduction et Historique	20
II.2. Généralités sur la matière grasse	21
II.2.1. Définition	21
II.2.2. Origine des corps gras	21
II.2.3. Classification des lipides	21
II.2.4. Propriétés physico chimiques des corps gras	22
II.2.5. Composition des corps gras	23
II.2.5.1. Les Triglycérides	23
II.2.5.2. Les acides gras	24
II.2.5.2.1. Définition	24
II.2.5.2.2. Principaux constituants	24
II.2.5.2.2.1. Les acides gras saturés	25
II.2.5.2.2.1.1. Rôle et action des acides gras saturés dans l'organisme	26
II.2.5.2.2.2. Les acides gras insaturés	26
II.2.5.2.2.2.1. Les acides gras mono insaturés	26
II.2.5.2.2.2.1.1. Effets des acides gras mono insaturés sur l'organisme	26
II.2.5.2.2.2.2. Les acides gras polyinsaturés	27
II.2.5.2.2.2.2.1. Effets des acides gras polyinsaturés (Notion d'acides gras essentiels AGE) dans l'organisme	27
II.2.5.2.2.2.3. Les acides gras insaturés non usuels	29

II.2.5.2.2.2.3.1. Structure et biosynthèse des acides delta5-oléfiniques	30
II.2.5.2.2.2.3.2. Sources potentielles d'acide delta5-oléfiniques	31
II.2.5.2.2.2.3.3. Principales voies métaboliques de production d'acide gras essentiels à partir d'acides gras polyméthylens insaturé « acides delta5- oléfiniques » (métabolisme et conversion métabolique des acides delta5-oléfiniques	33
II.2.5.2.2.2.3.4. Effets des acides delta5-oléfiniques sur l'organisme	34
II.2.5.2.3. Besoins et apports recommandés en acides gras	35
II.2.5.3. Les constituants mineurs	35
II.2.5.3.1. L'insaponifiable	35
II.2.5.3.1.1. Les tocophérols	36
II.2.5.3.1.1.1. Définition	36
II.2.5.3.1.1.2. Structure	36
II.2.5.3.1.1.3. la Vitamine E	36
II.2.5.3.1.1.4. Carence en Vitamine E	37
II.2.5.3.1.1.5. Besoins et recommandations en Vitamine E	37
II.2.5.3.1.1.6. Rôle de la Vitamine E	38
II.2.5.3.1.2. Les stérols	38
II.2.5.3.1.3. les caroténoïdes	38
II.2.5.3.1.3.1. Organismes producteurs	39
II.2.5.3.1.3.2. Rôles des caroténoïdes dans l'organisme	39
II.2.5.3.2. Les phospholipides	40
II.2.5.3.3. Les cires	40

Chapitre III Technologie de production des corps gras

III.1. Technologie de fabrication des huiles	41
III.1.1. Principes généraux de la trituration	43
III.1.2. Procédé Extraction des huiles	44
III.1.2.1. Extraction par presse	44
III.1.2.2. L'extraction par solvant	45
III.1.2.2.1. Solvant d'extraction	45
III.1.2.2.1.1. Propriétés du solvant d'extraction idéal	46
III.1.2.2.2. L'extraction par soxhlet	46
III.1.2.2.3. L'extraction par ultrasons	47
III.1.2.3. Extraction par voie biologique	47
III.1.3. Le raffinage des corps gras	47
III.1.3.1. Les procédés de raffinage	48
III.1.3.2. Capacité d'élimination des résidus durant le raffinage	51
III.1.3.3. Effets du raffinage sur quelques composés mineurs des huiles végétales	52
III.1.4. Altération des huiles	52
III.1.4.1. Les différents types d'altération des huiles	52
III.1.4.1.1. Altération biologique	52
III.1.4.1.2. Altération chimique	52
III.1.4.1.2.1. Phénomène d'acidification	52
III.1.4.1.2.2. Phénomène d'oxydation	53
III.1.4.1.2.2.1. Les facteurs favorisant l'oxydation	53

III.1.4.1.2.2.2. Les différentes phases d'oxydation	54
III.1.4.1.2.2.3. Les produits d'altération oxydative	55
III.1.4.1.3. Altération thermo oxydatives	56
III.1.4.2. Répercussion sur le plan nutritionnel et sanitaire des corps gras oxydés	56
III.1.4.3. Mesures de prévention contre l'oxydation des corps gras	56
III.1.5. Conditionnement de l'huile	58
III.1.6. Conservation et stockage	58

PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE.

1. MATERIEL ET METHODES.

I. Extraction de l'huile des conifères	60
.1. Matériel végétal	60
I.1.1. Provenance	60
I.1.2. Préparation de l'échantillon	60
I.2. Procédés d'extraction	60
I.2.1. Extraction par solvant (Soxhlet)	60
II. Composition biochimique de la graine	62
II.1. Teneur en eau et en matières volatiles	62
II.2. Teneur en cendres (NF V 03-922)	64
II.3. La teneur en protéines brutes (NF V 18-100)	65
II.4. Teneur en fibres	66
III. Paramètres physico-chimiques	67
III.1. Paramètres physiques	67
III.1.1. La densité (AFN T 60 214)	67
III.1.2. Indice de Réfraction (AFNT 60 212)	68
III.2. Paramètres chimiques	69
III.2.1. Indice d'acide (Norme Française T60 204)	69
III.2.2. Indice de peroxyde (Norme Française T60 220)	70
III.2.3. Indice de saponification (Norme Française T60 206)	71
III.2.4. Indice d'iode (Norme Française T60 203)	72
IV. Analyse de la composition chimique de l'huile	73
IV.1. Extraction des phosphatides	73
IV.2. Extraction de l'insaponifiable	74
IV.3. Détermination du profil en acides gras	75
IV.3.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras de l'huile des conifères	75

2. Résultats et discussion :

I. Composition biochimique de la graine de <i>Pinus pinaster</i>	78
II. Propriétés physico-chimiques de l'huile de <i>Pinus pinaster</i>	79
II.1. Paramètres physiques	80
II.1.1. La densité	80
II.1.2. Indice de Réfraction	80

II.2.Paramètres chimiques	80
II.2.1.Indice d'acide	80
II.2.2.Indice d'iode	80
II.2.3. Indice de peroxyde	81
II.2.4.Indice de saponification	81
III. Analyse de la composition chimique de l'huile de <i>Pinus pinaster</i>	81
III.1. La teneur en phosphatides	81
III.2. La teneur en insaponifiable	82
III.3. Le profil en acide gras	82
Conclusion générale et perspectives	89
Références bibliographique	

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Les lipides font partie des éléments essentiels de notre alimentation. Ils regroupent les huiles et les graisses d'origine animale et végétale. Ils représentent la source d'énergie la plus importante pour l'organisme avec des besoins qui peuvent atteindre 40% de l'énergie totale.

On appelle huile végétale une matière grasse liquide et comestible obtenue à partir de graines oléagineuses et utilisée dans plusieurs domaines. Les huiles végétales, qui contiennent 100% de lipides, proviennent de graines oléagineuses, de la pulpe de fruits oléagineux, ou encore de germe de céréales. (Schminke M. N., 2008 in Mame Penda Sarr, 2009).

La valeur nutritive d'une huile végétale, repose sur son apport en acides gras essentiels (indispensables) Oméga 3 et Oméga 6 ou et en vitamines. Plusieurs études, viennent réconforter les attributs de santé des acides gras polyinsaturés W6, W3 (ou anciennement vitamine F) représentés respectivement par l'acide linoléique et l'acide alpha-linolénique et leurs propriétés thérapeutiques dans la prévention des maladies cardiovasculaires ainsi que la synthèse de molécules biologiques hautement actives (écosanoides). L'homme étant incapable de les fabriquer, ces acides gras essentiels (A. G. E.) doivent être obligatoirement apportés par l'alimentation et notamment par les huiles végétales.

Le pin maritime ou pin mésogéen (*Pinus pinaster*), est une espèce de conifères de la famille des pinacées. Cet arbre qui peut atteindre 30 m de haut est commun sur les côtes de l'océan Atlantique et de la Méditerranée. Avec des caractères d'adaptation au feu et une préférence pour les climats assez chauds. Cet arbre est présent dans des environnements très variés avec une bonne adaptation aux sols acides sablonneux, pauvres et suffisamment profonds et dépourvus de calcaire où peu d'autres espèces d'intérêt sylvicole peuvent se développer. (Claudio, 2003).

Le pin maritime est l'une des espèces forestières les plus importantes. Ses principales utilisations sont la production de bois et de résine (gemma), loisirs et à la protection des sols, comme il est utilisé dans le domaine alimentaire, pharmaceutique, thérapeutique, cosmétique. Le pycnogénol, molécule extraite de l'écorce de pin maritime possède de nombreux effets thérapeutiques notamment : agent antioxydant (antiâge et

antivieillessement), action anti-inflammatoire, hypotensif, ainsi qu'un effet sur la pigmentation et la fertilité. Les graines de conifères sont considérées comme une source potentielle d'huiles alimentaires. Ces graines sont riches en huile jusqu'à 65 % en poids (*Pinus koraiensis*). Cette huile de type linoléique (jusqu'à 59,7 % d'acide linoléique) chez *Pinus pinaster*, renferme aussi une teneur importante d'acide oléique (jusqu'à 46,85 % d'acide oléique) chez *P.edulis* (Wolff et al, 2000). Un cas particulier semble toutefois se dégager de quelques études systématiques portant sur les huiles de graines d'une centaine d'espèces différentes de conifères. Ces huiles, indépendamment de la famille considérée (*Taxaceae, Pinaceae, Taxodiaceae, Cupressaceae, et Podocarpaceae*), renferment toutes des acides gras polyinsaturés présentant une liaison éthylénique en delta5 (acides delta5-oléfiniques, de configuration entièrement *cis*), certes en quantités variables, mais systématiquement. Ces acides gras polyméthylène insaturés dits non usuels et particulièrement les acides delta5-oléfiniques sont des composés caractéristiques et systématiques des huiles de graines gymnospermes (Wolff et al, 1997).

De nombreuses études sur les animaux (rats) ont montré l'effet bénéfique sur la santé de l'huile de graines de conifères notamment un effet favorable sur les différents paramètres lipidiques. L'huile de graines de *Biota orientalis* diminuait le taux de cholestérol dans le sérum comparé à un régime enrichie en acide linoléique chez des rats présentant une hypercholestérolémie tandis qu'une supplémentation en huile de *Pinus koraiensis* donnée à des rats contribue à une baisse des niveaux de triglycérides dans le sérum comparé à l'huile de tournesol et l'huile de lin (Wolff et al, 1996), (Pasquier et al, 2001), (Asset et al, 2002).

L'huile de graines de *Pinus pinaster* (environ 10% en poids lorsque les graines entières sont pressées à froid, mais 36% des graines décortiquées extraites par solvants) contient jusqu'à 59,7 % d'acide linoléique. Cette huile est riche en acides delta5-oléfiniques notamment en acide pinoléique (5,9,12-18:3) et sciadonique (5,11,14-20:3) (environ 7 à 8% de chaque un par rapport aux acides gras totaux), et pratiquement pas d'acide alpha-linolénique. Parmi la trentaine d'espèces de *Pinus* analysées à ce jour, les graines de *Pinus pinaster* sont les plus riches en acide sciadonique. Plusieurs études ont démontré l'effet favorable de l'huile de graines de *Pinus pinaster* sur les variables lipidiques chez le rats et notamment l'effet de l'acide sciadonique (5, 11, 14-20:3) en se substituant à l'acide arachidonique (Wolff et al, 1997).

Le professeur **Jean- Jaques Berger**, premier producteur français de graines de pin maritime étudie depuis plusieurs années l'activité biologique des huiles de conifères et révèle leur bienfaits, montre les propriétés inédites de l'huile issue des graines de pin maritime en cosmétique naturelle.

En raison de ces nombreuses applications et des effets thérapeutiques et bénéfiques sur la santé de l'huile de graines de conifères notamment l'huile de pin de maritime comme source nouvelle d'huile à particularités structurales et physiologiques, notre étude se veut donc une contribution à une meilleure appréciation de l'huile des graines de *Pinus pinaster* cultivées en Algérie. Ce travail comprend les points suivants :

- Etude biochimique de la graine de *Pinus pinaster*.
- Extraction de l'huile de graines de *Pinus pinaster*.
- Caractéristiques physicochimiques de l'huile de graines de *Pinus pinaster*.
- Etude du profil en acides gras de l'huile de graines de *Pinus pinaster*.

PREMIERE PARTIE
BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I :
HUILE DES GRAINES DES
CONIFÈRES

PARTIE I : Bibliographie

I.1. Historique sur les conifères

Les conifères sont des organismes remarquables à de nombreux points de vue. Ils comptent parmi les végétaux les plus grands de notre planète. Ils sont apparus il y a beaucoup plus longtemps que les autres espèces de plantes vivant actuellement sur terre et se sont adaptés à une grande variété d'écosystèmes. Les pins, en particulier, sont des espèces d'une importance écologique majeure pour les forêts tempérées.

Les conifères sont les représentants actuels des gymnospermes. Ce sont toujours des arbres, ou au minimum, des arbustes, également connus sous le nom de résineux. Ils diffèrent des autres arbres (angiospermes) par le fait qu'ils portent des aiguilles et que les canaux sécréteurs présents dans tous leurs organes contiennent de la résine. Ces espèces dans leur ensemble montrent des capacités d'adaptation incroyables à de nombreux environnements, allant des régions montagneuses tibétaines, aux plateaux désertiques de l'ouest des Etats-Unis, en passant par les régions marécageuses de Floride ou les dunes de la côte landaise (**Chagne D., 2004**).

L'importance économique des conifères est énorme. Leur bois très convoité et recherché explique leur principale production; il sert de matière première dans la construction (bois d'œuvre) et dans l'industrie (pâtes à papier et panneaux de particules). Il peut être aussi utilisé comme bois de feu et constitue une source majeure d'énergie dans de nombreux pays. La résine est également une production économiquement importante, ou plutôt les résines, car leur qualité varie beaucoup avec les espèces, depuis la résine dont on extrait l'essence de térébenthine jusqu'aux produits tels que le baume du Canada, produit par un sapin (*Abies balsamea*). Enfin, la valeur ornementale et protectrice de nombreuses essences est indéniable et fait même l'objet actuellement d'un certain engouement.

Les pins (genre *Pinus*) appartiennent à la famille des Pinaceae. Il s'agit d'arbres dont le développement et le port sont très variés, mais qui sont tous caractérisés par des aiguilles pointues, longues ou courtes, réunies en groupes de 2, 3, 4 ou 5. Les pins sont des plantes monoïques. L'inflorescence femelle ou cône, une fois la fécondation accomplie, mûrit en deux (rarement trois) ans. Après la formation des graines et l'ouverture des écailles, le cône peut tomber ou rester sur l'arbre. Les graines sont souvent ailées, ce qui facilite leur dissémination par le vent et l'extension de leur aire de distribution (**Chagne D., 2004**).

I.2. Botanique du pin maritime

Le pin maritime est un arbre qui peut atteindre 30 m de haut (en général de 20 à 30 m), qui arrive à maturité vers 40 ou 50 ans et qui peut vivre jusqu'à 500 ans.

Le tronc est généralement flexueux, et le bois de couleur rougeâtre avec des grains grossiers présente une odeur de résine très prononcée avec parfois des poches de résine.

L'écorce de couleur gris pâle sur les jeunes arbres, prend une coloration rougeâtre puis rouge-noirâtre chez les sujets adultes. Elle est très épaisse et se fissure profondément au fur et à mesure que l'arbre croît.

Les aiguilles épaisses et rigides, sont groupées par deux (gémées), incurvées en gouttière, mesurent 15 à 20 cm de long. De couleur vert foncé, elles sont luisantes, pointues et persistantes (environ quatre ans). La base des deux aiguilles jumelles est entourée par une gaine. Elles deviennent fauves en mourant, puis tombent. Elles se décomposent très lentement et forment une épaisse litière au pied de l'arbre (Mayer P., 2007).



Figure N°01 : Arbre de pin maritime.



Figure N°02 : aiguille de pin

I.2.1. Appareil reproducteur du pin maritime

C'est une espèce monoïque, c'est-à-dire que les fleurs mâles et femelles sont distinctes mais présentes simultanément sur le même arbre. Les organes reproducteurs sont des cônes soit mâles, soit femelles.



Figure N°03 : fleur femelle de pin



Figure N°04 : fleur mâle de pin

Les inflorescences mâles sont des chatons ovoïdes, disposés sur les jeunes pousses de l'année, écailleux, de couleur brun-orangé à maturité, produisent une grande quantité de pollen jaune, dispersé par le vent (plante anémogame). Certaines années, la quantité de pollen produit est telle que près des arbres, les grains jaunes semblent pleuvoir. Ce phénomène est localement dénommé "pluies de soufre".

Les inflorescences femelles sont des cônelets brun rougeâtres uniques ou par groupe de deux à cinq autour du bourgeon initial, petits et discrets au départ, se transforment une fois fécondés en cônes d'assez grande taille. Tant qu'il reste sur l'arbre, ce cône est oblong, luisant et de couleur rougeâtre puis brun-roux. Les écailles portent sur leur côté externe une sorte d'écusson un peu saillant, caréné et épais.



Figure N°05 : pollinisation par le vent de pin

L'ouverture des écailles libère des graines dotées d'une ailette. Elles sont disséminées par anémochorie. Les cônes peuvent mesurer de 10 à 18 centimètre de long et sont presque sessiles.

Le fruit du pin maritime (cône ovoïde) pointu, brillant et allongé se présente en général par groupe de deux ou trois. D'une grande dimension, 5 à 8 cm de large est souvent courbées à la base et presque toujours symétriques. Après maturation, les cônes peuvent rester sur les branches plusieurs années (**Mayer P., 2007**).

Les graines sont longues de 8 à 10 mm, noires et luisantes sur une face, gris mat sur l'autre.



Figure N° 06 : cône femelle de pin maritime.



Figure N° 07 : cône mâle de pin maritime.



Figure N° 08 : ouverture du cône.



Figure N° 09 : graines de pin maritime.

I.2.2. Classification botanique (taxonomie) du pin maritime

Le genre *Pinus* contient plus d'espèces que n'importe quel autre genre du groupe des conifères. Le sous-genre des *Pinus* (*Diploxylon*) est lui-même subdivisé en sections et sous-sections. La position systématique du pin maritime (*Pinus pinaster* Ait. Ou *Pinus maritima* Mill.) . Dans la classification actuelle est la suivante (d'après Farjon, 1984 in Dubos C., 2002).

Tableau 1 : Classification du pin maritime.

Embranchement	phanérogames
Sous-embranchement	gymnosperme
Ordre	pinales
Famille	pinacées
Genre	<i>Pinus</i>
Sous-genre	<i>Pinus</i>
Sections	pinaster
Sous-sections	australes
Espèce	<i>Pinus pinaster</i>

I.3. Ecologie et habitat du pin maritime

Essence de lumière, le pin maritime demande un climat assez chaud et supporte assez mal les hivers rigoureux .Cet arbre apprécie une exposition en plein soleil, dans un sol ordinaire mais toujours non calcaire (espèce calcifuge ; la présence de calcaire dans le sol provoque une chlorose). Il présente par contre une bonne adaptation aux sols acides mais aussi basiques et pauvres (podzols, sables dunaires) s'ils sont suffisamment profonds et dépourvus de calcaire (Mayer P., 2007).

Voire à l'hydromorphie; une certaine humidité atmosphérique lui est nécessaire, il préfère les sols bien drainés sur lesquels la croissance est plus rapide, ainsi que les sols sablonneux et pauvres où peu d'autres espèces d'intérêt sylvicole peuvent se développer (Claudio G., 2003).

Il faut éviter de le planter sur les sols limono-sableux riches et sur les terres agricoles où il présente des défauts de forme et se montre très sensible aux attaques de la pyrale du tronc (*Dioryctria sylvestrella*). Il est de plus sensible aux fortes gelées (notamment les individus de provenance portugaise) et au bris de branches.

Le pin maritime (*Pinus pinaster Aiton*) est morphologiquement similaire aux autres espèces du genre *Pinus*. Il montre des caractères d'adaptation au feu : maturité sexuelle précoce (dans certaines populations des cônes peuvent être observés sur des semis de quatre ans), présence de cônes sérotineux, écorce épaisse. L'espèce est présente dans des environnements très variés : du niveau de la mer à 2100 m d'altitude dans le Haut Atlas (Maroc) ; de zones avec plus de 1400 mm de précipitations annuelles et sans saison sèche, à d'autres avec 350 mm et plus de 4 mois de saison sèche.

I.4. Nom vernaculaire de pin maritime

Le pin maritime appelé : snober el bahr.

I.5. Répartition géographique du pin maritime

Le pin maritime est un conifère largement distribué et commun de l'océan Atlantique ainsi que dans le bassin occidental de la méditerranée : du sud de l'Europe à l'Afrique du nord, ainsi que sur la côte atlantique du Portugal, de l'Espagne et de la France. Sa répartition sur les îles méditerranéennes est limitée à la Corse et, dans une moindre mesure, au nord de la Sardaigne. Il est considéré comme invasif dans de nombreux endroits : Afrique du Sud, Australie, Chili. Assez commun en Italie, et au Maroc, on le trouve aussi en Afrique du Sud où il est cultivé à grande échelle.

Un peuplement marginal existe sur l'île de Pantelleria, près de la côte tunisienne. Deux facteurs principaux peuvent affecter la répartition naturelle actuelle de l'espèce, entraînant un niveau élevé de fragmentation : la discontinuité et l'altitude en montagne provoquant l'isolement de populations même proches géographiquement, ainsi que l'impact humain.

Aujourd'hui l'espèce est largement répandue par reboisement artificiel dans différents pays (au sein et en de hors de son aire naturelle). La distinction entre peuplement autochtones et non autochtones est dans de nombreux cas, difficile.

Il existe des régions où l'impact humain est fort, et d'autres où il est limité. Cette combinaison offre une occasion unique de comprendre certains aspects de la gestion forestière et leur impact sur la conservation des ressources génétiques des conifères largement distribués (**Claudio G., 2003**).

En Algérie c'est un arbre de grande importance occupant une superficie de 12.000 ha soit 0.5 %, se rencontre sur le littoral constantinois et le tell oriental, la forêt de pin maritime « saignée à blanc » se refait parfaitement. Il s'y cantonne aussi sur le littoral kabyle où il repend, dans des zones, son territoire écologique grâce à des reboisements (**Louni D., 1994**). Les plus beaux peuplements se rencontrent à Collo et à Jijel.

I.6. Utilisations du pin maritime

Les principales utilisations sont liées à la production de bois et de résine, aux loisirs et à la protection des sols. Il peut être considéré comme une espèce à croissance rapide, surtout dans les régions atlantiques, où les âges de rotation de 40-50 ans sont courants. Dans ces zones de production, les principales utilisations sont la production des pâtes à papiers, le bois de construction, les panneaux de particules, les planchers et palettes. Ailleurs, où l'âge de rotation varie de 80 à 120 ans, la production de bois est soit de haute qualité (Corse, certaines zones de montagne dans le centre de l'Espagne), soit au contraire de faible qualité, notamment en raison du caractère très tortueux des arbres (plaines de la Castille, et plusieurs populations du sud de l'Espagne).

L'une des utilisations les plus traditionnelles de l'espèce est le gemmage. Le pin maritime produit une résine de haute qualité. L'importance de ce produit a diminué au fil du temps, mais récemment, la production a légèrement augmenté dans certaines régions (plaines de Castille en Espagne, Portugal). Le développement de nouveaux outils et méthodes d'extraction, combinés avec les programmes d'amélioration génétique, pourraient être d'importance pour ce produit.

La capacité de l'espèce de pousser sur des sols très pauvres, et en condition de sécheresse prolongée, explique son utilisation dans les programmes de reboisement pour la production de bois ou la protection des sols (**Claudio G., 2003**).

L'espèce est aussi utilisée dans le domaine cosmétique, pour toutes les peaux - sèches, mixtes et même sensibles. Riche en acides gras essentiels, delta 5, vitamine E, polyphénols et antioxydants naturels, cette huile remarquable oxygène les cellules en

profondeur, restructure et repeuple l'épiderme et combat efficacement le vieillissement cutané. Hautement protectrice et apaisante, elle préserve les tissus des agressions extérieures, du stress oxydatif et des radicaux libres. Parfaitement hypoallergénique, cette huile rare a une affinité remarquable avec l'épiderme. Fine et onctueuse, elle pénètre rapidement en laissant sur la peau un sillage délicat qui évoque le parfum des dunes atlantiques. Active, pure, quelques gouttes suffisent matin et soir pour donner santé et jeunesse à sa peau **(R)**.

Le pycnogénol, molécule extraite de l'écorce de pin maritime possède de nombreux effets thérapeutiques notamment : agent antioxydant (antiâge et antiviellissement), action anti-inflammatoire **(Cho et al, 2001)**, **(Grimm et al, 2009)**, **(Jerez et al, 2007)**, **(Chen et al, 2012)**, **(Kapoor et al, 2009)**, **(Joanny M., 2005)**, hypotensif **(Houston, 2005)**, ainsi qu'un effets sur la pigmentation et la fertilité **(Lanzafame, 2009)**, **(Roseff, 2002)**, **(Fisk et al, 2013)**.

I.7. L'huile des conifères

Parmi toutes les espèces de pins employées dans les recherches scientifiques, le pin *halepensis* occupe une place très importante dans les études récentes grâce à ses graines, qui sont caractérisés par leur richesse en huile **(Wolff R. L., Comps B., 1998)**. L'obtention d'une teneur similaire en huile ouvre un champ très vaste d'utilisation de cette dernière dans plusieurs domaines (pharmaceutique, cosmétique et alimentaire), vu qu'elle représente une matière naturelle, facilement accessible.

L'huile de conifères est riche en vitamines et en macroéléments qui ont une valeur nutritionnelle très importante. Comme vitamines on peut citer : E, F, connues pour leurs effets physiologiques et propriétés antiacides, B₁, B₂, B₃, provitamine A (bêta-carotène) et d'autre caroténoïdes **(Stephan C., 2004, Kissileff H. R., et al. 2003)**. En outre on trouve aussi des micros éléments comme le magnésium, zinc, fer, cuivre, iode, calcium, phosphore, manganèse, cobalt et une grande quantité d'acides gras polyinsaturés. Ces éléments, qui ont un effet bénéfique pour la santé, sont fortement présents dans les graines du pin *halepensis* **(Rouhou S. C. et al., 2006, in Kadari A., 2012)**.

L'huile de conifères contient également jusqu'à 5% de substances azotés, dont 90% sont des acides aminés, parmi les quels 70% sont des aminoacides essentiels **(Rouhou S. C. et al., 2006, in Kadari A., 2012)**.

Tableau 2 : compositions en acides gras d'huiles de graines de quelques espèces de conifères sélectionnées (% en poids) (Wolff R. L. et al, 1997).

Espèce	16 : 0	16 : 1	18 : 0	18 : 1 ^a	18: 2n-6	18 : 3n-3	20 :0	20 :1	20 : 2n-6
Biota-orientalis	5,9	- ^b	4,5	13,8	22,5	38,3	0,2	-	0,8
Pinus-Koraiensis	4,7	tr.	2,1	28,4	44,7	0,1	0,4	1,2	0,5
P.pinaster	3,6	0,1	2,4	18,1	55,9	1,3	0,3	1,0	0,9
P. Oembra-var. sibirica	4,3	0,1	2,4	25,4	43,7	0,2	0,3	1,2	0,6
P. pinea	5,5	0,1	3,2	38,3	47,2	0,6	0,5	0,7	0,5
Taxus-baccata	3,2	0,1	2,5	56,3	22,8	1,7	tr.	1,2	0,4
Larix-sibirica	3,0	0,1	1,3	16,7	42,7	0,3	0,2	0,5	0,5
Sciadopitys - ver	3,4	0,1	2,1	21,7	46,3	2,1	0,3	1,4	4,6
ticillata	4,3	0,1	2,3	9,8	33,1	19,5	0,4	1,0	2,4
Juniper us-communis									
Espèce	20 : 3n-3	20 : 0	5,9- 18 : 2	5,9,12 - 18 :3	5,9,12,15 -18 :4	5,11 - 20 :2	5,11,14 - 20 :3	5,11,14 ,17- 20 :4	ΣΔb
B. crientalis	0,6	tr. ^c	tr.	tr.	0,1	0,5	3,3	9,0	12,8
P.koraiensis	-	0,2	2,0	14,5	-	0,1	0,9	-	17,6
P.pinaster	-	-	0,7	7,1	-	0,8	7,1	-	15,7
P. Oembra-var. sibirica	-	-	2,0	18,5	-	0,1	1,0	-	21,6
P. pinea	-	-	0,1	0,4	-	0,1	2,5	-	3,1
T. baccata	-	-	9,7	0,4	-	0,2	1,5	0,2	12,0
L. sibirica	-	tr.	2,3	30,6	0,2	0,1	0,7	-	33,9
S. ver - ticillata	0,2	tr.	-	-	-	0,8	15,1	2,0	17,9
J.communis	1,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	7,2	18,6	25,6

^a : Inclut l'isomère principal 9-18 :1 et l'isomère mineur 11-18 :1.
^b : Non détecté.
^c : Trace (moins de 0,1%).
tr : trace.

I.7. 1. Caractéristiques et composition chimiques de l'huile de graines de conifères

Les graines de conifère sont riches en huile, les graines de *Pinus koraiensis*, contiennent 65% /P. Les huiles de conifères contiennent à la fois des acides gras oméga 6, 9 (acide oléique et linoléique), ainsi que des acides gras insaturés de la famille des Delta 5 (acides delta5-oléfiniques, de configuration entièrement *cis*). Ces derniers sont dits non usuels et constituent une particularité structurale ainsi qu'une caractéristique systématique des conifères. Les rendements en huile de graines de différentes espèces de conifères ainsi que le profil en acides gras sont indiqués respectivement dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : Contenu en huile (en %) de graines de différentes espèces de conifères. (Wolff R. L. 1998) (Wolff et Bayard, 1998) (Takagi, Itabachi ,1982).

Espèces	Rendement en huiles
<i>Pinus pinsater</i>	36
<i>Pinus pinea</i>	43,5
<i>Pinus koraiensis</i>	67
<i>Pinus nigra</i>	31
<i>Pinus griffithii</i>	49
<i>Pinus mughus</i>	35
<i>Pinus sylvestris</i>	32
<i>Cycas revoluta</i>	0,82
<i>Ginkgo biloba</i>	1,78
<i>Taxus cuspidata</i>	15,62
<i>Taxus canadensis</i>	30,40
<i>Torreya nucifera</i>	49,7
<i>Poclocarpus macrophylla</i>	9,24
<i>Podocarpus nagi</i>	17,27
<i>Pinaceae Jezoensis</i>	38,68
<i>Larix lep tolepsis</i>	14,68
<i>Cedrus deodra</i>	51,50
<i>Pinus densiflora</i>	33,51
<i>Pinus thunbergii</i>	26,56

<i>Pinus pentaphylla</i>	16,55
<i>Taxodium districhum</i>	2,02
<i>Sciadopitys verticillata</i>	36,80
<i>Cryptomeria japonica</i>	9,87
<i>Chamaecyparis pisifera</i>	12,78
<i>Juniperus rigida</i>	6,52
<i>Juniperus chinensis</i>	8,41
<i>Ephedra sinica</i>	2,76
<i>Biota orientalis</i>	18
<i>Cephalotaxus drupacea</i>	65,5
<i>Podocarpus andinus</i>	67,3
<i>Torreya grandis</i>	51,7

Tableau 4 : La composition en acide gras et contenu d'huile des graines de différentes espèces de conifères (Wolff et Bayard, 1995). (P %)

Acides gras	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Pinus pinea</i>	<i>Pinus koraiensis</i>	<i>Pinus nigra</i>	<i>Pinus griffithii</i>	<i>Pinus mughus</i>	<i>Pinus sylvestris</i>
16 :0	3,60	5,55	4,20	4,16	4,51	3,27	3,36
16 :1	0,24	0,16	0,10	0,33	0,27	0,30	0,35
17 :0	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
18 :0	2,39	3,20	1,82	1,94	2,62	1,60	1,78
9-18 :1	17,87	36,34	24,06	17,73	17,04	18,02	14,36
11-18 :1	0,22	2,03	1,46	0,72	0,58	0,51	0,77
5,9-18 :2	0,74	0,14	1,80	3,62	2,35	2,84	2,70
9,12-18 :2	55,85	47,19	48,38	45,00	46,29	45,81	44,84
5, 9,12-18 :3	7,13	0,35	14,92	18,89	21,78	19,55	21,65
9, 12,15-18 :3	1,30	0,63	0,17	0,62	0,32	0,33	0,38
11-20 :1	1,01	0,74	1,03	0,97	0,81	1,37	1,14
5,11-20 :2	0,76	0,14	0,10	0,34	0,19	0,51	0,50
11,14-20 :2	0,85	0,51	0,49	0,87	0,73	0,84	0,99
5, 11,14-20-3	7,09	2,47	0,90	3,44	1,53	3,73	5,46
Composés inconnus	0,27	0,49	0,20	0,17	0,21	0,22	0,20
Autres composés	0,63	0,01	0,34	1,15	0,72	1,05	1,47
∑ Δ5	15,72	3,10	17,72	26,29	25,85	26,63	30,31

L'huile vierge des graines du pin maritime possède une odeur végétale délicate et pénètre rapidement sans laisser de film gras. Elle est composée de 55 % d'acide linoléique de la famille des oméga 6, ces derniers jouent un rôle majeur dans la fluidité membranaire, le renouvellement cellulaire et la fonction barrière épidermique (contrôle la déperdition d'eau pour un effet hautement hydratant). Au total, cette huile végétale inédite contient plus de 70 % d'AGPI (acides gras polyinsaturés).

À ce titre, elle s'inscrit parmi les huiles les plus remarquables du monde végétal. Son originalité tient à la présence simultanée d'oméga 6, 9 (acide oléique), 3 (acide linoléique) et d'acides gras de la famille des Delta 5 (acide sciadonique et linoléique) dont elle est la plus riche des huiles végétales. Ces derniers, grâce à leur rôle structurant reconnu et leur intervention cruciale dans la synthèse de molécules à haute activité biologique, confèrent à la peau une souplesse et une vitalité incomparable. L'acide sciadonique notamment favorise l'oxygénation des cellules pour contrer le ternissement de la peau et dépeupler l'épiderme.

Sa fraction insaponifiable est constituée d'une quantité notable de phytostérols (600 mg à 900 mg / 100g dont β sitostérols \pm 65 %) et de tocophérols (700 ppm, dont Gamma-Tocophérols \pm 90 % et Alpha-Tocophérols \pm 10 %) au pouvoir anti-inflammatoire et antioxydant. Source naturelle de vitamine E, l'huile de graines de pin maritime améliore la tolérance cutanée et la préserve des agressions extérieures.

Les polyphénols de graines de pin maritime, présents en grand nombre dans l'huile vierge protègent les tissus en luttant contre les radicaux libres et le stress oxydatif, réactivent la microcirculation et participent ainsi efficacement à la prévention du vieillissement cutané. Ils ont aussi un effet photo-protecteur (bouclier contre les UVB) démontré qui, associé à l'évocation " de bord de mer " du pin maritime, est intéressant pour des gammes solaires. Cette fabuleuse richesse en OPC hisse l'huile de graines de pin maritime au rang des huiles les plus anti-oxydantes du marché.

Ajoutée à raison de 0,5-2 % dans toute formule cosmétique, seule ou en association avec d'autres principes actifs, l'huile de graines de pin maritime est un allié végétal exceptionnel pour toutes les peaux exigeantes et particulièrement recommandé dans les soins restructurant et anti-âge globaux (**R**).

I.7.2. Intérêts thérapeutiques de l'huile et des extraits aqueux des conifères

Plusieurs études visant à évaluer le potentiel biopharmaceutique de différentes espèces de conifères ont été rapportées dans la littérature. Ces travaux se penchent particulièrement sur le potentiel antioxydant, antibactérien et antifongique. Il existe aussi quelques études sur le potentiel anticancéreux des extraits de pins et de composés provenant du genre *Pinus* en particulier.

Par exemple, l'huile vierge de la noix de pin est une huile exquise d'une légère saveur de noisette, de couleur dorée. Elle est utilisée en aromathérapie dans les massages de la peau ; dans la cuisine (comme ingrédient pour les soupes, vinaigre,...), dans le soulagement de problèmes gastro-intestinaux.

Cette huile se comporte également comme un inhibiteur de l'appétit, un stimulant de l'absorption des protéines, ainsi comme un produit naturel dans le traitement des maladies cardio-vasculaires. Aussi elle contient des antioxydants qui sont bénéfiques à l'organisme tout en entier (**Stephen C., 2004, Kissileff H. R. et al. 2003**).

- **Affections gastro-intestinales**

Des recherches ont montrés que l'huile vierge de conifères est efficace pour les maladies gastriques comme les ulcères d'estomac et d'autres affections liées aux inflammations du revêtement gastro-intestinal.

- **Suppression de l'appétit**

L'huile de conifères fournit un moyen naturel pour diminuer la sensation de la faim. Ceci conduit à une réduction de la consommation calorique et à l'absorption de graisses (**Pasman W. J., et al. 2008, Hughes G. M. et al. 2008**). Donc elle peut être prescrite pour les personnes obèses sans avoir des effets secondaires, rencontrés avec la pris des produits chimiques.

- **Maladies cardio-vasculaires**

L'huile contient de l'acide pinolénique, un acide gras polyinsaturé, isomère positionnel de l'acide gamma linoléique (GLA), qui régule le taux des lipides totaux dans le sang, en réduisant la consolidation des plaquettes, ce qui aboutit à une diminution de la pression sanguine (**Stephen C., 2004, Kissileff H. R. et al. 2003**).

- **Activité antioxydant**

La plupart des composés organiques sont susceptibles de se dégrader à des températures plus ou moins élevées en présence de l'oxygène atmosphérique. Cette oxydation est à l'origine de la détérioration des propriétés mécaniques des polymères, du rancissement des corps gras alimentaires ou de diverses pathologies. Cela fait appelle à l'utilisation des antioxydants, qui sont capable à piéger les radicaux responsables de ces anomalies. L'activité anti-oxydante des extraits du genre *Pinus* a été démontrée clairement au cours des dix dernières années. La présence de composés phénoliques explique en grande partie ce fort potentiel antioxydant (**Park Y. S. et al. 2011, Kim N. Y. et al. 2010**).

- **Activité antibactérienne**

L'activité antibactérienne de l'extrait aqueux des aiguilles de pin a été prouvée sur déférentes souches bactériennes pathogènes, **le tableau 5** montre les déférentes concentrations inhibitrices et bactéricides minimales (**Feng S. et al. 2010**). Ces résultats suggèrent que les aiguilles de conifères contiennent des substances antibactériennes efficaces. Par conséquent, elles possèdent un potentiel antiseptique naturel efficace, comme elle peut être utilisée dans la conservation des aliments.

Tableau 5 : Concentrations inhibitrices minimum (MIC) et concentrations bactéricides minimum (MBC) du PNAE sur les bactéries examinées.

Souches bactérienne	MIC (mg/ml)	MBC (mg/ml)
B. subtilis	7,5	7,5
S. aureus	15,00	30,0
B. cereus	7,5	15,0
M. luteus	7,5	15,0
E. coli	7,5	15,0
P. vulgaris	7,5	15,0

- **Activité anti-inflammatoire**

L'effet anti-inflammatoire de l'huile de graines de *Pinus sibirica* a été évalué et comparé à celle de la phénylbutazone. L'administration par voie orale de cette huile à une

dose de 300 mg/kg a montré une activité anti-inflammatoire dans le cas d'un oedème induit chez les rats (**Shikov A. N., et al. 2008**).

En outre, cette même huile a montrée des propriétés analgésiques et antipyrétiques dans l'hyperthermie locale induite chez les rats. En conclusion, ces résultats fournissent en évidence l'utilité potentielle de l'extrait de l'huile de *P. sibirica*, qui contient des acides gras polyinsaturés à longue chaîne, stérols, tocophérols et polyphénols, dans les affections inflammatoires.

I.7.3. Particularités structurales et physiologiques d'huiles nouvelles, les huiles de graines de conifères

Il est généralement admis que, chez les végétaux, les insaturations sont introduites dans les acides gras presque exclusivement en positions delta9, delta12, et delta15 (positions comptées à partir de l'extrémité carboxylique). Toutefois, quelques exceptions existent, et ces insaturations peuvent être introduites, chez quelques espèces végétales, en delta5 ou delta6. Mais cela est d'ordinaire considéré comme une situation exceptionnelle, et de telles insaturations apparaissent, en règle générale, comme inhabituelles. Un cas particulier semble toutefois se dégager de quelques études systématiques portant sur les huiles de graines d'une centaine d'espèces différentes de conifères. Ces huiles, indépendamment de la famille considérée (*Taxaceae*, *Pinaceae*, *Taxodiaceae*, *Cupressaceae*, et *Podocarpaceae*), renferment toutes des acides gras polyinsaturés présentant une liaison éthylénique en delta5 (acides delta5-oléfiniques, de configuration entièrement *cis*), certes en quantités variables, mais systématiquement (**Wolff et al ,1997**).

Ces acides gras delta5-oléfiniques ont comme structure et sont représentés par le 5,9-18:2 (acide taxoleique);5,11-18:2 (acide ephedrenique); 5,9,12-18:3 (acide pinolenique); 5,9,12,15-18:4 (acide coniferonique); 5,11-20:1; 5,11,14-20:3 (acide sciadonique); et l'acide 5,11,14,17-20:4 (acide juniperonic) . Il a été rapporté que parmi les acides gras delta5-oléfiniques, l'acide sciadonique 5,11,14-20:3 et l'acide juniperonique 5,11,14,17-20:4 (juniperonic) sont probablement les acides gras C20 polyinsaturés les plus abondants du règne végétale. (**Wolff et al, 2000**).

CHAPITRE II :
GÉNÉRALITÉ SUR LES
CORPS GRAS

II.1.Introduction et Historique

Les corps gras sont consommés par l'homme depuis des siècles et leurs utilisations n'ont pas cessé d'évoluer. Jusqu'au 14^{ème} siècle, les graisses animales, comme le suif, étaient largement utilisés comme corps gras. Le beurre se trouve ainsi délaissé du point de vue culinaire. Ce n'est qu'à partir du 15^{ème} siècle que le beurre et l'huile sont réellement utilisés et appréciés, la cuisine dite « grasse » étant devenu synonyme de richesse. Peu à peu ils sont ainsi considérés comme des aliments et contribuent à l'amélioration de la qualité des repas à cette époque.

En 1866, Napoléon III organise un concours national très original pour la mise au point d'un corps gras « sain, économique et de bonne conservation » destiné à être utilisé par toutes les classes sociales notamment les plus pauvres où le beurre en temps de guerre.

En 1869, le français Hippolyte Mège-Mouriès est primé pour l'invention de la margarine et dépose le brevet du procédé de fabrication de celle-ci, qui sera racheté par la suite par un important négociant de beurre hollandais.

Malgré des débuts modestes, la production de margarine ne cessera d'augmenter par rapport à la production de beurre à partir de 1970, le beurre étant jugé nocif à la cuisson, source de cholestérol et diététiquement mauvais. De plus, quelques oléagineux comme l'huile de ricin et l'huile de lin, ont vu leur utilisation devenir incontournable dans l'industrie de production des lubrifiants, des peintures et vernis. Il existe également quelques oléagineux pharmaceutiques et cosmétiques comme le ricin, le beurre de karité et cacao qui sont utilisés comme excipient ou comme source de substance active (**Brice C. ,2009**).

II.2. Généralités sur la matière grasse

II.2.1. Définition

La matière grasse est l'un des constituants les plus énergétiques de notre alimentation, mais on lui reproche à tort de faire grossir et d'être malsaine. Rappelons que les graisses sont d'importance vitale : leurs acides gras sont des éléments constitutifs de toutes les cellules et entrent dans la composition des hormones. Les graisses détiennent par ailleurs une grande valeur nutritive : elles saturent durablement et permettent de constituer des réserves d'énergie. Enfin, elles nous fournissent les vitamines A, D et E et ce sont également des vecteurs d'arômes et de saveurs qui rendent nos aliments plus goûteux. La matière grasse est un important élément nutritif et elle confère du goût et de l'arôme aux mets. Qui dit alimentation équilibrée dit graisses et huiles diversifiées (**Regula T. B., 2008**).

II.2.2. Origine des corps gras

Selon **Roche (2000)**, les lipides ont principalement deux origines : une origine animale et une origine végétale. Parmi les sources animales, il y a les viandes, les produits carnés, les poissons, les œufs et les produits laitiers. Parmi les sources végétales, il y a surtout les graines et les fruits oléagineux.

Les huiles et les graisses sont soit clairement visibles dans les aliments (pour la cuisson ou dans les salades, le beurre et d'autres matières grasses tartinables, et le gras visible de la viande), soit mélangées à d'autres ingrédients alimentaires et, par conséquent, invisibles. Environ 70% de l'apport moyen de matière grasse provient de ces « graisses cachées » dans les aliments (**Laurent, S. D. in Benlacheheb R., 2008**).

II.2.3. Classification des lipides

1- Lipides vrais

Ils résultent de la condensation d'acide « gras » avec des alcools par une liaison ester ou amide, ils se subdivisent en :

A. Lipides simples ou homolipides qui sont neutres comme les :

- **Glycérolipides** : l'alcool est le glycérol
- **Cérides** : les alcools sont à longue chaîne (gras)
- **Stérides** : l'alcool est un stérol (polycyclique)

B. Lipides complexes qui contiennent en plus des précédents du phosphore, de l'azote, du soufre ou des oses (**Kahina B., 2011**).

2- Composés à caractère lipidique (lipoides)

- Isoprénoïdes, dérivés d'unités isoprène : on trouve aussi le groupe des composés terpénique et les dérivés du stérol.
- Eicosannoïdes : des médiateurs dérivés d'acides gras à longue chaîne.

3- Associations des lipides simples et les lipides conjugués

Les lipides participent à des édifices supramoléculaires non covalents qui incluent les protéines. Dans quelques cas, les protéines peuvent avoir une fraction lipidique liée de manière covalente (**Kahina B., 2011**).

II.2.4. Propriétés physico-chimiques des corps gras

- Propriétés physiques

1. Point de fusion

Le point de fusion des lipides dépend de deux critères :

a. Longueur de la chaîne : nous citons trois exemples

- ✓ Acide butyrique (C₄) : T_f = -8°C
- ✓ Acide palmitique (C₁₆) : T_f = +63°C
- ✓ Acide stéarique (C₁₈) : T_f = +69°C

Une augmentation du nombre d'atomes de carbone entraîne une augmentation du point de fusion. Donc à température ordinaire, les acides gras à nombre d'atomes de carbone inférieur à 10 sont liquides et ceux à nombre d'atomes de carbone supérieur à 10 sont solides (**Kahina B., 2011**).

b. Taux d'insaturation : nous citons quatre exemples :

- ✓ Acide stéarique (0Δ) : T_f = +69°C
- ✓ Acide oléique (1Δ) : T_f = 16°C
- ✓ Acide linoléique (2Δ) : T_f = -5°C
- ✓ Acide linoléique (3Δ) : T_f = -11°C

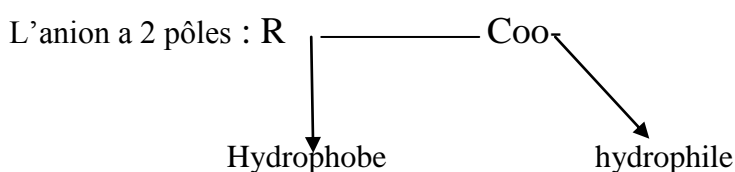
Une augmentation du nombre de doubles liaisons entraîne une diminution de la température de fusion.

Solubilité

La solubilité des lipides est liée à la structure de type bipolaire de leurs molécules. L'hydrophobie de leur chaîne hydrocarbonée apolaire l'emporte sur la faible hydrophilie de leur groupement carboxylique peu dissocié. Seuls les premiers termes sont solubles dans l'eau, les homologues supérieurs étant insolubles (**Kahina B., 2011**).

- **Propriétés chimiques**
- **Formation de sels de sodium ou potassium**

Ce sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes.



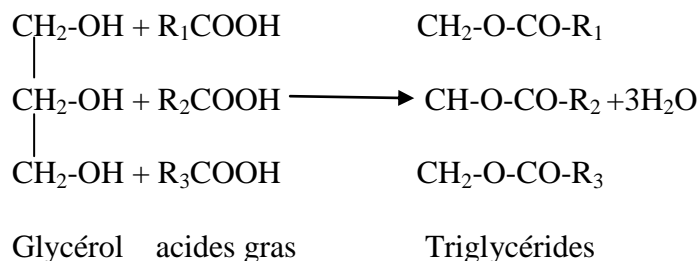
Ces molécules appelées amphiphiles ou amphipathique, sont tensioactives, elles abaissent la tension superficielle de l'eau d'où leurs propriétés.

II.2.5.Composition des corps gras

Les corps gras, qu'ils soient d'origine animale ou végétale, correspondent à la partie « graisse neutre » de la fraction lipidique totale. Du point de vue chimique, les corps gras sont constitués de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Ils appartiennent à la catégorie des esters, combinaison d'un trialcool (le glycérol) et d'acide organiques particuliers (les acides gras). Ils ont pour constituant majeurs les triglycérides et les acides gras, et comme constituants mineurs les phospholipides, les cériques et les composants de l'insaponifiables (**Djadoun S., 2008**).

II.2.5.1.Les Triglycérides

Les triglycérides sont les constituants les plus abondants des lipides simples et constituent la masse essentielle des corps gras. Ils résultent de l'estérification des trois fonctions alcools du glycérol par trois acides gras. Ils peuvent être homogènes lorsque les molécules d'acides gras qui estérifient le glycérol sont identiques et hétérogènes ou mixte dans le cas contraire (**Djadoun S., 2008**). Voici la réaction d'estérification :



Les corps gras sont constitués par des mélanges d'esters appelés mono-, di- ou triglycérides (ces derniers étant prépondérants) selon le nombre de fonctions alcools du glycérol estérifiées par les acides gras. Le nombre élevé des acides gras présents dans un lipide, ainsi que les multiples possibilités de leur combinaison avec le glycérol font des corps gras des mélanges très complexes dont les structures et les propriétés varient de façon significative. Deux corps gras renfermant qualitativement et quantitativement les mêmes acides gras auront, si les acides gras sont répartis de manière différente dans les triglycérides, des caractéristiques physiques, chimiques ou physiologiques différentes (Karleskind, 1992).

II.2.5.2. Les acides gras

II.2.5.2.1. Définition

Se sont des acides carboxyliques portant des chaînes carbonées. Ils sont rarement à l'état libre dans la nature et ils se trouvent essentiellement sous forme estérifiés. Ce sont des composants pondéralement majoritaires des triglycérides. Ils représentent 90% à 96% de la masse molaire des lipides totaux (M. Naudet, 1992).

En règle générale, ces acides gras sont mono carboxyliques à chaîne linéaire non ramifiée comprenant un nombre paire d'atomes de carbone compris entre 4 et 24.

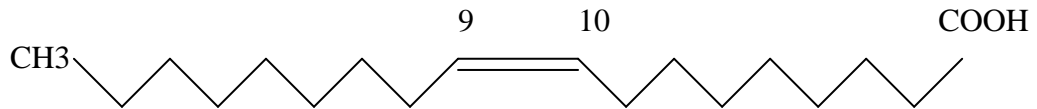
II.2.5.2.2. Principaux constituants

On peut classer les acides gras en trois grands groupes qui diffèrent entre eux par la longueur de la chaîne carbonée consécutive et par le type de liaisons (simples ou doubles) entre les atomes de carbone de cette chaîne. **Figure A**

Acide stéarique aucune double liaison « saturé » (C18 :0)

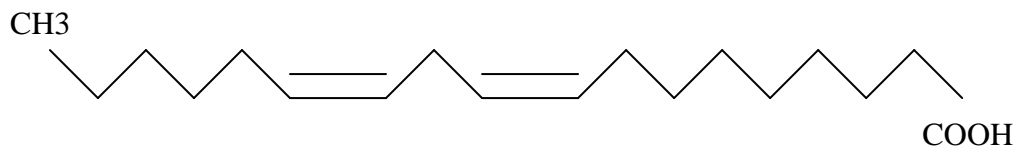


Acide oléique une double liaison mono insaturé « C18:1, ω9 »



Acide linoléique deux doubles liaisons « poly insaturés » (C18:2, ω6)

CH3



Acide α-linolénique trois doubles liaisons «poly insaturé » (18:3, ω3)

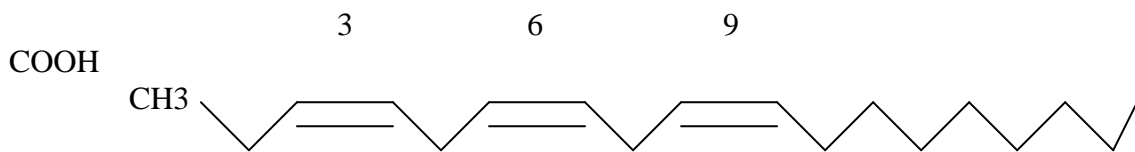


Figure A : Configuration des acides gras saturés et des trois différentes séries d'acides gras insaturés.

II.2.5.2.2.1. Les acides gras saturés

Ils ont pour formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, sont solides à température ambiante. Les plus rencontrés sont l'acide palmitique ($\text{C}_{16}:\text{0}$) et acide stéarique ($\text{C}_{18}:\text{0}$) (Djadoun S. 2008).

II.2.5.2.2.1.1. Rôle et action des acides gras saturés dans l'organisme

Manger moins gras est une recommandation à suivre, mais il a été aussi suggéré de manger «mieux gras» et donc, de manger des graisses de meilleure qualité, en quantités modérées, pour le contrôle des lipides sériques et pour la santé à long terme. La quantité de graisse saturée consommée a un plus gros effet sur le taux de cholestérol que le cholestérol alimentaire (**Richard L., Charbonnier A., 1999**).

Plusieurs études ont montré que les graisses saturées constituent le composant alimentaire qui influence le plus le cholestérol total et le cholestérol LDL. Cependant, tous les acides gras saturés n'ont pas le même effet : les acides gras à chaîne moyenne (l'acide l'aurique C_{12:0}, l'acide myristique C_{14:0} et l'acide palmitique C_{16:0}) exercent des effets plus délétères que les acides gras saturés à longue chaîne (comme l'acide stéarique C_{18:0}). Les lipides saturés doivent représenter 10 % de l'apport énergétique global soit, 30 % des apports en lipides ce qui correspond à 15 à 20 g/jour (**Fossati, 2004**).

II.2.5.2.2.2. Les acides gras insaturés

Ils sont fluides à température ambiante, on a deux catégories : acides gras mono insaturés et acide gras polyinsaturés.

II.2.5.2.2.2.1. Les acides gras mono insaturés

Deux atomes de carbone consécutifs de la molécule sont unis par une double liaison exemple : l'acide oléique (C_{18:1}).

II.2.5.2.2.2.1.1. Effets des acides gras mono insaturés sur l'organisme

Une consommation importante d'acides gras mono insaturés peut réduire le taux de Cholestérol LDL, bien que cet effet soit en grande partie dû au remplacement des graisses saturées.

Les lipides mono insaturés n'ont pas fait l'objet de recommandations internationales précises (**Fossati P., 1993**). Il existe cependant un consensus européen sur les bienfaits de la diététique méditerranéenne et il est recommandé un apport en acides gras mono insaturés de 15 à 20 % de l'apport énergétique total. Cet apport correspond à 35–40 g/jour soit à 60 % des apports lipidiques totaux.

Il est également admis que l'origine de l'acide oléique doit être principalement végétale. La "position 2" des acides gras sur le glycérol facilite leur absorption. L'acide

oléique est en position 2 dans l'huile d'olive, de colza et d'arachide. Le beurre de cacao et saindoux ont sensiblement la même composition, mais après absorption le beurre de cacao se rapprochera de l'huile d'olive (élévation de l'acide oléique plasmatique) tandis que ce sont essentiellement les acides gras saturés qui sont absorbés dans le saindoux. L'acide oléique apporté par le saindoux s'élimine sous forme de savons calcique (**Renaud, S. D. in Benlacheheb R., 2008**).

II.2.5.2.2.2. Les acides gras polyinsaturés

Plusieurs atomes de carbone consécutifs de la molécule sont unis par des doubles liaisons exemples : l'acide linoléique (C₁₈:2) ; et l'acide linoléique (C₁₈:3).

II.2.5.2.2.2.1. Effets des acides gras polyinsaturés (Notion d'acides gras essentiels AGE) sur l'organisme

La plupart des effets nutritionnels des graisses dépendent des acides gras dont certains sont dits essentiels. Ces derniers doivent être impérativement apportés par l'alimentation, parce que leur synthèse ne s'opère pas dans l'organisme. Il s'agit essentiellement de l'acide linoléique (18 :2) ω 6, l'acide linoléique (18 :3) ω3 et de leurs dérivés supérieurs qui sont : l'acide arachidonique (C₂₀:4 n-6), l'acide éicosapentaénoïque (EPA C₂₀:5 n-3) et enfin l'acide docosahexaénoïque (DHA C₂₂:6 n-3) (**Ammouche, 2001**).

Le rôle et les effets des acides gras polyinsaturés ainsi que leurs dérivés supérieurs sur l'organisme peuvent être résumés comme suit :

- **Rôle énergétique**

Les acides gras polyinsaturés sont aussi des éléments énergétiques pour les cellules animales, comme les acides gras saturés et mono insaturés.

- **Formation des eicosanoïdes**

Les AGPI tels que : C₂₀:3 (n-6), C₂₀:4 (n-6) et C₂₀:5(n-3) incorporés dans les membranes cellulaires pour assurer un rôle structural, peuvent être libérés par action éventuelle de phospholipases et transformés par action de certaines enzymes

en eicosanoïdes (les prostacyclines, les thromboxanes, les leucotriènes, les lipoxines et les acides gras hydroxylés) (**Ammouche, 1995., Ammouche, 2001**).

Les eicosanoïdes modulent de nombreuses réactions physiologiques et physiopathologiques telles que la résistance vasculaire, les thromboses, les réactions inflammatoires et allergiques.

- **Rôle structural**

Grâce à leur conformation moléculaire due à la présence de doubles liaisons de configuration *cis*, les acides gras polyinsaturés assurent l'espace entre les molécules, permettant ainsi l'intégrité, la perméabilité et la fluidité membranaire.

- **Rôle dans les maladies cardiovasculaires**

Les acides gras polyinsaturés (AGPI) de la famille n-3, qu'ils soient sous forme de précurseur ou de dérivés (EPA et DHA), sont connus pour leurs propriétés protectrices dans différentes pathologies, notamment des maladies cardio-vasculaires (MCV) (**Morise et al ,2005**), car ils interviennent de manière positive sur le métabolisme du cholestérol en favorisant son internalisation dans les cellules, avec la réduction des taux plasmatiques en résultant.

Le principal effet des AGPI n-6 sur les lipides sanguins est de baisser le taux de cholestérol, et particulièrement le cholestérol LDL, tandis que l'effet de la série n-3 est de baisser les concentrations plasmatiques en TG en diminuant les niveaux de VLDL (**Napolitano et al ,2004**).

- **Effets sur le cerveau**

Les acides gras essentiels sont indispensables à l'édification du tissu nerveux avant et après la naissance. Les cellules nerveuses se nourrissent essentiellement des acides gras n-3, ces derniers sont entre autres les constituants de la myéline (**Lattulaye, 1991**).

L'alimentation et l'activité physique, joue encore un rôle clé dans le contrôle des lipides sanguins. Les recommandations alimentaires favorables à la santé du cœur et des artères consistent à respecter l'apport quantitatif et qualitatif en graisses en tenant compte

des effets des différents acides gras. L'équilibre souhaité entre acides gras saturés et acides gras insaturés correspond à un rapport poly insaturés/saturés égale à 0,7 (Clevidence B. A., in Benlacheheb R., 2008).

II.2.5.2.2.3. Les acides gras insaturés non usuels

Certaines classes de plantes, d'invertébrés marins, insectes contiennent des acides gras polyméthylène insaturés non usuels et particulièrement les acides delta5-oléfiniques qui sont des composés caractéristiques et systématiques des huiles de graines gymnospermes. Dans les graines des conifères l'ensemble de ces acides gras non usuels peuvent être présents, dépendamment de la famille botanique considérée. **Fig. B** (Asset et al, 2002).

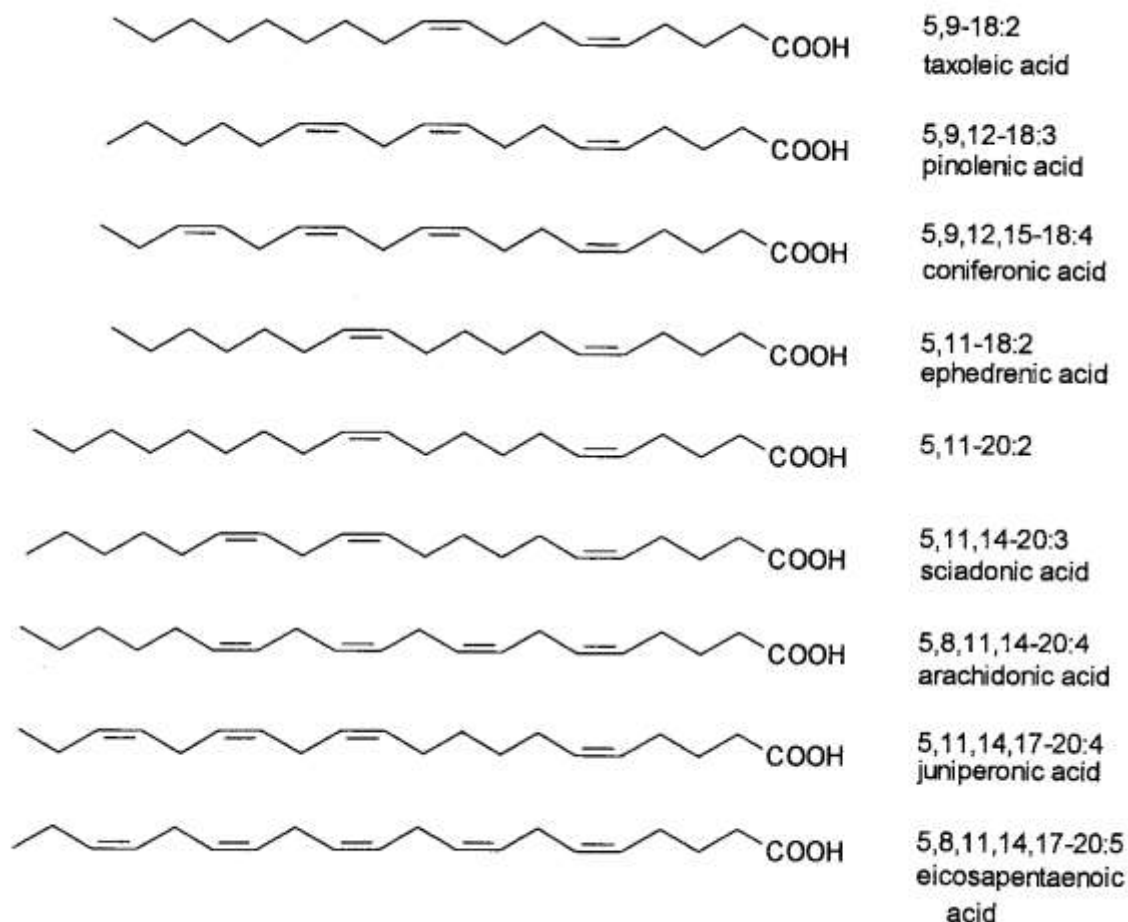


Fig. B Δ^5 - Acides gras polyméthylènes et méthylènes insaturés rencontrés dans les lipides des graines des gymnospermes, et leurs noms triviaux.

II.2.5.2.2.3.1. Structures et biosynthèse des acides delta5-oléfiniques

Cette double liaison ne respecte pas le rythme divinyl-méthane (malonique) avec la double liaison qui lui succède. Ces acides gras ont les structures suivantes, par ordre de complexité croissante: 5,9-18:2 (acide taxoléique), 5,9,12-18:3 (acide pinoléique), 5,9,12,15-18:4, 5,11-20:2, 5,11,14-20:3 (acide sciadonique), et 5,11,14,17-20:4 (acide junipéronique), les noms communs rappelant les sources les plus importantes de ces acides. Une voie biosynthétique probable a récemment été proposée (Wolff et al, 1996) pour expliquer la formation des acides delta5-oléfiniques, fondée sur l'existence d'une (ou de plusieurs) delta5-désaturase(s) utilisant les acides 9-18:1, 9,12-18:2, 9,12,15-18:3, ainsi que leurs produits d'élongation immédiats, les acides 11-20:1, 11,14-20:2 et 11,14,17-20:3, comme substrats (Figure B). L'action de la (des) delta5-désaturase(s) serait une étape terminale dans la biosynthèse des acides delta5-oléfiniques. Contrairement aux delta9, delta12, et delta15-désaturases, qui n'acceptent qu'un substrat de façon assez générale, la (les) delta5-désaturase(s) de conifères en accepte(nt) six.

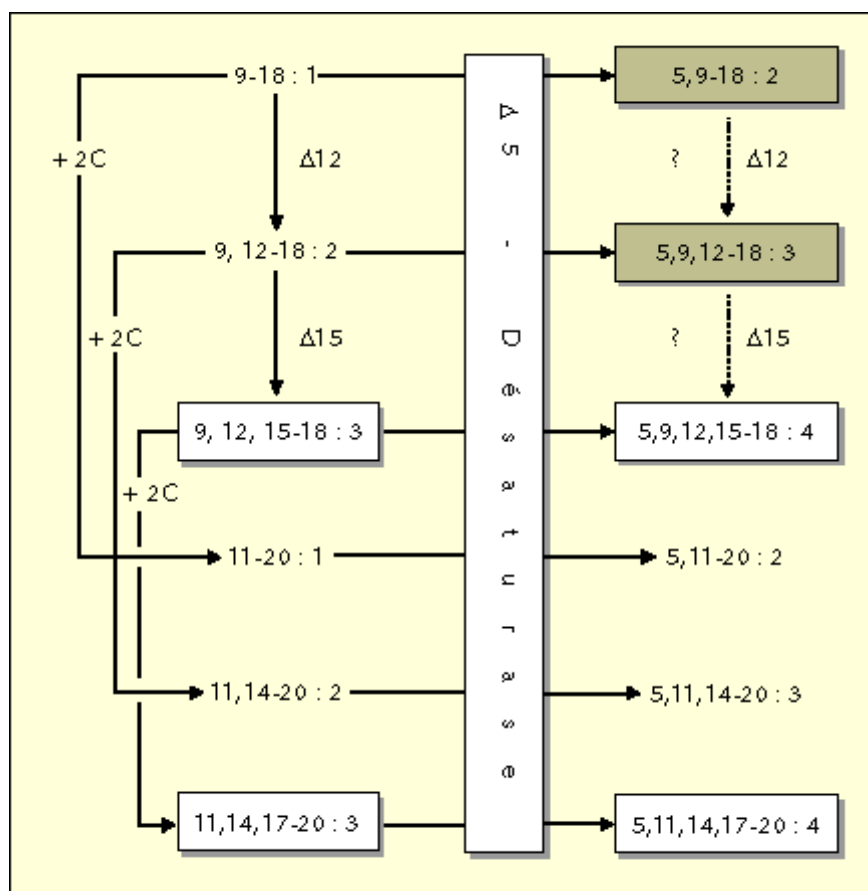


Figure C. Voies possibles pour la biosynthèse des acides gras insaturés dans les graines de conifères (Wolff et al, 1996).

II.2.5.2.2.3.2. Sources potentielles d'acides delta5-oléfiniques

Les acides delta5-oléfiniques sont des composés caractéristiques et systématiques des huiles de graines gymnospermes et peuvent se rencontrer dans de rares d'espèces d'angiospermes à de faibles concentrations. Dans les graines des conifères l'ensemble de ces acides gras non usuels peuvent être présents, dépendamment de la famille botanique considérée. Les acides : 5,9-18:2, 5,9,12-18:3, 5,9,12,15-18:4,5,11-20:2, 5,11,14-20:3, et 5,11,14,17-20:4 .Par exemple l'huile de graines de Pinaceae contient les acides :9-18:2, 5,9, 12-18:3, 5,9,12,15-18:4, 5,11-20:2, et 5,11,14-20:3 , tandis que l'acide 5,11,14,17-20:4 se trouve exclusivement dans les lipides des graines des Cupressaceae et les Taxodiaceae. Plus d'une centaine (100) d'espèces de conifères analysées actuellement contiennent des acides Δ 5-oléfiniques. La teneur en ces acides gras varie de 1% pour *Pinus cembroides edulis* jusqu'à 33.9% chez *Larix sibirica* (Wolff et al, 1995).

Les graines de conifères sont rarement récoltées en grandes quantités, si ce n'est pour la reforestation ou la plantation d'arbres d'ornement. Cela est un sérieux handicap pour l'obtention d'huile riche en acides delta5-oléfiniques à partir des graines. Il y a toutefois des exceptions. Les graines de *P. koraiensis*, qui sont très riches en huile (environ 65% en poids), sont récoltées en Chine à l'échelle de la tonne et exportées dans le monde entier déjà décortiquées, et ce à des fins essentiellement alimentaires (pignons). L'huile de ces graines est produite dans certains pays (France, Japon), au moins à la demande. Les graines de *B. orientalis* sont vendues dans les herboristeries chinoises à des fins pharmaceutiques. Toutefois, l'huile de graines de *B. orientalis* renferme de fortes proportions d'acide alpha-linolénique (38% des acides gras totaux) en plus des acides sciadonique et junipéronique, ce qui rend l'interprétation des résultats difficile. (Wolff et al, 1997).

En dehors de ces espèces exotiques, il existe une source locale intéressante de graines de conifères riches en acides delta5-oléfiniques, celles de *P. pinaster*. À des fins de reboisement, les graines de *P. pinaster* sont récoltées lors de l'abattage des arbres, là aussi à l'échelle de la tonne. L'huile de graines de *P. pinaster* (environ 10% en poids lorsque les graines entières sont pressées à froid, mais 36% des graines décortiquées extraites par solvants) contiennent à la fois de l'acide pinolénique et de l'acide sciadonique (environ 7 à 8% de chaque par rapport aux acides gras totaux), et pratiquement pas d'acide alpha-

linoléinique. Parmi la trentaine d'espèces de *Pinus* analysées à ce jour, les graines de *P. pinaster* sont les plus riches en acide sciadonique. (Wolff et al, 1997).

Certainement, d'autres espèces de conifères seraient aussi potentiellement exploitables, et plus particulièrement au *Pinus cembra* var. *sibirica* (pin de Sibérie) qui recouvre d'immenses étendues en Sibérie, et où il représente l'espèce ligneuse principale de la taïga. Les graines de ce pin, riches en huile (57% en poids de la graine décortiquée) et en acide pinoléinique (18% des acides gras totaux), étaient exploitées par les Sibériens au moins jusqu'au début du siècle, pour la production d'huile alimentaire. Cela tend à démontrer que les acides delta5-oléfiniques sont comestibles et non toxiques pour les humains. Mais à l'heure actuelle, nous ignorons s'il est possible de s'approvisionner en ces graines. Les graines comestibles de *Pinus pinea* (pin parasol), qui croît en de nombreux pays autour de la mer Méditerranée, sont également exploitées pour la production de pignons utilisés à des fins culinaires ou pour la production d'une huile ayant des applications cosmétiques. On peut assez aisément se procurer de telles graines, mais elles sont malheureusement peu intéressantes comme source d'acides delta5-oléfiniques (moins de 4% des acides gras totaux). *Pinus pinea* est à cet égard une exception dans le genre *Pinus*, voire dans la famille des *Pinaceae* (Wolff et al, 1997).

Quatre espèces, chacune représentative d'une famille de conifères et qui sont les sources les plus riches en une espèce donnée d'acide delta5-oléfinique. Ces espèces sont : *Taxus baccata* (if commun), une *Taxaceae*, riche en acide 5,9-18:2 (environ 10%); *Larix sibirica* (mélèze de Sibérie), une *Pinaceae*, riche en acide 5,9,12-18:3 (un peu plus de 30%); *Sciadopitys verticillata*, une *Taxodiaceae*, riche en acide 5,11,14-20:3 (environ 15%); et *Juniperus communis* (genévrier commun), une *Cupressaceae*, riche en acide 5,11,14,17-20:4 (18%). Ces deux dernières espèces sont plus particulièrement intéressantes, car leurs graines contiennent des taux élevés d'acides sciadonique et junipéronique, qui sont des analogues structuraux très proches des acides arachidonique et eicosapentaénoïque, respectivement (Wolff et al, 1997).

II.2.5.2.2.3.3. Principales voies métaboliques de production d'acides gras essentiels à partir d'acides gras polyméthylènes insaturés « acides delta5-oléfiniques » (métabolisme et conversion métabolique des acides delta5-oléfiniques : (Fig,D , E)

Les acides sciadonique (20:3 Δ -5,11,14) et juniperonique (20:4 Δ -5,11,14,17) sont des acides gras polyinsaturés qui ressemblent (manque de double liaison D8) à l'acide arachidonique et éicosapentaénoïque (20:5 Δ -5,8,11,14,17), respectivement. Il a été démontré que ces acides gras polyinsaturés dérivant des huiles de graines de conifères sont métabolisés en acides gras essentiels dans les cellules animales. (Tanaka et al, 2007)

Aussi bien l'acide sciadonique et juniperonique sont métabolisés en acide linoléique par un processus de conversion comprenant un double cycle de β oxydation dans les peroxyssomes .D'autre part ce processus inclue une étape d'élimination la double liaison Δ 5 ainsi qu'une étape d'élongation dans les microsomes. Deux types de cellules humaines (MKN74 et HepG2) peuvent convertir les acides gras polyméthylènes insaturés C20 en leurs acides gras essentiels respectifs. En outre aucun métabolite de l'acide pinoléique n'a été détecté (Tanaka et al, 2014)

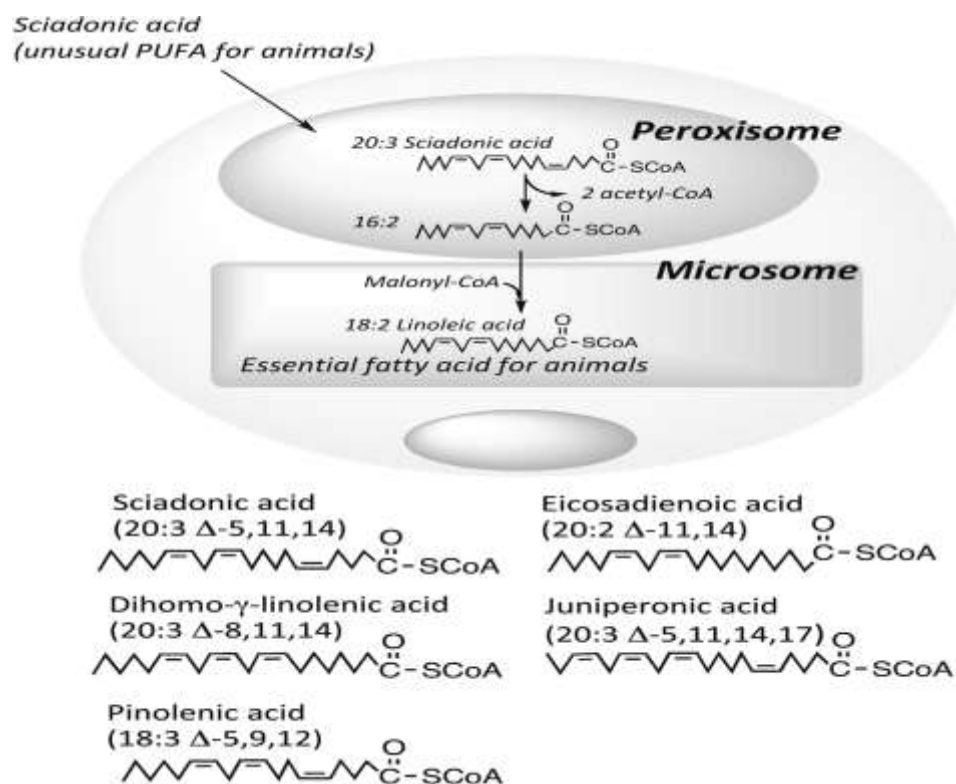


Fig. D. Conversion de l'acide sciadonique en acide linoléique par des réactions séquentielles dans les peroxyssomes et les microsomes, ainsi que les acides gras utilisés (Tanaka et al, 2014)

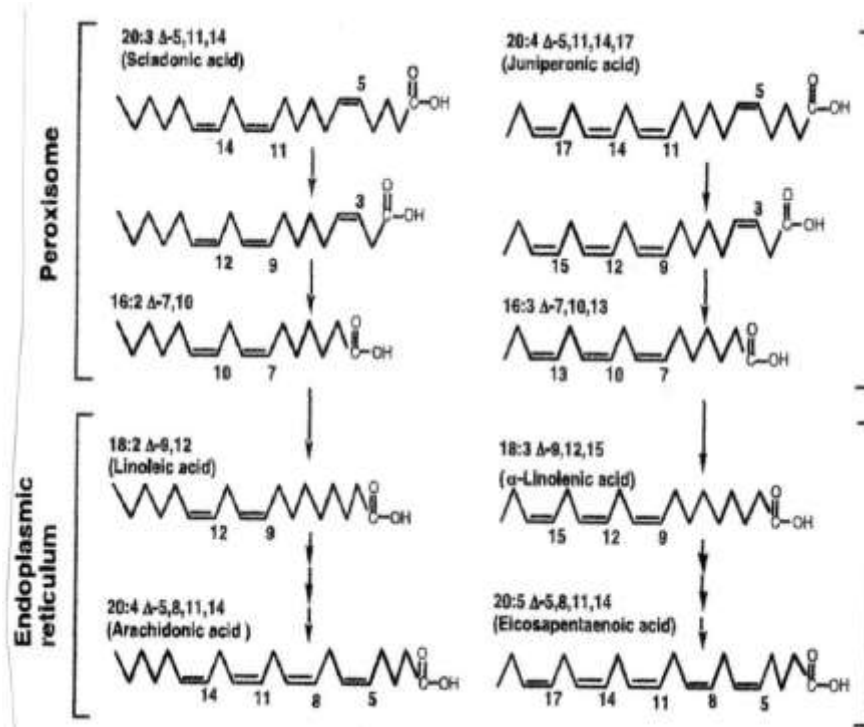


Fig. E. Schéma représentatif des voies métaboliques de synthèse d'acides gras essentiels à partir d'acides gras polyinsaturés polyméthylenes C20. (Tanaka et al, 2007)

II.2.5.2.2.2.3. 4. Effets des acides delta5-oléfiniques sur l'organisme

Les graines de conifères sont considérées comme une source potentielle d'huiles alimentaires pour les êtres humains. Ces graines contiennent environ 65 % d'huile. Actuellement les huiles de graines de conifères ne sont pas directement utilisées comme une huile alimentaire, mais les graines sont consommées dans de nombreux pays comme condiments de préparation. En Chine les graines de *Biota orientalis* sont utilisées à des fins pharmaceutiques. De nombreuses études sur les animaux ont montré que l'huile de graines de conifères constitue un potentiel substantiel de baisser les concentrations des différents paramètres lipidiques et altérant favorablement le métabolisme lipidique chez les rats. L'huile de graines de *Biota orientalis* diminuait le taux de cholestérol dans le sérum comparé à un régime enrichi en acide linoléique chez des rats présentant une hypercholestérolémie. La supplémentation en huile de *Pinus koraiensis* donnée à des rats contribue à une baisse des niveaux de triglycérides dans le sérum comparé à l'huile de tournesol et l'huile de lin. (Asset et al, 2002), (Wolff et al, 1996), (Pasquier et al, 2001).

II.2.5.2.3. Besoins et apports recommandés en acides gras

Les acides gras poly insaturés ont longtemps fait l'objet de controverses quant aux limites de leurs apports. Néanmoins les perspectives actuelles conseillent un apport en acides gras poly insaturés de 6 à 7 % de l'apport énergétique total avec 5 % de cet apport en acide linoléique et de 0,5 à 1 % en acide alpha linoléique et 0,1 à 0,2 % pour les acides gras poly insaturés à longues chaînes oméga 3 (**Fossati P., 2004**).

Les lipides indispensables à notre alimentation devraient apporter un tiers de notre énergie quotidienne, contre plus de 40 % en pratique. De plus, le Plan national nutrition santé recommande de diminuer le taux d'acides gras saturés (graisse animale) et de favoriser les graisses d'origine végétale, et notamment les huiles d'olive et de colza. En effet, les huiles végétales sont pauvres en AGS pour lesquels les études montrent une corrélation entre une forte consommation et les problèmes cardio-vasculaires. Autre point important : l'équilibre entre les apports en acides gras oméga 3 et oméga 6. Si la part de ces deux familles représente idéalement 15 % des apports lipidiques, la proportion d'oméga 3 doit être augmentée dans l'alimentation. L'idéal serait de consommer quatre à cinq fois plus d'oméga 6 que d'oméga 3 contre douze à quatorze fois plus aujourd'hui. La bonne formule consiste à augmenter la part des omégas 3 (**Fabien K., 2007**).

II.2.5.3. Les constituants mineurs

Ils représentent 0,5 à 2 % de la masse d'huile. Ils renferment principalement des phospholipides, des stérols, des alcools gras et triterpéniques, des tocophérols, des pigments et des hydrocarbures. Ces insaponifiables ou leurs constituants peuvent être responsables de la couleur, de l'odeur de l'huile, avoir une activité vitaminique ou intervenir dans la conservation des corps gras ; ils peuvent aussi être de précieux critères pour le contrôle de la pureté de l'huile. Ils trouvent des applications en cosmétique, en pharmacie et dans les industries alimentaires (**Karleskind A., 1992**).

II.2.5.3.1. L'insaponifiable

La fraction insaponifiable d'un corps gras donné comprend l'ensemble de ses constituants, qui après hydrolyse basique (saponification), sont très peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques (hexane, heptane, éther de pétrole, chloroforme...). La proportion de ces composées dans un corps gras dépend de son origine, des traitements

qu'il a subit ainsi que la nature du solvant d'extraction (**Soulier J. et Farinet M., 1992**). Cette fraction représente 0,2 à 2% des lipides totaux du corps gras.

II.2.5.3.1.1. Les tocophérols

II.2.5.3.1.1.1. Définition

Le terme « tocophérol » recouvre en fait plusieurs composés (α -tocophérol, β -tocophérol, γ -tocophérol). Présents dans les huiles végétales alimentaires, ils assurent la protection vis-à-vis de l'oxydation (antioxydant). Le α -tocophérol est la vitamine E. Parmi les huiles végétales, les huiles riches en acides gras polyinsaturés (maïs, colza, tournesol, soja) sont celles qui ont susceptible d'apporter le plus de tocophérols totaux. Les corps gras animaux ne renferment pas de tocophérols (**Wolff J.P., 1968**).

II.2.5.3.1.1.2. Structure

La structure chimique des tocophérols se compose d'un cycle chromanol mono-, di-, ou tri-méthyle au quel se trouve rattachée une chaîne carbonée latérale (chaîne phytyle) saturée de 16 carbones. Les tocophérols diffèrent entre eux seulement par le nombre et l'arrangement des groupements méthyles autour du cycle benzène du noyau chromanol ((**Fernholz, 1938 in Cuvelier C., et al., 2003**)).

II.2.5.3.1.1.3. la vitamine E

La vitamine E, qui correspond à une famille de huit molécules est bien connue pour son pouvoir antioxydant et son caractère indispensable à la fertilité. Sa capacité à réguler l'expression génique est de plus en plus décrite et pourrait bien être le principal vecteur de son activité biologique. Le tissu adipeux, qui constitue la principale réserve de vitamine E de l'organisme est également soumis à diverses régulations médiées par la vitamine E. Celles-ci pourraient avoir un impact fort sur la physiologie du tissu adipeux (**Jean F. L., 2011**).

II.2.5.3.1.1.4. Carences en vitamine E

Les symptômes de cette carence se manifestent par des troubles hématologiques (anémie, diminution du taux d'hémoglobine dans le sang), neurologiques (atteinte du système nerveux central : sens d'orientation perturbé, perte de réflexe et de sensation), neuromusculaires (affection des fibres musculaires-myopathie) ophtalmiques (altération de la rétine). Cette carence se soigne par une administration médicamenteuse de la vitamine E (Emilienne C., 2005).

II.2.5.3.1.1.5. Besoins et recommandations en vitamine E

Les apports nutritionnels conseillés (ANC) en vitamine E sont variables en fonction de l'âge et de l'état physiologique (Martin, 2001). Ainsi les besoins en vitamine E des adultes sont estimés à 12 mg par jour tandis que chez les enfants, ils sont compris entre 4 et 11 mg (tableau 6). Chez les personnes âgées, compte tenu de l'effet potentiellement bénéfiques sur un certain nombre de pathologies dégénératives, ils ont été fixés entre 20 et 50 mg par jour (Martin, 2001, in Jean F. L., 2011).

Tableau 6: Apport nutritionnels conseillés (d'après Martin, 2001).

Catégorie de la population	Vitamine E (mg par jour)
Nourrissons	4
Enfants de 1 à 3 ans	6
Enfants de 4 à 6 ans	7,5
Enfants de 7 à 9 ans	9
Enfants de 10 à 12 ans	11
Adolescents et adolescentes (13 à 19 ans)	12
Adultes de sexe masculin ou féminin	12
Femmes enceintes	12
Femmes allaitantes	12
Personnes âgées	20 à 50

II.2.5.3.1.1.6. Rôle de la vitamine E

Grâce à la découverte d'**A. L. Tappel** et son équipe dans les années 50, la vitamine E agit dans un système naturel de protection des macromolécules de l'organisme (lipides, protéine, acides nucléique, Ets.). Elle empêche la dégradation de ces macromolécules en stoppant la chaîne de propagation menant à l'oxydation de celle-ci. Elle représente, en effet, le plus important antioxydant liposoluble. La vitamine E interagit ainsi avec l'acide ascorbique, et avec encore d'autres substances comme le sélénium, la coenzyme Q₁₀ ou le β -carotène. L'action anti-oxydante de la vitamine E est très efficace : il est estimé qu'1 mg de vitamine E suffit pour empêcher l'oxydation d'1g d'acides polyinsaturés ingérés. La vitamine E joue donc un rôle important en protégeant les structures riches en lipides, comme par exemple les membranes cellulaires (**Emilienne C. ,2005**).

II.2.5.3.1.2. Les stérols

D'origine végétale, appelés aussi phytostérols, sont des molécules présentes chez tous les végétaux dans la nature. Ils possèdent des structures et des propriétés qui leur sont propres et qui déterminent leur activité biologique dans le monde vivant. Depuis plusieurs années, ces molécules bioactives, encore peu exploitées il y a cinq ans, connaissent un essor important dans plusieurs secteurs industriels. L'intérêt majeur des phytostérols réside dans leur propriété hypocholestérolémiante naturelle, qui leur permet de se substituer au cholestérol et de diminuer les risques cardio-vasculaires (**Pelletier X. et al. 1995, in Zephirine M. et al. 2006**).

II.2.5.3.1.3. Les caroténoïdes

Sont des pigments lipophiles sensibles à la lumière (rayonnement ultraviolet) et à la chaleur, précurseurs, tout particulièrement du trans β -carotène, de la vitamine A (rétinol). Leur structure moléculaire leur confère dans certaines conditions (oxydation par photosensibilisation) un pouvoir antioxydant par désactivation de l'oxygène activé (forme singulier). Présents en forte quantité (1 à 2 g/kg) dans l'huile de palme rouge, les autres huiles végétales en contiennent quelque centaines de mg/kg ; ces pigments sont éliminés au raffinage (**Odile M. Xavier P., 2012**).

II.2.5.3.1.3.1. Organismes producteurs

Les caroténoïdes sont synthétisés par les organismes photosynthétiques, depuis la bactérie à photosynthèse anoxygénique à la cyanobactérie (pour les procaryotes), les algues et les plantes supérieures (pour les eucaryotes). De même de nombreux organismes non photosynthétiques, certaines bactéries et champignons synthétisent ces composés (Goodwin, T. W., 1980, in Stephanie M.S., 2005).

Chez les plantes, les caroténoïdes sont clairement observables par la couleur qu'ils donnent aux fruits (tomate), fleurs et racines (carotte). Ils sont également présents dans les tissus verts mais leur couleur est masquée par celle de la chlorophylle, il faut attendre la dégradation de celle-ci, à l'automne, pour observer ces pigments.

Les animaux sont incapables de synthétiser des caroténoïdes. Leur présence chez certains organismes comme les crustacés, insectes, poissons, et les oiseaux résulte d'une absorption alimentaire (Armstrong, G. A. et el. 1995, in Stephanie M. S., 2005).

II.2.5.3.1.3.2. Rôles des caroténoïdes dans l'organisme

Certains caroténoïdes sont des éléments nutritifs importants pour l'homme et les animaux puisqu'ils servent de précurseurs à la vitamine A, le rétinol. En effet, la première étape dans la formation du rétinol est le clivage de la double liaison centrale du β -carotène, ce qui permet l'obtention de deux molécules de rétinol qui, après réduction, donneront la vitamine A (Armstrong, G.C., 1999, Bauernfeind, J.C., 1981 in Stephanie M. S., 2005).

En outre, les caroténoïdes seraient également impliqués dans la prévention de certaines maladies. Leur effet bénéfique a été montré dans les maladies de l'œil dont la DMLA (Dégénérescence Musculaire Liée à l'Age), les maladies cardiovasculaires, certains cancers et l'érythème induit par la lumière. L'action des caroténoïdes dans la prévention de ces maladies serait liée à leur pouvoir antioxydant. Enfin les caroténoïdes auraient un rôle dans la régulation du système immunitaire et dans la protection de la stabilité génomique (Fraser, P.D. Bramley, P. M., 2004).

II.2.5.3.2. Les phospholipides

Les phospholipides sont des glycérides dont les deux premiers alcools de la molécule du glycérol sont estérifiés par deux acides gras et le dernier alcool par un acide phosphorique. Cette structure commune à tous les phospholipides porte le nom d'acide phosphatidique. L'acide phosphorique est estérifié dans la plupart des phospholipides par l'alcool d'une choline (phosphatidylcholine, PC), ou d'un éthanol amine (phosphatidyléthanolamine, PE), ou d'une sérine (phosphatidylsérine, PS). Chimiquement, on distingue deux groupes majoritaires de phospholipides au niveau de la membrane cellulaire : les phosphoacylglycérols et les phosphosphingolipides. Les PC, PE et PS appartiennent au groupe des phosphoacylglycérols auxquels s'ajoute la sphingomyéline du groupe des phosphosphingolipides.

Les phospholipides sont les principaux constituants des membranes cellulaires (membrane cytoplasmique et membranes des organites intracellulaires). Leur caractère amphiphile leur permettent de s'organiser spontanément en bicouche : les queues hydrophobes s'orientent vers l'intérieur de la bicouche alors que les têtes hydrophiles vers les milieux extra et intracellulaires aqueux (**Bosch V. D. et al., 1965, Wakelam and Pettit, 1998; Sakai et al., 2004. in Zeina S., 2011**).

II.2.5.3.3. Les cires

Les cires sont de nature, de composition et d'origine extrêmement variées. Elles peuvent être, en première approche, réparties en deux grands groupes, celui des cires naturelles, minérales ou organiques et celui des cires artificielles ou synthétiques.

Dans le premier groupe, on peut distinguer deux types de cires minérales suivant leur composition. Ainsi l'ozocérite, extraite du lignite, et les paraffines issues du raffinage du pétrole sont constituées exclusivement d'hydrocarbures linéaires ou ramifiés. En revanche, les cires montaniques, qui sont de véritables cires végétales fossilisées, sont constituées principalement d'esters, d'acides et d'alcools gras.

Les cires organiques, par opposition aux cires minérales, sont synthétisées par des organismes vivants. Il pourrait s'agir de micro-organismes comme des algues, des champignons ou des bactéries et les lipides sécrétés sont alors de nature très complexe. La plupart des espèces animales produisent également des cires que l'on retrouvera au niveau de la cuticule chez les insectes, de la peau ou des poils chez les mammifères (lanoline,

céramides), ou encore des plumes chez les oiseaux (lipides de la glande uropygiale) (**Kolattukudy P., 1976, Hamilton, 1995 in Jérôme L., 2009**).

CHAPITRE III
TECHNOLOGIE DE
PRODUCTION DES CORPS
GRAS

Les huiles et graisses végétales jouent un rôle majeur dans notre alimentation ; nous les consommons directement sous forme d'huile raffinée ou vierge, ou bien indirectement via de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire. Le consommateur que nous sommes se montre de plus en plus exigeant en termes de qualité : la sécurité alimentaire et les aspects nutritionnels sont au centre des préoccupations sociétales actuelles. En parallèle, l'utilisation des huiles végétales se développe dans le secteur non alimentaire ; cela résulte de leurs caractéristiques, de leur origine renouvelable et de leur caractère biodégradable.

La formule maintenant usitée « de l'or noir à l'or vert » illustre ce nouvel engouement pour une chimie basée sur les agro ressources de notre planète. Le développement des biocarburants (esters d'huiles végétales) en est un exemple. Pour toutes ces applications des domaines alimentaire et non alimentaire, la maîtrise de procédés prouvés et efficaces est nécessaire. De la graine à l'huile raffinée et transformée, les technologies d'obtention et de transformation des huiles se doivent garantir parfaitement la qualité du produit et de fournir en final un produit répondant à des spécifications très complètes ; ces technologies ont su évoluer pour répondre à cette problématique et intégrer les contraintes actuelles de l'industrie de rentabilité et de respect de l'environnement **(Xavier P., 2012)**.

III.1. Technologie de fabrication des huiles

Les huiles de fruits sont souvent obtenues à partir de la chair des fruits oléagineux, par pression, puis par clarification, par centrifugation et filtration. C'est le cas des huiles vierges courantes « à goût » (olives, noix) tandis que d'autres huiles de fruits (palme, coprah, palmiste) subissent en plus de ces étapes, un raffinage.

Les huiles de graines ou de germes demandent généralement une technologie plus élaborée : nettoyage, triage, décorticage, trituration, extraction et enfin raffinage. Certaines huiles de graines sont parfois commercialisées non raffinées (germes de blé, germe de maïs, colza, tournesol) **(Juliette C. et al., 2001-2002)**.

III.1.1. Principes généraux de la trituration

La trituration permet d'obtenir des huiles brutes par des moyens mécaniques, par broyage de la graine ou du fruit, puis par pression. La pratique démontre que le stade de préparation est très important : une graine bien préparée se travaille mieux et avec de meilleurs rendements (**Adrian et Jacquot, 1968**). Cette étape est destinée à faciliter l'extraction de l'huile des graines.

L'extraction est précédée de traitements variés qui sont les suivants :

- **Nettoyage**

Cette opération consiste à un dépoussiérage par un courant d'air et à un passage sur un tamis. Elle permet d'éliminer certaines graines qui ne sont pas saines pouvant présenter une toxicité, ainsi que les particules métalliques et de terre qui peuvent entraver le circuit de trituration.

- **Concassage et décortilage**

C'est l'opération la plus importante de la trituration qui peut être effectuée par des cylindres en surface cannelée assurant un éclatement de la coque sans trop briser l'amande afin d'éviter la production de farine qui constituerait une perte en matière grasse (**Apria, 1969, Evrarad, 1982**).

- **Broyage**

C'est une opération qui a pour but de dilacérer les cellules pour faire sortir les gouttelettes d'huile de la cavité centrale d'une part et de réduire la dimension des graines, afin de faciliter le travail de la presse ou l'action du solvant (**Solinas, 1992, Giovacconi, 1991**). Elle s'effectue à l'aide de broyeurs lamineurs à cylindres lisses ou cannelés (**François, 1974**).

- **Traitement thermique**

Avant de soumettre les graines broyées au pressage, elles subissent une cuisson thermique. Selon **karleskind (1992)**, ce type de traitement permet :

- Un réglage de l'humidité entre 3 à 5%.
- Un accroissement de la fluidité de l'huile.

-La destruction de substances toxiques thermolabiles.

III.1.2. Procédés d'extraction des huiles

III.1. 2.1. Extraction par la presse

Les graines oléagineuses ayant subi tout ou partie des opérations de préparation précédentes sont dégraissées par passage dans une presse à vis à alimentation continue (presse horizontale).

Cette pression est effectuée pour les matières premières les plus riches en huile, il est nécessaire d'opérer deux pressions successives

- Soit à chaud pour les graines (chauffage de 70°C à 90°C pendant 15 minutes).
- Soit à froid pour les fruits comme l'olive ou encore la noix.

L'huile brute, chassée entre les barreaux de la cage de presse, contient une certaine quantité de petites particules solides appelées « pieds de presse » provenant du laminage entre les barreaux du produit pressé, dont elle sera débarrassée par tamisage et filtration ou, technique alternative, par centrifugation sur super décanteur ou clarificateur (elle peut être en outre séchée sous vide à l'issue de ces dernières opérations).

A la sortie de la presse, au niveau du cône, se forment les écailles de presse (appelés aussi « tourteaux gras »).

On obtient l'huile brute de pression et un coproduit appelé tourteau gras qui contient encore jusqu'à 12% d'huile. Les huiles brutes de pression sont généralement raffinées pour être rendues propres à la consommation, exception faite des huiles commercialisées à l'état vierge.

Dans le cas de l'huile d'olive, le traitement s'arrête à la première pression à froid, et la dénomination est alors «huile vierge » ou « huile vierge extra » selon la qualité.

Les huiles d'olive et de noix (« huiles à goût ») sont les huiles vierges de consommation les plus courantes, mais on trouve parfois des huiles vierges de tournesol, de colza, de germe de blé ou de maïs, ayant un goût typé (**Juliette C. et al. 2001-2002**).

Les industriels triturateurs disposant d'un outil d'extraction par solvant choisissent plutôt un dégraissage partiel de la graine par pression ; ainsi, les écailles de presse issues

de graines oléagineuses riches en huile (tournesol ou colza) titrent de 16 à 24 % de matière grasse suivant les situations.

L'équipement des presses est fonction de la graine traitée (texture et richesse en huile). Les pépins de raisin et le soja ne passent pas en pression mécanique, car leur pourcentage en huile est faible (moins de 20 %).

Dans certains cas, les écailles de presse issues des graines de tournesol ou de colza sont palettisées avant extraction (**Fabrice B., 2010**).

III.1. 2.2. L'extraction par solvant

A la sortie de la presse, les écailles de presse contenant une quantité non négligeable de matière grasse sont acheminées après broyage sommaire via des transporteurs (redlers) à l'atelier d'extraction. Dans l'atelier d'extraction sont réalisées les trois étapes spécifiques d'extraction en phase solvant :

- Extraction physique de l'huile contenue dans les écailles de presse ou la graine préparée, dans un extracteur, par un solvant d'extraction.
- Désolvatation et toastage du tourteau, opérations souvent combinées à celles de séchage et refroidissement.
- Distillation du mi scella d'huile et de solvant pour obtenir l'huile d'extraction et permettre le recyclage du solvant (**Xavier P., 2012**).

III.1.2.2.1. Solvant d'extraction

L'hexane est l'auxiliaire technologique utilisé actuellement pour l'exercice de l'activité classée en France sous la rubrique « extraction d'huiles végétales et de graisses animales ».

Le choix des solvants utilisables est actuellement très restreint. Actuellement de nombreux solvants ne sont plus envisageables pour des raisons de sécurité industrielle et/ou de toxicité et/ou du fait de leur impact négatif sur l'environnement, en particulier les solvants chlorés et chloro-fluorés

Du point de vue de la sécurité alimentaire, l'utilisation industrielle de solvants est réglementée par une série de directives européennes qui définissent leurs critères de pureté et de conditions d'emploi et regroupent les solvants autorisés au sein de deux listes : liste générale et liste des solvants d'extraction ayant des conditions d'utilisation particulière.

Dans cette dernière liste se trouve l'hexane, dont l'emploi est possible en extraction et en fractionnement des corps gras et qui est le solvant utilisé industriellement (**Xavier P., 2012**).

III.1. 2.2.1.1. Propriétés du solvant d'extraction idéal

Selon **Despaeu, (1978)**, les principales propriétés souhaitées pour le solvant utilisé en huilerie, afin d'obtenir une bonne qualité d'huile extraite aux moindres coûts d'exploitation sont :

- Un point d'ébullition bas, mais suffisamment élevé avec un intervalle de distillation étroit, afin de faciliter l'élimination du solvant dans l'huile et les tourteaux.
- Un point de fusion au dessous de 0°C pour éviter les cristallisations dangereuses.
- Une faible viscosité, pour faciliter les transferts.
- La non –miscibilité et la non solubilité à l'eau, bien qu'il existe des procédés de récupération, dont il faudra tenir compte, du point de vue économique.
- Des propriétés calorifiques (chaleur spécifique et chaleur de vaporisation faible) permettant d'effectuer une récupération aisée et économique.
- Etre conforme aux normes de sécurité et de salubrité et donc dans le cadre des recherches actuelles, être si possible, inflammable, non explosif, peu toxique.
- Un pouvoir solvant suffisant, mais également une bonne sélectivité pour éviter l'extraction de produits qu'il faudrait ensuite éliminer au raffinage.
- Conserver à l'huile et aux tourteaux leurs qualités d'origine c'est-à-dire ne pas favoriser l'introduction de produits toxiques et ne pas modifier la saveur d'origine (qualité organoleptique).
- Avoir un bon pouvoir mouillant (faible tension superficielle).

En égard aux grands nombres de conditions à satisfaire, il paraît qu'un solvant réunissant simultanément toutes ces qualités n'existe pas.

III.1. 2.2.2. L'extraction par Soxhlet

L'extraction se fait généralement par un extracteur de type Soxhlet. Ce dernier se compose d'une allonge verticale dans laquelle on dépose généralement une cartouche remplie de la matière à épuiser. Cette allonge est reliée à un réfrigérant à reflux et

d'autre part, à un ballon contenant le solvant. Le chauffage peut se faire soit dans un bain - marie ou sur un chauffe ballon.

Lorsque le solvant est à ébullition, les vapeurs s'élèvent par une conduite latérale, se condensent au niveau du réfrigérant et retombent enfin dans l'allonge. A intervalles réguliers, un siphonage s'amorce et ramène au niveau du ballon le solvant chargé de matières grasses. L'opération est ainsi répétée jusqu'à épuisement quasi totale de la matière oléagineuse et on obtient ainsi une solution d'huile dans le solvant appelé « miscella ». Une fois l'extraction terminée, l'huile est séparée du solvant. Ce dernier est évaporé sous vide et la matière grasse est enfin récupérée.

III.1. 2.2.3. L'extraction par ultrasons

Le mécanisme le plus probable par lequel les ultrasons opèrent est l'intensification du transfert de masse et la facilitation de l'accès du solvant à l'intérieur des cellules végétales (Assis Jacques ,2007).

III.1. 2.3. Extraction par voie biologique

Fulbrook, (1983) a montré qu'il était possible d'accroître les rendements d'extraction d'huile par un solvant après modifications enzymatiques à l'aide d'hydrolases (issues de *Bacillus subtilis* et d'*Aspergillus niger*) et il a affirmé que l'utilisation de systèmes enzymatiques donnait d'excellents rendements d'extraction.

D'autre part, ce type d'extraction permet une réduction de la quantité de l'huile dans les tourteaux et d'améliorer la stabilité au stockage de l'huile en augmentant la quantité d'antioxydants (**Obergfoll, 1997**).

III.1. 3. Le raffinage des corps gras

Certains types de détérioration des huiles (dus à l'oxydation, à l'hydrolyse ou à la contamination par des cargaisons précédentes) peuvent être corrigés par le raffinage de l'huile. La grande majorité des huiles végétales transportées par voie maritime doivent être raffinées à l'arrivée pour satisfaire aux normes de qualité alimentaire.

Il y a cependant aussi de rares cas où une huile raffinée est transportée par voie maritime et consommée en l'état.

Certaines graisses et huiles comestibles, comme le beurre de cacao, l'huile d'olive et l'huile de palme, ne subissent pas de raffinage car cela leur ferait perdre leurs qualités

organoleptiques. L'huile d'arachide et l'huile de soja sont raffinées avant le transport pour éviter l'allergénicité (FAO/OMS, 2006).

Quel que soit le mode d'extraction employé, les huiles obtenues ont rarement le degré de pureté pour les usages auxquels elles sont destinées.

Le raffinage des corps gras bruts doit garantir aux consommateurs un produit d'aspect engageant avec un goût neutre, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substances toxiques ou nocives (Denise, 1992) ; et le produit final doit être stable et ne former ni trouble ni dépôt au cours de la conservation.

Pour qu'une huile soit saine, loyale et marchande, elle doit subir les opérations du raffinage chimique : démulagination, neutralisation, lavage, séchage et désodorisation.

III.1. 3.1. Les procédés de raffinage

On utilise principalement deux procédés de raffinage pour les graisses et les huiles comestibles brutes: le raffinage chimique/alcalin et le raffinage physique. Ces deux procédés se différencient essentiellement par le mode d'élimination des acides gras libres (Fediol, 2006).

- Le raffinage chimique comprend la démulagination, la neutralisation, la frigélisation, la décoloration et la désodorisation.
- Le raffinage physique comprend la démulagination, la frigélisation, la décoloration et la désodorisation.

1. Démulagination

Les graisses et les huiles comestibles brutes ont une teneur relativement élevée en phosphatides (par exemple, l'huile de soja) et elles peuvent être démulaginées avant le raffinage. Ce processus sert à éliminer les particules de graines, les impuretés, les phosphatides (phospholipides), les pigments, les hydrates de carbone, les protéines et les traces de métaux.

Les graisses et les huiles comestibles brutes sont traitées avec des auxiliaires technologiques de qualité alimentaire (0,1 pour cent d'acide phosphorique) et de l'eau à une température comprise entre 60° et 100°C, ce qui aboutit à l'hydratation des phosphatides, des protéines, des hydrocarbures et des traces de métaux. Les matériaux hydratés

précipitent dans l'huile et sont éliminés par centrifugation. Après le processus de démulcination, les graisses et les huiles comestibles sont séchées (**Gunstone, 1996; ISEO, 2006; Fediol, 2006**).

La démulcination enzymatique est un processus relativement nouveau. Les graisses et les huiles comestibles brutes, prétraitées avec un mélange d'hydroxyde de sodium et d'acide citrique sont brassées avec l'eau et l'enzyme phospholipase par un mélangeur à cisaillement élevé, ce qui donne une émulsion très stable. L'émulsion permet à l'enzyme de réagir avec les phospholipides, en les transformant en lysophospholipides solubles dans l'eau. L'émulsion est décomposée par centrifugation, qui sépare les mucilages et les phospholipides de l'huile. Ce processus permet d'avoir un meilleur rendement en huile que la démulcination ou le raffinage traditionnel. La démulcination enzymatique n'est pas encore largement commercialisée (**ISEO, 2006; Fediol, 2006**).

2. Neutralisation

Les graisses et les huiles comestibles sont généralement soumises à un processus de neutralisation (parfois appelé raffinage ou raffinage alcalin) pour réduire leur teneur en protéines résiduelles, en substances mucilagineuses, en phosphatides (phospholipides), en hydrates de carbone, en composés sulfurés, en traces de métaux, pigments, en produits insolubles dans l'huile et en produits solubles dans l'eau. La méthode la plus importante et la plus diffuse consiste à traiter les graisses et les huiles comestibles avec une solution alcaline (soude caustique). Ce traitement réduit considérablement les acides gras libres, en les convertissant en une pâte de neutralisation, qui se sépare de l'huile. La plupart des phosphatides et des substances mucilagineuses ne sont solubles dans la graisse ou dans l'huile que sous forme d'anhydride; une fois hydratés avec la solution alcaline, ils sont facilement séparés de la graisse ou de l'huile. La phase huileuse est ensuite séparée d'une couche de savon, de solution alcaline et d'autres impuretés. Pour finir, la graisse ou l'huile est lavée à l'eau pour éliminer les résidus de savon, de solution alcaline et d'autres impuretés, puis séchée pour éliminer l'eau restante. Les graisses et les huiles comestibles à faible teneur en phosphatides (huile de palme et de coco) peuvent subir un raffinage physique (distillation à la vapeur) pour éliminer les acides gras libres (**Gunstone, 1996; ISEO, 2006; Fediol, 2006**).

3. La frigélisation

La frigélisation est un processus de réfrigération contrôlée des graisses et des huiles comestibles durant lequel les cires sont cristallisées et éliminées par filtration, pour éviter une opacification de la fraction liquide à basse température. La filtration est facilitée par l'utilisation de Kieselguhr, un minéral de sédimentation biogénique. Un processus similaire – le décirage - est utilisé pour clarifier les graisses et les huiles comestibles contenant des traces d'éléments opacifiants (ISEO, 2006;Fediol, 2006).

4. Décoloration

Le processus de décoloration (ou blanchiment) a pour but de réduire la teneur en pigments, tels que caroténoïdes et chlorophylle, mais il sert aussi à éliminer les résidus de phosphatides, les traces de savon, les traces de métal, les produits de l'oxydation, les composés sulfurés et les protéines. La décoloration est le plus souvent obtenue par adsorption de ces substances sur un matériau spécifique. Le matériau adsorbant le plus largement utilisé est la terre ou l'argile décolorante activée par un acide (parfois appelée bentonite), principalement constituée de silicate d'aluminium hydraté. On utilise aussi parfois du gel de silice anhydre. Si les graisses et les huiles comestibles contiennent trop d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), on ajoute du charbon activé pour les absorber et les éliminer.

Le dosage de ces adsorbants est ajusté en fonction du type de substances à éliminer. L'argile ou la terre décolorante, le gel de silice ou le charbon activé sont séparés par filtration. La décoloration se fait en partie sous vide et à des températures comprises entre 90°C et 120°C (ou, parfois, entre 80° et 180°C) (Gunstone, 1996; ISEO, 2006;Fediol, 2006).

5. Désodorisation

La désodorisation a pour but de réduire la teneur en acides gras libres et d'éliminer les odeurs, les flaveurs étrangères et d'autres composants volatils, tels que les pesticides et les hydrocarbures aromatiques polycycliques légers. C'est aussi à cette étape que les protéines sont éliminées. La désodorisation des graisses et des huiles comestibles se fait par distillation, un processus réalisé sous vide (0,5–8 k Pa) à des températures comprises entre 170° et 270°C, à l'aide d'un agent décapant, tel que la vapeur ou l'azote.

En cas de besoin, les conditions sont ajustées à l'intérieur de ces fourchettes en fonction des substances à éliminer. La désodorisation se fait sous vide pour faciliter l'élimination des substances volatiles, éviter une hydrolyse excessive de la graisse ou de l'huile et utiliser au mieux la vapeur. La désodorisation n'a pas d'effet significatif sur la composition en acides gras de la plupart des lipides. Selon le degré d'insaturation du corps gras qui est désodorisé, de petites quantités d'acides gras trans peuvent être formées.

Les huiles végétales finies après la désodorisation contiennent suffisamment de tocophérols pour assurer leur stabilité (**Gunstone, 1996; ISEO, 2006; Fediol, 2006**).

La désodorisation est une étape nécessaire de la fabrication d'une huile ou d'une graisse comestible destinée à être vendue à des fabricants ou à des consommateurs de produits alimentaires.

III.1.3.2. Capacité d'éliminations des résidus durant le raffinage

Le raffinage de l'huile à l'arrivée est le point de contrôle critique final dans la chaîne de transport maritime, pour la grande majorité des graisses et des huiles comestibles expédiées dans le monde.

Dans le cadre d'expériences, des graisses et des huiles comestibles dopées avec des pesticides ayant des propriétés physiques et chimiques différentes, ont subi un raffinage chimique ou physique, pour tester diverses étapes, telles que la démucilagination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation.

Il ressort clairement de ces expériences que la désodorisation est l'étape la plus efficace pour débarrasser l'huile des contaminants. En outre, on peut conclure qu'une solubilité dans l'eau > 1 mg/litre (même si un niveau de 0,1 ou 0,01 peut être satisfaisant) et une pression de vapeur saturée > 1 m Pa (mais là aussi 0,1 pourrait convenir) pourraient être des critères utiles pour l'acceptation d'une substance en tant que cargaison précédente, à condition que le raffinage soit retenu pour l'élaboration de critères relatifs aux cargaisons précédentes acceptables (**ITERG, 2006**).

III.1. 3.3. Effets du raffinage sur quelques composés mineurs des huiles végétales

Généralement les pertes en phytostérols sont estimées entre 10 et 70% (Verleyen, 2002), tandis que les pertes moyennes en tocophérols totaux sont estimées entre 30.2 et 35.5% (Tasan et Demirci, 2005).

III.1. 4. Altération des huiles

III.1. 4.1. Les différents types d'altérations des huiles

Le problème d'altération des huiles alimentaires constitue un problème majeur en industrie des corps gras. En effet, il est évident que l'oxydation des huiles conduit en général à des conséquences indésirables en portant préjudice aux qualités organoleptiques, nutritionnelles et dans des conditions extrêmes, des substances toxiques peuvent se former.

Ces altérations peuvent causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique. Ainsi les deux altérations pouvant se produire pendant le stockage d'une huile à savoir l'acidification et le rancissement par oxydation entraînent l'altération de la saveur. On distingue généralement :

III.1. 4.1.1. Altération biologique

Des micro-organismes sont généralement introduits par l'atmosphère ambiante, par l'appareillage de traitement non stérilisé, par les emballages, par le contact humain et par les insectes.

L'action de ces micro-organismes a pratiquement pour résultat la formation d'enzymes génératrices d'acides gras, de produits d'oxydation, d'aldéhydes et de cétones ; ce qui se traduit par des modifications d'apparence, de texture, de saveur et aussi par l'apparition de produits toxiques (François, 1974). Le cas le plus généralement étudié est celui d'une altération par *Aspergillus flavus*.

III.1. 4.1.2. Altération chimique

Les facteurs d'altérations chimiques sont induits par deux phénomènes : l'acidification et l'oxydation (Cheftel, 1984).

III.1.4.1.2.1. Phénomène d'acidification

L'acidification est une réaction d'hydrolyse au cours de laquelle une glycérade peut être décomposée par l'eau avec apparition de glycérol et d'acides gras libres.

Dans l'industrie des corps gras, ce type d'altération constitue un problème classique et présent, en pratique, une importance considérable suite à la diminution de la valeur de l'huile acide.

Il existe deux types d'hydrolyse :

- **L'hydrolyse enzymatique**

L'hydrolyse enzymatique n'a pas d'effets sur les huiles raffinées car le raffinage élimine les enzymes qui provoquent l'hydrolyse (Cheftel, 1980., Paquet, 1958).

- **L'hydrolyse spontanée**

Elle a lieu surtout au cours du stockage et des traitements thermiques. Les acides gras libérés agissent comme des catalyseurs et la réaction d'hydrolyse est généralement accompagnée d'une oxydation.

III.1. 4.1.2.2. Phénomène d'oxydation

Les substrats de ces réactions sont principalement des acides gras non saturés.

Au contact de l'oxygène moléculaire de l'air, les chaînes grasses insaturées, les vitamines A et E, les pigments caroténoïdes et certains hydrocarbures présents dans l'huile tel que le squalène sont attaqués. Les hydroperoxydes qui se forment se décomposent ensuite spontanément en produits secondaires d'oxydation (volatils) responsables des propriétés désagréables des corps gras oxydés. Ce qui peut limiter la durée de conservation de ces derniers.

La fixation de l'oxygène sur les chaînes insaturées est d'autant plus rapide que le degré d'insaturation de celles-ci est plus grand. Cette réaction d'oxydation est autocatalysée par les produits formés d'où le nom d'auto-oxydation qui leur est souvent attribué (Agadir et Demdoun, 1990).

III.1. 4.1.2.2.1. Les facteurs favorisant l'oxydation

- **La composition en acides gras**

La composition en acides gras est très importante pour la stabilité à l'oxydation d'une huile ; plus la teneur en acides gras insaturés est élevée et plus ces derniers possèdent des doubles liaisons, plus l'oxydation sera rapide (Agadir et Demdoun, 1990).

- **L'énergie lumineuse**

La lumière et plus précisément l'énergie rayonnée par les radiations courtes (UV) active le phénomène d'oxydation (**karleskind ,1992**).

- **La température**

Une haute température dans les dépôts d'huile accélère l'oxydation.

- **Les traces de métaux**

Le fer et le cuivre, à l'état de traces, sont des catalyseurs actifs de l'oxydation des acides gras insaturés. Ils constituent un facteur à ne pas négliger (**Lacoste ,1993**).

- **Influence de l'eau**

Les huiles végétales parfaitement anhydres sont plus stables vis –a vis de l'oxydation que les huiles contenant des quantités minimales d'eau.

III.1. 4.1.2.2.2. Les différentes phases d'oxydation

On peut distinguer dans l'oxydation des lipides trois étapes de réactions (**Cheftel ,1984**).

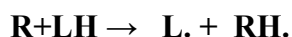
-Initiation

-Propagation

-Arrêt

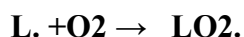
- **Réactions d'initiation**

Donnent naissance aux radicaux libres à partir d'acides gras insaturés. La formation de ces radicaux libres lipidiques est due à l'action des radicaux initiateurs R.

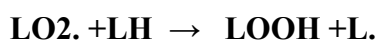


- **Réactions de propagation**

Ces réactions constituent l'étape d'oxydation par l'oxygène gazeux. Elles nécessitent l'intervention des radicaux libres.

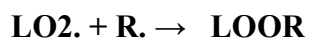
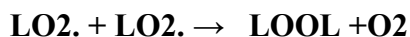


Le radical LO₂. Ainsi formé peut alors réagir avec une molécule LH formant un hydroperoxyde et un autre site radicalaire L. qui assure la propagation de la chaîne de peroxydation.



- **Réactions d'arrêt**

Par lesquelles les radicaux libres s'associent pour donner des composés non radicalaires.



Un seul radical initiateur R. peut donner naissances à plusieurs peroxydes.

III.1. 4.1.2.2.3. Les produits d'altération oxydative

Les produits d'altération oxydative conduisent à de multiples produits secondaires qui peuvent être classés selon leur volatilité :

- **Constituants volatils**

Hydrocarbures, cétones, composés aromatiques, le groupe le plus important d'un point de vue pondéral est celui des aldéhydes.

Ces composés sont peu importants mais ils sont très agressifs du point de vue sensoriel, ils conduisent à ce que l'on appelle le rancissement chimique.

- **Constituants non volatils**

Désigné par **Guillaumin, (1977)** comme espèces chimiques nouvelles (E.C.N)

III.1. 4.1.3. Altérations thermo oxydatives

Selon **Perrin (1993)**, la température élevée favorise les réactions de polymérisation et de cyclisation. Il s'ensuit une diminution progressive de la qualité organoleptique des huiles avec apparition en cas d'utilisation prolongée d'une coloration brunâtre et d'un goût désagréable qui se transmet aux aliments.

III.1.4.2. Répercussion sur le plan nutritionnel et sanitaire des corps gras oxydés

Sur le plan nutritionnel, l'oxydation provoque une baisse de la qualité des denrées en raison de la destruction des vitamines liposolubles A et E et également de la dégradation des acides gras polyinsaturés essentiels appartenant aux familles linoléique (n-6) et linoléique (n-3).

Enfin, sur le plan de la sécurité alimentaire, il apparaît que les produits résultant de la simple oxydation des matières grasses (produits volatils, peroxydes, acides oxydés) ne seraient pas dépourvus de toxicité.

Les peroxydes formés au cours de l'autoxydation et les radicaux libres présentent un effet néfaste sur l'organisme humain. Ils provoquent des perturbations fonctionnelles graves dans la cellule et entraînent même sa mort.

Une augmentation de la peroxydabilité et du niveau de radicaux libres peut avoir une incidence négative sur le système nerveux central (**Laval et al ,1980**).

Les monomères cycliques qui se forment à la suite des traitements thermiques sont considérés comme un risque de toxicité pour l'organisme. Ils provoquent des anomalies telles : l'hypertrophie des reins et du foie (**Causeret ,1982**).

III.1.4.3. Mesures de prévention contre l'oxydation des corps gras

La protection contre l'oxydation des graisses et les huiles alimentaires est souvent nécessaire. En effet, la dégradation oxydative des constituants de nature lipidique de nos aliments présente des inconvénients à la fois organoleptique, nutritionnel et hygiénique.

Ainsi, il apparaît que pour bloquer temporairement ou ralentir l'auto-oxydation des lipides deux voies sont possibles :

- La première consiste à supprimer tous les facteurs favorables à l'initiation et la propagation des réactions de peroxydation ; c'est-à-dire, réduire la température, la pression d'oxygène, l'action de la lumière et la concentration des catalyseurs (pigments, enzymes, métaux).
- La seconde consiste à trouver un catalyseur qui réduirait la vitesse d'oxydation ou qui empêcherait la réaction en chaîne de se propager. De tels produits seront baptisés antioxygènes ou antioxydants puisqu'ils doivent ralentir l'oxydation.

Les antioxydants sont des substances capables de ralentir le phénomène d'oxydation en augmentant le temps au bout duquel il y a une altération du produit. Ils agissent de différentes manières :

- Soit en bloquant la formation des radicaux libres (BHT, BHA, galettes, tocophérols) ; on parle alors d'antioxydants de rupture de chaîne.
- Soit en fixant directement l'oxygène (acide ascorbique).
- Soit encore en chélatant les métaux catalyseurs d'oxydation mais ne les supprime pas définitivement.

L'emploi des antioxydants est soumis à la législation et pour leur utilisation en alimentation, le choix se porte sur des produits présentant, autant que possible, les caractères suivants (**Coppen, 1983**) :

- Dépourvus de toxicité.
- Sans odeur, saveur, ni couleur.
- Efficaces à faible concentration.
- Faciles à incorporer.
- Résistants aux traitements thermiques.
- Disponibles à bas prix.

III.1.5. Conditionnement de l'huile

L'huile doit être protégée des risques d'oxydation, d'élévation de l'acidité libre et des contaminations par les matériaux de contact et par les métaux (fer et cuivre). Il convient donc de la conserver, dans la mesure du possible, à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité, dans des réservoirs d'une parfaite propreté en utilisant des emballages appropriés.

L'emballage idéal de l'huile doit réunir les conditions suivantes :

- Etre imperméable aux corps gras.
- Ne pas contaminer l'huile par des substances toxiques étrangères.
- Permettre dans les meilleures conditions le cheminement du produit alimentaire de l'unité de production jusqu' au consommateur.
- Assurer une meilleure protection du produit vis-à-vis de tous les agents extérieurs (air, micro-organismes, lumière, humidité, la chaleur et les métaux les plus actifs (fer et cuivre), afin d'éviter toute sorte d'altération du produit (qualité hygiénique et microbiologique).
- Assurer une bonne présentation du produit au consommateur (qualité commerciale).

III.1. 6. Conservation et stockage

Bien que certaines huiles se conservent le plus longtemps, en raison de leur faible acidité et de leur patrimoine antioxydant, cette conservation n'est pas infinie, du moins en ce qui concerne ses qualités organoleptiques. Il convient, donc, de respecter les règles suivantes :

- La température de stockage doit être relativement basse. Il faudra, donc, utiliser des systèmes tendant à éviter les sources de chaleur, mais sans recourir aux systèmes de refroidissement. La température optimale se situe entre 15 et 25°C.
- L'absence de radiations, et en particulier de radiations ultraviolettes, qui sont à l'origine de la formation des radicaux qui déclenchent les réactions d'auto-oxydation.

- Le matériau des récipients doit être inattaquable ; à cet effet, les meilleurs matériaux sont l'acier inoxydable de qualité alimentaire et le fer iso vitrifié. Les revêtements en matières plastiques sur l'acier sont à déconseiller.

DEUXIEME PARTIE
ETUDE EXPERIMENTALE

MATERIEL ET METHODES

I. Extraction de l'huile de conifères

I.1. Matériel végétal

I.1.1. Provenance les graines qu'on a utilisées viennent d'Ain Abassa de Sétif.

I.1.2. Préparation de l'échantillon

- **Décortilage**

Les graines obtenues à partir des cônes, sont couvertes d'une couche dure mais fine et facile à décortiquer à la main. Le concassage est réalisé manuellement.

- **Stockage**

Après décortilage, les graines sont stockées à l'abri de la lumière et de l'humidité à 4°C, pour éviter toute oxydation ou dégradation des lipides.

- **Broyage**

Cette opération est réalisée juste avant l'extraction par un moulin à couteaux métalliques. On obtient ainsi une farine fine.

I.2. Procédés d'extraction

Extraction par solvant (Soxhlet)

a. Principe

Le principe consiste à effectuer une extraction par un solvant organique à l'aide de dispositif Soxhlet d'une capacité de 250 ml. La farine est épuisée en matière grasse par le passage des solvants. On estime qu'une extraction est totale au bout de 6 heures.

Le solvant utilisé est: l'Hexane

Une fois l'extraction terminée les solvants sont éliminés à l'aide d'un Rota vapor.

Cette extraction repose sur le principe suivant : les composés apolaires comme les corps gras sont insolubles dans les composés polaires comme l'eau, mais solubles dans les solvants apolaires tels que l'hexane. Le point d'évaporation de l'hexane étant inférieur à celui des matières grasses à extraire, il est donc très facile de les séparer par chauffage.

b. Mode opératoire

- Peser 10 g de farine.
- Introduire l'échantillon dans une cartouche en cellulose qui est perméable au solvant et la couvrir avec du coton.
- Mettre la cartouche dans l'appareil extracteur de "Soxhlet". Ce dernier est muni d'un réfrigérant par le haut, d'un ballon et d'un chauffe ballon par le bas.
- Verser la quantité nécessaire de solvant (150 ml d'hexane).
- Conduire le chauffage dans des conditions telles que le débit du reflux soit au moins de 3 gouttes à la seconde.
- Le solvant va s'évaporer puis réfrigéré, et le liquide tombe sur la substance à épuiser d'une façon à ce que la cartouche soit immergée. Lorsque la partie intermédiaire est suffisamment remplie de solvant, le siphon s'amorce et le solvant contenant la substance à extraire retourne dans le ballon chargé en lipides.
- Après la durée nécessaire (pendant 6 heures), on récupère la cartouche, d'une part, et le solvant et l'extrait, d'autre part.
- La solution obtenue est passée dans le Rota Vapor pour chasser par distillation la majeure partie du solvant, ce qui permet de récupérer les lipides seuls (la température d'ébullition des lipides est plus élevée que celle de l'hexane qui s'évapore le premier).
- Eliminer les dernières traces du solvant en chauffant le ballon pendant 20 mn à 103°C.
- Peser le ballon.



Figure N°10 : l'extracteur Soxhlet (148series 6/6).

c. Expression des résultats

La teneur en matière grasse totale exprimée en pourcentage de masse de produit, est donnée par la formule suivante :

$$MG = \frac{M_2 - M_1}{M_0 (100 - H/100)} \times 100$$

M_0 : masse en gramme de la prise d'essai.

M_1 : masse en gramme du ballon.

M_2 : masse en gramme du ballon et du résidu.

H : teneur en eau du produit exprimée en pourcentage en masse du produit.

II. Composition biochimique de la graine

II.1. Teneur en eau et en matières volatiles (AFNOR T 03 903 AVRIL 1966).

La teneur en eau et en matières volatiles des graines oléagineuses est la perte de masse qu'elles subissent lorsqu'elles sont soumises aux conditions expérimentales bien définies (Wolf, 1968).

a. Principe

Le principe est basé sur la dessiccation du produit à une température voisine de 103 °C, dans une étuve isotherme et à la pression atmosphérique jusqu'à une masse pratiquement constante.

b. Mode opératoire

Peser 5 g de farine dans une capsule et étuver à température 103°C pendant 3h, puis retirer la capsule, laisser refroidir dans le dessiccateur puis peser, remettre dans l'étuve pendant 1h et refaire la pesée jusqu'à poids constant.

La teneur en eau et en matières volatiles, exprimée en pourcentage en masse.



Figure N° 11: L'étuve.

c. Expression des résultats

$$\% \text{ en Humidité et en Matières volatiles} = \frac{(M_1 - M_2)}{(M_1 - M_0)} \times 100$$

Où :

M_0 = la masse, en grammes, de la capsule vide.

M_1 = la masse, en grammes, de la capsule et la prise d'essai avant dessiccation.

M_2 = la masse, en grammes, de la capsule et la prise d'essai après dessiccation.

II.2. Teneur en cendres (AFNOR V 03-922).

On entend par "cendres brutes" le résidu obtenu après incinération à $550^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ dans les conditions de la norme AFNOR V 03-922.

a. Principe

Incinération du produit à $550 \pm 15^{\circ}\text{C}$ dans un four à moufle à chauffage électrique jusqu'à masse pratiquement constante.



Figure N° 12: Four a moufle.

b. Expression des résultats

Le pourcentage en masse de cendres brutes est exprimé par la formule suivante :

$$\text{Teneur en cendre (\% MS)} = \frac{(M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 100$$

M_0 : masse en grammes de la capsule d'incinération.

M_1 : masse en gramme de la capsule d'incinération chargée de la prise d'essai.

M_2 : masse en gramme de la capsule d'incinération chargée des cendres.

II.3. La teneur en protéines brutes (AFNOR V 18-100).

a. Principe

La méthode utilisée est la méthode KJELDAHL consistant en :

- La minéralisation de la matière organique par l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur approprié.
- L'alcalinisation des produits de la réaction.
- La distillation et titrage de l'ammoniac libéré.



Figure N° 13 : La digestion.



Figure N° 14 : La distillation.



Figure N° 15 : Le titrage.

b. Expression des résultats

Le pourcentage en azote est donné par la formule suivante :

$$N \% = \frac{1,4 \times V \times N \times d}{1000 \times P}$$

V: volume en ml de la solution d'acide sulfurique utilisé lors du titrage.

N: la normalité de la solution d'acide sulfurique utilisée lors du titrage.

d : dilution du minéralisât.

La teneur en protéine exprimée en pourcentage est obtenue en multipliant la teneur en azote par un coefficient de **6,25**.

II.4.Teneur en fibres

Le contenu en fibres a été déterminé selon la méthode ISO 5983.

2,5 grammes de farine ont été pesés et libérés de leur matière grasse par extraction avec 15 ml d'hexane. La portion testée a été bouillie avec une solution d'acide sulfurique (0,255mole /litre), suivie d'une séparation et d'un lavage du résidu insoluble.

Le résidu ainsi obtenu, est bouilli avec de l'hydroxyde de sodium (0,313 mole /litre), suivi d'une séparation, lavage et séchage. Le résidu sec est pesé et incinéré dans un four à moufle à 600°C et la perte de masse est déterminée.



Figure N° 16 : Extracteur des fibres.

III. Paramètres physico-chimiques

III.1. Paramètres physiques

III.1.1. La densité (AFNOR T 60 214)

On appelle densité (ou poids spécifique, masse volumique) le rapport du poids d'un certain volume du corps gras à la température T, au poids d'un même volume d'eau à une température de 4°C pour notre échantillon.

La masse volumique renseigne sur le groupe auquel appartient une huile.

Il est à noter que la densité doit être toujours inférieure à 1; elle est en fonction non seulement de l'insaturation mais aussi de l'oxydation ou de polymérisation (densité augmente avec l'accroissement de celles-ci).

a. Principe

Le principe est basé sur la mesure de la masse, à température ambiante, d'un volume de corps gras contenu dans le pycnomètre préalablement étalonné à la même température. Elle est exprimée en gramme par ml ou en kilogramme par litre.



Figure N° 17 : Pycnomètre rempli d'huile.

b. Expression des résultats

La densité est donnée par la formule suivante (Wolf, 1968).

$$D = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1}$$

P₁: poids en gramme du pycnomètre vide.

P₂: poids en gramme du pycnomètre rempli d'eau distillée.

P₃: poids en gramme du pycnomètre rempli d'huile.

III.1.2. Indice de Réfraction (AFNOR T 60 212).

C'est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, à une longueur d'onde définie, à la vitesse de propagation dans la substance.

La longueur d'onde choisie est celle de la moyenne des raies D du sodium.

a. Principe

Les mesures sont effectuées au réfractomètre d'ABBE, à une température de 20°C, la méthode suivie est celle décrite dans la norme AFNOR T 60-212. (AFNOR, 1984).

b. Mode opératoire

- Laver les prismes du réfractomètre à l'éther de pétrole.
- Les essuyer avec un chiffon propre très doux.
- Verser alors entre les prismes 2 à 3 gouttes d'huile.
- Déplacer alors la lunette de visée pour que la ligne de séparation de la plage claire et de la plage sombre se situe à la croisée des fils du réticule.
- Lire l'indice de réfraction de l'huile à T°C=20°C.



Figure N° 18 : Réfractomètre.

III.2.Paramètres chimiques

III.2.1.Indice d'acide (AFNOR T60 204).

L'indice d'acide est défini comme étant le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 gramme d'huile. La détermination de l'acidité de l'huile extraite est une mesure qui a souvent une très grande importance commerciale. Elle se fait sur l'huile séchée et pesée.

a. Principe

On dissout une prise d'essai dans l'éthanol, portée au voisinage de l'ébullition et préalablement neutralisée par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium à (0,1N) en présence de phénolphtaléine, on titre les acides gras libres à l'aide de la même solution éthanolique.

b. Mode opératoire

Dans une fiole conique de 250 ml, peser 2g d'huile. Dissoudre la prise d'essai dans 100 ml environ du mélange à parts égales d'éthanol et de diéther préalablement neutralisé.

Titre en agitant, avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0.1 N jusqu'à coloration rose de la phénophtaléine persistant pendant au moins 10 secondes (Wolf,1969. AFNOR ,1981).

c. Expression des résultats

L'indice d'acide est donné par la relation :

$$I_A = (V \times 56.1 \times N) / P$$

V : désigne le volume de potasse employé.

N : la normalité de la solution.

P : la masse de la prise d'essai.

III.2.2. Indice de peroxyde (AFNOR T60 220)

L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras.

a. Principe

- On traite les corps gras en solution dans l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium.
- On titre par la suite l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium (0,01N).

b. Mode opératoire

- Dans une fiole, peser 2 grammes d'échantillon. Ajouter 10 millilitres de chloroforme. Dissoudre rapidement la prise d'essai en agitant.
- Ajouter 15 millilitres d'acide acétique puis 1 millilitre de solution de potassium.

- Remettre le bouchon rapidement, agiter pendant une minute et laisser reposer pendant exactement 5 minutes à l'abri de la lumière et à une température de 15 à 25 °C.
- Ajouter environ 75 millilitres d'eau distillée. Titrer l'iode libéré avec une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N en agitant vigoureusement et en employant une solution d'empois d'amidon comme indicateur.
- Effectuer simultanément un essai à blanc.

c. Expression des résultats

L'indice de peroxyde (Ip), exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme, est fourni par la formule :

$$I_p = (V \times T \times 1000) / M$$

Où :

V : nombre de millilitres de solution de thiosulfate de sodium normalisée utilisée pour l'essai.

T : facteur de normalité de la solution de thiosulfate utilisé.

M : masse (en grammes) de la prise d'essai.

III.2.3. Indice de saponification (AFNOR T60 206)

L'indice de saponification est la quantité de potasse exprimée en milligrammes nécessaires pour saponifier 1 gramme d'huile.

a. Principe

La prise d'essai est soumise à une ébullition à reflux avec une solution d'hydroxyde de potassium puis titrée par l'acide chlorhydrique (HCL) en présence d'un indicateur coloré (phénolphtaléine).

b. Mode opératoire

Peser au milligramme dans un Erlenmeyer à fond plat, 2g d'huile. Ajouter 25ml, exactement mesurés, de potasse alcoolique (0.5N), et porter à ébullition sous un réfrigérant à reflux. Il est conseillé d'ajouter dans l'Erlenmeyer un régulateur d'ébullition (pierre ponce, billes de verre..) .Maintenir l'ébullition pendant une heure en agitant de temps en temps. Titrer l'excès d'alcali dans la solution savonneuse chaude avec de l'acide chlorhydrique (0.5N) en présence de phénolphtaléine.

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions pour titrer la liqueur alcoolique de potasse. (Wolf ,1969., AFNOR ,1981).

c. Expression des résultats

L'indice de saponification est donné par la formule suivante :

$$I_s = ((C_1 - C_2) \times N \times 56,1) / M$$

M : la masse en gramme de la prise d'essai.

N : Normalité de l'acide chlorhydrique.

C₁ : le nombre de millilitres d'acide chlorhydrique utilisé dans l'essai à blanc.

C₂ : le nombre de millilitres d'acide chlorhydrique utilisé dans l'essai avec l'huile.

III.2.4.Indice d'iode (AFNOR T60 203).

L'indice diode est le nombre de grammes d'iode fixés par 100 grammes d'huile.

a. Principe

On additionne au corps gras en solution dans le chloroforme, un excès d'halogénure d'iode ou réactif de Wijs. On détermine l'excès d'iode par addition d'iodure de potassium et d'eau, on titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de Sodium (0,1N).

b. Mode opératoire

- Introduire la prise d'essai (0.13g d'huile) dans une fiole de 500 millilitres.
- Ajouter 20 millilitres de solvant pour dissoudre l'huile. Ajouter exactement 25 millilitres du réactif de Wijs, boucher, agiter le contenu et placer la fiole dans un endroit sombre pendant une heure.
- Préparer un essai à blanc avec le solvant et le réactif mais sans la prise d'essai.

- Une fois ce laps de temps écoulé, ajouter 20 millilitres de la solution d'iodure de potassium et 150 millilitres d'eau dans chaque fiole.
- Titrer avec la solution thiosulfate de sodium 0.1N en présence d'empois d'amidon jusqu'à ce que la couleur jaune due à l'iode ait pratiquement disparu.
- Ajouter quelques gouttes de la solution d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'au moment où la couleur bleue disparaît après avoir agité vigoureusement le contenu (Wolf, 1969., AFNOR ,1981).

c. Expression des résultats

L'indice d'iode est donné comme suit :

$$I_i = (12,96C (V_1 - V_2)) / M$$

Où :

C : concentration, en moles par litre, de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

V₁ : volume, en millilitres, de la solution Na₂S₂O₃ utilisé pour l'essai à blanc.

V₂ : volume, en millilitres, de la solution Na₂S₂O₃ utilisé pour la détermination.

M : masse, en gramme, de la prise d'essai.

IV. Analyse de la composition chimique de l'huile

IV.1.Extraction des phosphatides

Les phosphatides forment des mélanges complexes de plusieurs classes de composés où entrent les acides gras, le glycérol, l'acide phosphorique et, dans certains cas, des bases alcooliques azotées ou des acides aminés.

Leur faible solubilité dans l'acétone permet de les précipiter de manière simple et de les doser par gravimétrie. La méthode normalisée par IUPAC et AOCS (Wolf ,1969) est décrite ci-après.

a. Principe

Le dosage des phosphatides est basé sur leur insolubilisation dans un solvant tel que l'acétone. On traite la prise d'essai par l'acétone puis on filtre la solution obtenue, on lave le filtre et le résidu avec le même solvant. Le filtre est séché à l'étuve puis pesé après refroidissement.

b. Mode opératoire

Dissoudre 25g d'huile (l'extrait à l'hexane) dans 200 ml d'acétone, soit P cette masse. Laisser reposer pendant 2 heures à 4°C. Filtrer sur un filtre taré. Ce dernier est ensuite lavé avec de l'acétone jusqu'à ce que le solvant de lavage ne contient plus de corps gras. Sécher et filtrer à 100-105°C et peser après refroidissement au dessiccateur.



Figure N° 19 : Buchner.

c. Expression des résultats

Soit P_1 ce poids. La teneur en phosphatides est donnée par :

$$\% \text{ phosphatides} = (P_1/P) \times 100$$

IV.2. Extraction de l'insaponifiable (AFNOR T60 205)

Dans ce travail, l'extraction de l'insaponifiable a été conduite de la manière suivante :

- Dans un ballon à col rodé de 250 ml, peser 5 g de l'échantillon (l'extrait à l'hexane) (soit **M** cette masse).
- Ajouter 50 ml d'une solution de potasse alcoolique de concentration minimum 3% dans l'alcool éthylique et quelques graines de pierre ponce. Munir le ballon d'un réfrigérant ascendant. Porter à légère ébullition pendant 1 heure.
- Retirer le ballon du bain marie. Transvaser le contenu dans une ampoule à décanter.

- Faire un premier rinçage du ballon avec au maximum 100 ml d'eau qui seront versées ensuite dans l'ampoule, puis un second rinçage avec 100 ml d'oxyde d'éthyle qui seront également versées dans l'ampoule. Boucher l'ampoule et secouer vigoureusement. Laisser décanter jusqu'à séparation des deux couches.
- Soutirer la couche hydro alcoolique par le robinet, dans le ballon de saponification.
- Verser la couche étherée par le haut de l'ampoule dans la deuxième ampoule à décantation contenant 40 ml d'eau. Extraire à nouveau la solution hydro alcoolique de savon dans la première ampoule, deux fois encore par 100 ml d'oxyde d'éthyle de la même manière. Réunir les trois fractions étherées dans la deuxième ampoule.
- Faire tourner l'ampoule contenant la solution étherée et les 40 ml d'eau, sur elle-même sans secousse violente ; laisser décanter et soutirer l'eau de lavage.
- Laver la solution étherée 2 fois avec 40 ml d'eau en secouant vigoureusement, puis laver successivement en secouant vigoureusement avec alternativement 40ml de solution aqueuse de potasse (à 3 %), 40ml de solution aqueuse de potasse, 40ml d'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus en rose par addition de cinq gouttes de phénolphaléine.
- Transvaser la solution étherée dans un ballon taré, évaporer complètement le solvant en chauffant au bain marie. Ajouter 6 ml d'acétone et les évaporer en s'aidant d'un léger courant d'air. Tenir le ballon obliquement presque entièrement immergé, et le faire tourner dans un bain-marie d'eau bouillante.
- Terminer le séchage à 150°C dans l'étuve et peser. Continuer le séchage jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées consécutives soit inférieure à 2 mg. Soit **m** la masse trouvée. La teneur en insaponifiable est donnée par :

$$\% \text{ insaponifiable} = (m/M).100$$

IV.3. Détermination du profil en acides gras

L'analyse de la détermination du profil en acide gras a été faite dans le laboratoire de recherche de la technologie alimentaire à l'université de l'INA.

IV.3.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras de l'huile de graines de conifères

L'analyse par introduction directe des acides gras dans la colonne est possible, mais, généralement, ces substances ont des points de fusion assez élevés, alors que leurs esters méthyliques sont bien plus volatils. Il est donc préférable de procéder à une méthylation préalable, ce qui permettra de travailler à une température plus basse et d'utiliser des phases polaires qui ne supporteraient pas une température trop élevée (Tranchant ,1995).

a. Préparation des esters méthyliques

Les acides gras sont transformés préalablement en esters méthyliques. La matière grasse à analyser est chauffée à reflux dans l'alcool méthylique en présence de méthylate de sodium. Les esters méthyliques obtenus sont extraits à l'éther éthylique.

- Dans le ballon de 100 ml, introduire 5 g de matière grasse (l'extrait à l'hexane) préalablement déshydratée au sulfate de sodium et filtrée. Ajouter 50 ml de méthanol, adapter le réfrigérant et faire bouillir à reflux durant quelques minutes.
- Interrompre le réchauffement, détacher le réfrigérant et ajouter rapidement 1ml de solution de méthylate de sodium ; remettre le réfrigérant et faire bouillir à reflux durant 10 min au moins (sous agitation magnétique). La méthylation est considérée comme complète quand toute la matière grasse sera passée dans la solution et que le mélange de réaction soit parfaitement limpide à température ambiante. Interrompre alors le chauffage et l'agitation. Verser par le réfrigérant 30 ml d'eau.
- Refroidir et verser le mélange de réaction dans une ampoule à décanter de 250 ml.
- Rincer le ballon plusieurs fois avec 20 ml d'eau puis 20 ml de chloroforme et les verser dans l'ampoule à décanter.
- Agiter et attendre la séparation des strates : la phase aqueuse est transférée dans une deuxième ampoule à décanter et à nouveau extraire avec 20 ml de chloroforme.
- Recueillir la phase organique dans la seconde ampoule, lavé deux fois avec 10 ml d'eau, puis sécher ensuite sur sulfate de sodium.
- Filtrer sur coton et évaporer la presque totalité du solvant au bain-marie.

b. Chromatographie des esters méthyliques

L'analyse des esters méthyliques est réalisée à l'aide du chromatographe Chrompack CP 9002 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Conditions opératoires

- Colonne capillaire Cp sil 88-DB 23 de longueur 30 m, diamètre intérieur 0,32 mm, et une épaisseur du film de 0,25 μm .
- Gaz vecteur: Azote(N₂).
- Injecteur SPLIT 1/100.
- Température de l'injection 250°C.
- Température du détecteur 250°C.
- Température du four 200°C.
- La surface des pics est donnée par un intégrateur dont la vitesse du papier est de 0,5cm/mn.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Composition biochimique de la graine de *Pinus pinaster*

Tableau 7: Composition biochimique de la graine de *pinus pinaster*.

Composition biochimique de la graine	Teneur en % de matière sèche
Humidité	5,8
Cendre	7,3
protéine	28
Matière grasse	34,73
Fibre	4,1
Sucres totaux	20.07

Les graines oléagineuses conventionnelles présentent généralement des teneurs en eau variant entre 3 à 9 % selon l'espèce et la variété. La teneur en eau des graines de *Pinus pinaster* est de 5.8 %. Cette valeur relativement faible permet d'abaisser l'activité de l'eau qui est responsable des réactions d'altération et d'assurer un bon stockage des graines.

Des études ont montré que lorsqu'on diminue la teneur en eau on obtient un meilleur rendement en huile (**Ben Aldjia et al, 2005**).

Le pourcentage élevé en matière grasse trouvé dans les graines de *Pinus pinaster* fait de cette dernière un important potentiel dans les industries des huiles. Ce pourcentage excède celui de certaines graines oléagineuses conventionnelles tel que le soja (17- 21 %).

Les graines de *Pinus koraiensis*, compte parmi les plus riches en huile (environ 65% en poids) du genre *Pinus*, ces dernières sont récoltées en Chine à l'échelle de la tonne et exportées dans le monde entier déjà décortiquées, et ce à des fins essentiellement alimentaires (pignons). L'huile de ces graines est produite dans certains pays (France, Japon), au moins à la demande.

Malheureusement, les graines de conifères sont rarement récoltées en grandes quantités, si ce n'est pour la reforestation ou la plantation d'arbres d'ornement.

Les forêts de *Pinus pinaster* sont activement exploitées pour leur bois. À des fins de reboisement, les graines de *Pinus pinaster* sont récoltées lors de l'abattage des arbres, là aussi à l'échelle de la tonne. D'autres espèces de conifères seraient aussi potentiellement exploitables et plus particulièrement *Pinus cembra* var. *sibirica* (pin de Sibérie) qui recouvre d'immenses étendues en Sibérie, et où il représente l'espèce ligneuse principale de

la taïga. Les graines de ce pin, sont très riches en huile (57% en poids de la graine décortiquée).

Les résultats obtenus concernant le taux de matière grasse sont en concordance avec ceux donnés dans la littérature (Wolff et al, 1997).

L'analyse de la composition biochimique de la graine de *Pinus pinaster* a révélé une teneur relativement importante en protéines de l'ordre de 28 %, tandis que le contenu en fibres et en cendres est de 4.1 et 7.30 % respectivement. De toutes les variétés *Pinus*, la plus grande teneur en protéines rapportée est celle de *Pinus pinea* (34%) (Nasri et al, 2005).

Beaucoup d'études ont rapporté la richesse des graines de conifères (pinacé) en acides aminés essentiels et notamment en acide glutamique (Wang et al, 2011) .La teneur en sucres totaux est de l'ordre de 20.07 %.

II. Propriétés physico-chimiques de l'huile de *Pinus pinaster*.

Les résultats obtenus des analyses physico-chimiques sont représentés dans le **tableau 8**.

Tableau 8: Paramètres physico-chimiques de l'huile de *Pinus pinaster*

Paramètres physico- chimiques	Soxhlet / Hexane
	Valeurs
Densité à 20 ° C	0,9254
Indice de réfraction à 20 ° C	1,4775
Indice d'acide (mg/g d'huile)	2,10
Indice d'iode (g/100 g 'huile)	119.4
Indice de saponification (mg de KOH /g d'huile)	191,02
Indice de peroxyde méq d'O ₂ /kg d'huile	5,18

II.1. Propriétés physiques

II.1.1. La densité

C'est l'un des critères de pureté qui indique la présence de corps étrangers. La masse volumique renseigne sur le groupe auquel appartient une huile.

La valeur de densité trouvée dans cette étude est de l'ordre de 0,9254, valeur comparable à l'huile de soja (0.919-0.925) et proche de celle de l'huile d'olive dont la norme donnée par le codex alimentarius est de 0.910-0.916

II.1.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction nous renseigne sur la pureté et le groupe de l'huile.

Notre huile est classée comme demi-siccative avec un indice de réfraction de l'ordre de entre 1,4775 à 20°C. Cette valeur est comparable à celle de l'huile d'argan qui est de l'ordre de 1,478.

II.2. Propriétés chimiques

II.2.1. Indice d'acide

L'indice d'acide définit la qualité de l'huile. Il caractérise la pureté et la stabilité des huiles à la température ambiante.

Les huiles de *Pinus pinaster* présentent un faible indice d'acide (2,1mg/g) qui est inférieur à ceux de la plupart des huiles usuelles tels que le soja (max.3mg/g) et comparable à huile d'olive qui varie de 2 à 16 mg/g d'huile. La faible valeur d'indice d'acide confère une bonne stabilité à l'huile de *Pinus pinaster*.

II.2.2. Indice d'iode

L'indice d'iode met en évidence le degré d'insaturation de l'huile. La valeur de densité trouvée dans cette étude est de l'ordre de 119,4 (g/100 g 'huile), valeur comparable à celle de l'huile de maïs (110-128) (g/100 g 'huile).

Cependant, la valeur trouvée est beaucoup plus élevée comparée à celle de l'huile d'olive qui varie entre 75 et 94 g/100 g d'huile ; cela indique que l'huile de *Pinus pinaster* est beaucoup plus insaturée que l'huile d'olive.

II.2.3. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est lié aux conditions de conservation et aux modes d'extraction. C'est un critère très utile et d'une sensibilité satisfaisante pour apprécier les premières étapes d'une détérioration oxydative.

La valeur de l'indice de peroxyde trouvée dans cette étude est de l'ordre de 5.17 méq O₂/Kg d'huile. Valeur relativement moyenne vue que l'extraction par solvant a été menée à chaud (éventuelle réaction de thermo oxydation avec formation de peroxydes)

La valeur d'indice de peroxyde trouvée est inférieure à 10 méq O₂ / Kg ; ce qui caractérise la plupart des huiles conventionnelles (**Codex Alimentarius ,1992**).

II.2.4. Indice de saponification

L'indice de saponification est en relation avec la longueur des acides gras constituants de l'huile.

La valeur de l'indice de peroxyde trouvée dans cette étude est de l'ordre de 191,02 (mg de KOH /g d'huile).L'indice de saponification de l'huile de *Pinus pinaster* est proche de celui de l'huile d'olive qui varie entre 184 à 196 mg de KOH/g d'huile.

III. Analyse de la composition chimique de l'huile de *Pinus pinaster*

Les teneurs en phosphatides et composés insaponifiables sont données dans le tableau.

III.1.La teneur en phosphatides

La teneur en phosphatides est de l'ordre de 2,1 %, valeur relativement élevée comparée à d'autres huiles. Parmi les huiles les plus riches, on trouve l'huile de soja avec une teneur de 3 %.

Une teneur élevée en phosphatides n'est pas souhaitable dans une huile, car la présence des phospholipides confère à l'huile un goût désagréable. En plus, les phosphatides sont souvent liés à des métaux catalyseurs d'oxydation.

III.2. La teneur en insaponifiables

Les teneurs en composés insaponifiables de l'huile de graines de *Pinus pinaster*, en comparaison à d'autres huiles, sont données dans le **tableau 9**.

Nos résultats restent dans les normes car la teneur en insaponifiable des corps gras naturels est généralement faible et elle est généralement comprise entre 0.3 et 1.5% (Karleskind, 1992).

Tableau 9 : Les teneurs en composés mineurs de l'huile de graines de *Pinus pinaster* comparées à d'autres huiles alimentaires conventionnelles.

Auteurs	Teneur (%) insaponifiable	Teneur(%) phosphatides
<i>Pinus pinaster</i> Résultats obtenus	1.4	2,1
Olive(Aberkan ,1992)	1.5	Faible
Sesame (Tir, 2005)	1.69	0.92
Soja	-	3
Arachide (Chahdane,1998)	0.7	2.5

III.3. Le profil en acides gras

La composition en acides gras de notre huile déterminée par (C.P.G) est donnée dans le **tableau 10**.

Tableau 10 : composition en acides gras de l'huile de graines de *Pinus pinaster* exprimée en % des acides gras totaux

Acides gras	Dénomination	% Acides gras totaux
C16:0	Acide Palmitique	4.63 %
C16:1 ω 7	Acide Palmitoléique	Traces
C18:0	Acide Stéarique	3.64 %
C18:1 ω 9	Acide Oléique	24.46 %
C18:2 ω 6	Acide Linoléique	59.71 %

C18:3 ω3	Acide Linoléique	1.10 %
C20:0	Acide Arachidique	0.49 %
C20 :1	Acide Gadoléique	0.86 %
∑ Acides gras saturés AGS	8,76	
∑ Acides gras insaturés AGI	86,13	
∑ Acides gras mono insaturés AGMI	25,32	
Acides gras polyinsaturés AGPI	60,81	
AGI / AGS	9,83	

ES FRS METHYLIQUES DE L'HUILE DE CONIFERE

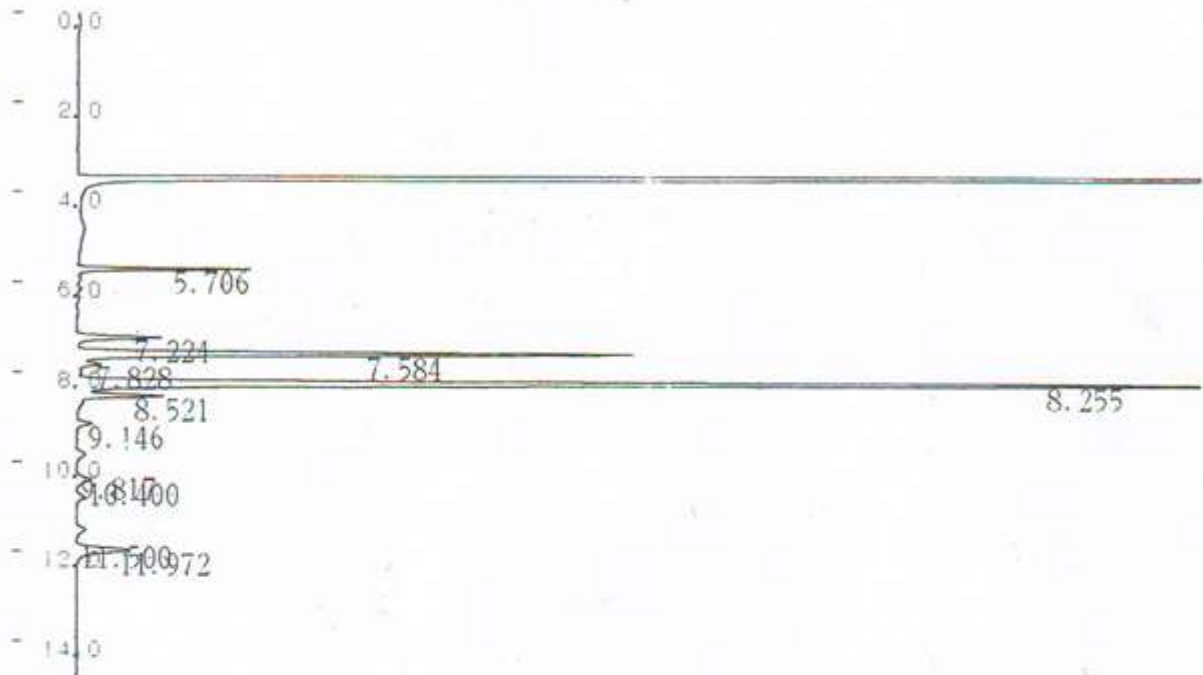
C-13A CHROMATOPAC

CH=1

DATA=1:@CHRM1.C00

ATTEN= 2

SPEED= 5.0



C-13A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=3

DATA=1:@CHRM1.C00

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	5.706	2164	638		2	4.6397	C16:0
	2	7.224	1700	311		4	3.6457	C18:0
	3	7.584	11410	2076	V	5	24.4678	C18:1
	4	7.828	559	92	V	5	1.1988	C18:1
	5	8.255	27848	5144	V	6	59.7194	C18:2
	6	8.521	1806	324	V	6	3.8719	C18:2
	7	9.146	513	57	V	7	1.1006	C18:3
	8	9.817	229	28		8	0.4907	C20:0
	9	10.4	404	50	V	9	0.8655	C20:1
	10	11.5	239	29				
	11	11.972	1655	192				
TOTAL			48524	8941			100	

Résultats d'analyse de profil d'acide gras

Le somme totale en acides gras saturés : acide palmitique (C16:0), acide stéarique (C18:0), acide arachidonique (C20:0) est de 8.76 %.

Outre le rôle énergétique des acides gras saturés dans la cellule animale, les acides gras saturés sont difficilement digestibles et constituent un facteur de risque pour la santé, car ils sont des agents des maladies cardio-vasculaires.

L'huile de pin maritime est une très bonne source d'AGI (acides gras insaturés) avec une teneur de l'ordre de 86.13 % dont l'acide linoléique (C18:2) ω6 est l'acide gras insaturé prédominant avec une teneur de l'ordre de 59,71%. Ce dernier résultat permet de classer l'huile de pin maritime dans la catégorie des huiles linoléiques riche ω6 au même titre que les huiles conventionnelles suivantes : huile de soja, tournesol, carthame, coton, pépin de raisin, avec des valeurs respectives de l'ordre de : 48-59 % , 48-74 % , 67-83 % , 48,7-58,2 % , 48-78 % (**Codex Alimentarius,1992**).

Les acides gras oméga-6 sont dits essentiels car ils sont nécessaires pour l'organisme, qui ne peut pas les synthétiser. Des doses excessives sont cependant à éviter, l'important étant le rapport oméga 3 sur oméga 6, celui de 1 à 5 étant conseillé. Le principal effet des AGPI n-6 sur les lipides sanguins est de baisser le taux de cholestérol, et particulièrement le cholestérol LDL

Les oméga-6 sont aussi des précurseurs d'éicosanoïdes. Ces molécules ont un rôle dans l'inflammation, et sur l'agrégation plaquettaire. Les apports nécessaires recommandés en oméga-3 et 6 sont de 2 grammes/ jour.

Les AGMI (acides gras mono insaturés) trouvée dans notre huile (25,32 %) sont représentés essentiellement par l'acide oléique (24,46%).

L'acide oléique présente des propriétés thérapeutiques dans la prévention des maladies cardiovasculaires en entraînant une baisse du cholestérol LDL exerçant ainsi un effet presque identique aux acides gras poly insaturés, effet protecteur sur la mortalité coronarienne bien que ces derniers sont plus sensibles à la peroxydation lipidique et sujet à des attaques par les radicaux libres et l'oxygène singulet induisant ainsi une altération de l'endothélium des vaisseaux, une augmentation de l'agrégabilité plaquettaire et la formation de LDL modifiées, cytotoxiques et athérogènes.

Cependant, malgré l'action rapide et efficace des acides gras polyinsaturés, ces derniers peuvent faire l'objet de la formation de radicaux libres et réagir avec l'oxygène pour donner lieu à des radicaux libres peroxydés. Ce processus radicalaire peut provoquer,

au niveau vasculaire, une altération de l'endothélium des vaisseaux, une augmentation de l'agrégabilité plaquettaire et la formation de LDL modifiées, cytotoxiques et athérogènes.

Le pourcentage élevé en acide linoléique dans l'huile de pin maritime la rend moins pratique en termes d'opérations culinaires telles que les fritures à cause de son oxydation rapides et la formation de composés cycliques cytotoxiques

L'huile de graines de *Pinus pinaster* est riche en acides gras insaturés dits non usuels en l'occurrence les acides delta5-oléfiniques et contient à la fois de l'acide pinolénique (5,9, 12-18 :3) et de l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) (environ 7 à 8% de chaque par rapport aux acides gras totaux), et pratiquement pas d'acide alpha-linolénique. Parmi la trentaine d'espèces de *Pinus* analysées à ce jour, les graines de *Pinus pinaster* sont les plus riches en acide sciadonique. Malheureusement dans notre cas ces acides gras non usuels n'ont pas pu être détectés lors de l'analyse du profil en acides gras par CPG (chromatographie en phase gazeuses) par manque de standards ainsi que la non disponibilité d'un détecteur puissant tel que le détecteur à spectroscopie de masse MS voire MS/MS ou bien l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (C 13).

L'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) est intéressant concentrant les études biochimiques et physiologiques à cause de sa ressemblance avec l'acide arachidonique (Wolff et Bayard, 1996) (Wolff, 1996)

L'acide pinolénique (5,9, 12-18 :3) et l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) présents dans l'huile de graines de *Pinus pinaster* (environ 7 % de chaque) peuvent profondément altérer favorablement les paramètres lipidiques et lipoprotéiques sériques.

Dans une étude où des rats ont été soumis à un régime alimentaire à base d'une huile contenant (5 % / P) l'acide pinolénique (5,9, 12-18 :3) et sciadonique (5, 11,14-20 :3) pendant 4 semaines on a constaté une baisse de 30 % la teneur en TAG , 30 % VLDL TAG , 21 % VLDL phospholipides , et de 18 % APO A-II , comparé à un régime alimentaire donné à des rats où les acides pinolénique et sciadonique étaient remplacés quantitativement par de l'acide oléique. Dans la même étude les auteurs ont suggéré que l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) peut avoir un effet bien supérieur que l'acide pinolénique (5,9, 12-18 :3) sur les lipides sériques. (Wolff et al, 1995).

Dans une étude on a constaté que l'incorporation de l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) dans les cellules phospholipidiques réduirait les médiateurs pro inflammatoires dans

les macrophages murins à travers les voies de signalisations, NF – Kappa β et MAPK. En effet l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) peut se substituer à l'acide arachidonique et réduirait ainsi le taux de prostaglandines (PG E2) synthétisées dans les macrophages. (Chen et al , 2012).

Dans une autre étude de comparaison de l'effet des huiles de pin maritime et de poisson sur les lipoprotéines plasmatiques dans un modèle comprenant des souris déficientes en apolipoprotéines E , on a constaté que la supplémentation avec un régime contenant de l'huile de pin maritime contribuait à baisser les niveaux de cholestérol et de phospholipides de l'ordre de 52% chacun (Asset et al, 2000). Certains auteurs ont rapporté dans une étude que l'huile de pin maritimes diminuait le taux de triglycérides dans le sérum de l'ordre de 30% , 40 % pour les VLDL –triglycérides , et enfin 33% des VLDL – cholestérol chez des rats supplémentés avec de l'huile de pin maritime en remplacement de l'acide oléique avec des acides Δ 5- oléfiniques. Cette diminution est associée avec une faible baisse du niveau en apo C-III hépatique sans pour autant qu'il ait d'effet sur les apoA-I, apoE, apoA-II, RNA m. (Asset et al, 2002) (Asset et al, 2000).

L'huile de pin maritime peut diminuer le taux de cholestérol palmitique ainsi le que le taux d'apolipoprotéine B dans une étude sur l'effet de l'huile de pin de maritime sur les métabolisme des lipoprotéines et le développement de l'athérosclérose chez des souris supplémentées avec de l'huile de pin maritime et exprimant l'apolipoprotéine B humaine . (Assen et al, 2001).

L'huile de pin maritime peut augmenter les taux d'acides gras polyinsaturés n-6 et n-3 0 à longue chaîne dans le cerveau des fœtus de rats , constat rapporté dans une étude sur l'effet des acides gras polyinsaturés Δ 5 contenus dans l'huile de graines du pin maritime sur le profil en acides gras durant le développement cérébral chez les rats . (Pasquier et al, 2001).

D'autre parts plusieurs études ont démontré l'effet bénéfique de l'acide pinolénique (5,9, 12-18 :3) sur la santé, parmi lesquels on cite l'effet inhibiteur de cet acide sur les métastases cellulaires à travers la suppression de l'effet mortelle et invasive des cellules dans un model de cancer du sien humain (MDA -MB-231). Suppression associée d'autre part au changement dans la composition en acides gras polyinsaturés n-6 dans les cellules par l'acide pinolénique avec une diminution significative du pourcentage en acide arachidonique dans les phospholipides à raison de 12,6 -4,9 % .La baisse du niveau

d'acide arachidonique dans les cellules cancéreuses aurait comme effet la baisse de la synthèse des prostaglandines PGE₂ et par conséquent un effet sur la régulation de l'expression et l'induction de la voie de la cyclooxygénase (COX -2). (**Chen et al, 2011**).

Certains métabolites synthétisés chimiquement tel que l'acide Δ 7-éicosatriénoïque (Δ 7-ETrA; Δ 7,11, 14–20:3) qui est un métabolite résultant de l'élongation de l'acide pinoléique (5,9, 12-18 :3) peuvent supprimer la production de prostaglandine PGE₂ dans les macrophages à travers un mécanisme de compétition de la cyclooxygénase COX-2 par inhibition du LPS (lipopolysaccharide) (**Hung et al ,2014**).

*CONCLUSION GÉNÉRALE
ET PERSPECTIVES*

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail constitue une contribution à une meilleure connaissance de l'huile de graines de *Pinus pinaster* afin de promouvoir sa mise en valeur.

L'analyse biochimique de la graine a donné les résultats suivants : une teneur en humidité de **5,8 %**, **7,3 %** de cendres, **28 %** de protéines, **34,73 %** de matières grasses, **4,1 %** de fibres, **20.07 %** en sucres totaux. Ces teneurs sont conformes à celles signalées dans la bibliographie comparés à d'autres espèces de conifères.

La teneur relativement faible en humidité permet d'abaisser l'activité de l'eau et d'assurer un bon stockage des graines.

Le pourcentage élevé en matière grasse trouvé dans les graines de *Pinus pinaster* fait de cette dernière un important potentiel dans les industries des huiles. Ce pourcentage excède celui de certaines graines oléagineuses conventionnelles tel que le tournesol.

La richesse de la graine en protéines fait de cette dernière une très bonne source en protéines qui peut être ajoutée comme complément alimentaire.

Le rendement d'extraction de l'huile par la méthode (Soxhlet) en utilisant l'hexane comme solvant est de l'ordre de 34,71 %. En effet, le rendement d'extraction d'une l'huile varie selon la méthode et le solvant utilisé. La valeur obtenue est conforme à celles citées dans la littérature.

Les valeurs obtenues pour les différents indices physico-chimiques sont conformes à celles citées dans la littérature caractérisant les huiles végétales. Ces valeurs ont permis de classer l'huile de pin maritime parmi les huiles demi- siccatives avec un indice de réfraction de l'ordre 1,4775. La densité de notre huile est de l'ordre de 0,9254.

L'huile de pin maritime présente des teneurs faibles en indice d'acide (2,1 mg/g de l'huile) et un indice de peroxyde (5,18 méq O₂/Kg de l'huile) ; ce qui lui permet de mieux résister à l'oxydation. Les valeurs d'indice d'iode et de saponification trouvées sont respectivement 119,4 (g/100 g 'huile) et 191,02 (mg de KOH /g d'huile).

L'analyse du profil en acides gras par CPG/FID met en évidence la richesse de l'huile en acides gras insaturés (86,13%) dont l'acide linoléique est prédominant avec une teneur moyenne de 59,71% suivi de l'acide oléique avec une valeur de l'ordre de 24,46 %.. En revanche, le contenu en acides gras saturés est faible de l'ordre de 8,76 %, représenté

principalement par l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0). D'autre part, les acides gras polyinsaturés W3 (acide linoléique) est présent en une très petite quantité (1%).

L'acide oléique présent dans l'huile de pin maritime lui confère une certaine stabilité oxydative durant les applications culinaires de fritures ainsi qu'une d'action favorable exercé par les acides gras mono insaturés sur l'évacuation du cholestérol.

D'autres parts l'acide linoléique (oméga-6), acide gras essentiel pour l'organisme qui ne peut pas le synthétiser a comme principal effet de baisser le taux de cholestérol LDL ainsi que d'être le précurseur de molécules hautement actives (écosanoides) responsables des réactions de l' inflammation, et l'agrégation plaquettaire.

L'analyse du profil en acides gras par CPG/FID de l'huile n'a pas pu malheureusement détecter (par manque de standards ainsi que la non disponibilité d'un détecteur puissant) les acides delta5-oléfiniques notamment l'acide pinoléique (5,9, 12-18 :3) et l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) (environ 7 à 8% de chaque par rapport aux acides gras totaux) dont l'huile de *Pinus pinaster* est riche. Ces acides gras polyméthylènes insaturés dits non usuels et particulièrement les acides delta5-oléfiniques qui sont des composés caractéristiques et systématiques des huiles de graines gymnospermes et particulièrement des conifères présentent des propriétés physiologiques, biochimiques intéressantes et bénéfiques sur la santé notamment l'effet favorable qu'ils exercent sur le métabolisme lipidique.

Le dosage des composés mineurs a montré une valeur moyenne de l'ordre de 1,4 % en insaponifiable et une valeur élevée de l'ordre de 2,3 % en phosphatides.

Une teneur élevée en phosphatides n'est pas souhaitable dans une huile. Ces derniers phosphatides confèrent à l'huile un goût désagréable. Ils sont souvent liés à des métaux catalyseurs d'oxydation.

Afin que cette étude sur l'huile de graines de *Pinus pinatser* soit complétée et approfondie, des travaux complémentaires sont nécessaires tels que :

-Etude de la fraction insaponifiable de l'huile (tocophérols, stérols, hydrocarbure..) ainsi que la teneur en cires.

-Etude de la fraction phénolique de l'huile et comparaison avec l'huile d'olive.

- Etude de la stabilité de l'huile durant le stockage.

- Etude de la stabilité thermique et du changement de la qualité de l'huile durant les applications de fritures et comparaison avec d'autres huiles végétales.

-Etude sur la contribution dans la formulation de mélanges d'huiles alimentaires à base d'huile de *Pinus pinatser* dans le but d'améliorer la qualité nutritionnelle de ces huiles.

-Etudier et approfondir les connaissances de l'effet des acides delta5-oléfiniques sur le métabolisme des lipides à travers des tests *in vitro et in vivo*.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelhamid K.** (2012), Etude exploratoire des acides gras polyinsaturés des aiguilles de pin, thèses de master II, 25 juin 2012, Spécialité : *chimie bio-organique et thérapeutique*, Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, P37.
- Aberkane F.** Contribution à l'étude biochimique et organoleptique des huiles d'olive vierges Algériennes. Th...Ing, INA El-Harrach, Alger, 1992, p45
- Adrian j. et Jacquot R.** Valeur alimentaire de l'arachide et de ses dérivés. 1968. Maison neuve et la rose, Paris, p 274
- Agadir A. et Demdoum O.** Etude sur l'amélioration de la Stabilité des huiles et protection contre l'oxydation. Thèse. Ing. USTHB, 1990.
- Ammouche A.** Lipides- Nutrition (Conférences destinées aux étudiants 1^{ère} Post-graduation. 1999, pp 2-4.
- Apria.** Utilisation des déchets végétaux. Ass. Prom. Ind. Agr., Ed Paris. 1969, pp. 115-139.
- Asset G., Baugé E., Wolff R .L ., Fruchart J. C., Dallongeville J.** Effects of dietary maritime pine seed oil on lipoprotein metabolism and atherosclerosis development in mice expressing human apolipoprotein B. *European Journal of Nutrition*, 2001, Vol. 40, Number 6, pp. 268–274.
- Asset G., Baugé E., Wolff R .L ., Fruchart J. C., Dallongeville J.** Comparison of maritime pine oil and fish oil effects on plasma lipoproteins in apolipoprotein E-deficient mice. *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 2000, Volume 62, NO 5, pp. 307–310
- Assis Jacques R., dos Santos Freitas L., Flores Perez V., Dariva C., de Oliveira A.P., de Oliveira J.V., Bastos Caramao E.** The use of ultrasound in the extraction of *Ilex paraguariensis* leaves: A comparison with maceration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, Volume 14, Issue 1, pp. 6-12.
- Bab ezzouar, Alger, 2005, p 122.
- Ben Aldjia M., Bichari S.** Contribution à l'étude de quelques facteurs influençant l'extraction de l'huile d'argan (*Argania spinosa* : (L) skeels) par voie chimique et physiques. Th.ing, INA El-Harrach, Alger, 2005, p49.
- Benlacheheb R.** (2008), Score lipidique de certains plats traditionnels consommés à Constantine, thèses de magister, spécialité : science alimentation, Nutrition et santé, 08/03/2008, Université Mentouri de Constantine, P80.
- Bockisch, M.** 1993. *Fats and oils Handbook*. AOCS press. Illinois, États-Unis. 838 p.

- Bourre J.M., Dumont O., Durand G.** Effet-dose de l'acide oléique alimentaire. Cet acide est-il conditionnellement essentiel Oléagineux, Corps Gras, Lipides. 2000, Volume 7, Numéro 6, pp .524-30.
- Brice C.** (2009), Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu CO₂ supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées, thèses de doctorat, 26 novembre 2009, Spécialité Génie des Procédés, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, P297.
- Causret J.** Chauffage des corps gras et risque de toxicité. Cah .Nut et diét, 1982, vol XVII, n° 1, pp. 19-33
- Chahdane F., Kartout A.** 1998. Etude des caractéristiques physico-chimiques des deux types d'huile d'arachide, importée et locale. Th.ing, INA El-Harrach, Alger, 1998, p83.
- Cheftel J.C et Cheftel H.** Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Technique et documentation Lavoisier, 4^{ème} édition, 1984, Vol 1, p.381.
- Cheftel J.C.** Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments Paris, 1980, Tome 1 et 2.
- Cheikh-Rouhou S, Besbes S, Lognay G, Blecker C, Deroanne C, Attia H .** Sterol composition of black cumin (*Nigella sativa* L.) and Aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) seed oils. *J Food Compost Anal*, 2008, Vol. 21, Num.2, pp.162–168
- Chen L. ,Hu J.Y., Wang S.Q.**The role of antioxidants in photoprotection.*J .Am .Acad.Dermatol* ,2012 Vol. 67, No. 5, pp. 1013-1024
- Chen S-J. , Huang W-C. , Yang T-T. , Lu J-H. , Chuang L-T.**Incorporation of sciadonic acid into cellular phospholipids reduces pro-inflammatory mediators in murine macrophages through NF-Kb and MAPK signaling pathways. *Food and Chemical Toxicology* ,2012, Volume 50, pp. 3687–3695.
- Chen S-J., Hsu C-H. , Li C-W., Lu J-H., Chuang L-T.**Pinolenic acid inhibits human breast cancer MDA-MB-231 cell metastasis in vitro. *Food Chemistry*, 2011, Volume 126, pp. 1708-1715.
- Cho KJ, Yun CH, Packer L, Chung AS.** Inhibition mechanisms of bioflavonoids extracted from the bark of *Pinus maritima* on the expression of proinflammatory cytokines. *Ann NY Acad Sci* ,2001, 928: pp.141-156.
- Chouda M, Jankowski W.** The occurrence of polyprenols in seeds and leaves of woody

- Christian D.** (2001), Réponse moléculaire de jeunes plants de pin maritime soumis à un stress hydrique en milieu hydroponique, thèses do doctorat, le 15 juin 2001 spécialité: Biologie Forestière, Université Henri Poincaré, Nancy I, bordeaux, P291.
- Codex Alimentarius**, Fats, Oils and related products, Vol 8, 1992
- Conifer Seed Oils: Distribution of A5 Acids Between and 13 Chains by 13C Nuclear
- Cuvelier C.**, Dotreppe O., Istasse L. Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E. Article de synthese. Ann. Méd. (2003), 313, PP 1-10 P.
- David C.** (2004) à Bordeaux, thèse de doctorat, Développement de marqueurs moléculaires chez le pin maritime (*Pinus pinaster Ait.*) et cartographie génétique comparée des conifères, thèses de doctorat, 15 avril 2004, spécialité : Biologie Forestière, Université Henri Poincaré, Nancy I, bordeaux, P360.
- Denis J.** Le raffinage des corps gras. Edition Westhoek, 1983.
- Denise J.**, Raffinage des corps gras. Edition westhock, les éditions effrois, 1992.
- Despiau C.** Les solvants d'extraction : Deux aspects technologiques et économiques. Incidences sur le choix du solvant. Revue française de corps gras, Paris, 1978, vol 25, n°1, pp . 7 – 9.
- Dhibi M.**, **Issaoui M.**, **Brahmi F.**, **Mechri B.**, **Mnari A.**, **Cheraif I.**, **Skhiri F.**, **Gazzah N.**, **Hammami M.** Nutritional quality of fresh and heated Aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) seed oil: *trans*-fatty acid isomers profiles and antioxidant properties. Journal of Food Science and Technology, 2012,
- **Dubois V.**, **Breton S .**, **Linder M.**, **Fanni J .**, **Parmentier M .** Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. European Journal of Lipid Science and Technology , 2007, Volume 109 ,Issue 7, pp. 710 – 732.
- Emilienne C.** vitamine E de sa découverte à sa production industrielle, 14 novembre 2005, 9 P 36.
- Evaristo I.**, **Batista D.**, **Correia I.**, **Correia P.**, **Costa R.** Chemical profiling of Portuguese *Pinus pinea* L. nuts. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, Vol.90, Num.6, pp. 1041-1049
- Evrard J.** Les perspectives techniques d'évolution pour les tourteaux d'oléagineux que permet la Technologie Rev. Franc. Des corps gras, 1992, vol 29, No.10, pp.379-383.
- Fabien K.** huile végétale. Info proléa. avril 2007, n°69, PP 1-12.

- Fabrice B.** Guide d'aide à l'application des meilleures technologies disponibles (MTD) pour les unités de production d'huiles végétales. Guide Technique. (2010), pp (1-72).
- FAO/OMS.** Établissement de Critères relatifs aux cargaisons précédentes acceptables pour les graisses et huiles. Rapport Technique. (2006), pp (1-88).
- Faur L.** Influence des traitements de Raffinage et de transformation sur la qualité et la stabilité des corps gras. Rev. Fr. des corps gras, 1989, Vol. 36, N° 3, pp.155-170
- Faure H., Fayol V., Galabert C., Grolier P., Le Moël G., Stephens J-P., Van Kappel A., Nabet F.** Pathologie et études de supplémentation. Annales de Biologie Clinique, 1999, Volume 57, Numéro 3, pp.273-82.
- Fediol.** (EU Oil and ProteinmealIndustry). (2006). Processing (disponible à l'adresse: <http://www.fediol.be>).
- Feng S., Zeng W., Luo F., Zhao J., Yang Z., Sun Q.** Food Sci. Biotechnol. 2010, 19(1): 35-41.
- Fisk W.A., Agbai O., Lev-Tov H.A., Sivamani R.K.** The use of botanically derived agents for hyperpigmentation. J .Am .Acad.Dermatol ,2013 Vol. 70, No. 2, pp. 352-365
- Fossati P.** Base nutritionnelle de l'alimentation lipidique normale. (2004).
- Fossati P.** Le cholestérol consensus et controverses. (1993).
- François R.,** Les industries des corps gras : Biochimie, Extraction ; Raffinage et nuisance et réglementation. Ed. Lavoisier. Paris.1974.
- Fraser P.D., Bramley P.M.** The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. Prog. Lipid. Res. (2004), 43, PP 228-265.
- Fullbrook P.D.,** The use of enzymes in the processing of oil seeds J.A.O.C.S.1983, Vol .60, N°2, Février, pp. 476-479.
- Généralités corps gras. Fiche d'information. (2002), V.01.
- Gill A.H .** Pine nut oil. Oil Soap .J Am Oil Chem Soc,1933, Vol.10, Num.1,pp.7-8
- Gilles V.** Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures carburant. 2007, PP 1-54.
- Giovaccino L.** L'extraction de l'huile d'olive Rev. Olivae, 1991, Vol ;36,pp. 14-40.
- Grimm, T. et al.** Antioxidant activity and inhibition of matrix metalloproteinases by metabolites of maritime pine bark extract (pycnogenol). Free Rad. Biol. Med. 2009 , Vol.36, pp. 811-822.

-**Guillaumin R** ; et Coll. Caractéristiques des huiles de soja et d'arachide chauffées. Rev. Fr des corps gras, N°10, 1977, pp. 467-477.

Gunstone F.D. 1996. Fatty acid and lipid chemistry (1st Ed.). London, Blackie Academic and Professional.

-**Gunstone F.D., Wolff R .L** . Conifer Seed Oils: Distribution of A5 Acids Between and 13 Chains by 13C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy . Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, Volume 73, Number 11, pp. 1611-1613.

-**Hong H., Datla N., Mackenzie S.L., Qiu X.** Isolation and Characterization of a Δ 5 FA Desaturase from *Pythium irregulare* by Heterologous Expression in *Saccharomyces cerevisiae* and Oilseed Crops. Lipids, 2002, Volume 36, NO. 09, pp. 863–868.

-**Houston H.** Nutraceuticals, Vitamins, Antioxidants, and Minerals in the Prevention and Treatment of Hypertension. Progress in Cardiovascular Disease, 2005, Vol 47, No 6 (May/June), pp 396-449

Hughes G. M., Boyland E. J., Williams N. J., Mennen L., Scott C., Kirkham T. C., J. A., Harrold J. A., Keizer H. G., Halford J. Lipids in Health and Disease. 2008, PP 7-6.

ISEO (Institute of Shortening and Edible Oils). 2006. Food fats and oils (9th Ed.). Washington DC, (Disponible à l'adresse: <http://www.iseo.org>).

-**IUPAC-IUB.** Nomenclature of Tocopherols and Related Compounds. 1982 International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUPAC-IUB). Pure Appl. Chem. Vol.54, pp.1507–1510.

Jean-François L. Vitamine E et physiologie du tissu adipeux, OCL VOL.18 N8 (2011), 83 PP 1-5.

-**Jerez M., Selga A., Sineiro J., Torres J.L., Nunez M.A.** comparison between bark extracts from *Pinus pinaster* and *Pinus radiata*: Antioxidant activity and procyanidin composition. Food Chemistry, 2007, Vol.100, pp. 439–444.

Jérôme L., Les cires végétales : sources et applications. OCL VOL. 16 N° 4. (2009), 262, PP262-265.

Joanny Menvielle-Bourg F. Plantes et vieillissement. Phytothérapie ,2005, Numéro 2, pp.57-71

Joaqin V., Carmen D., Oxydative stability of virgin olive oil. Eur.J. Lipidsc technol. (2002), 104, PP 661-676.

Joséphine O. (2009), contribution de la RMN 13C a l'analyse d'huiles essentielles et d'oléorésines : caractérisation de genévriers et du pin maritime de corse, thèse de doctorat, spécialité : Chimie Organique et Analytique, université pascal Paoli, corse, P236.

Juliette C., Benoît D., Carole D., Sophie F., Sébastien G., Sabine H., Ludovic R., Matthieu V., Dorothée V. (2001-2002). Les corps Gras : Entre tradition et Modernité. Thèse de Master, Agro-alimentaire .Université des sciences et Technologies de Lille France, France .p(140).

-Kapoor V.K., Dureja J ., Chadha R.Herbals in the control of ageing. Drug Discovery Today, 2009, Volume 14, Numbers 19/20- October, pp .992-998.

-Karleskind A. Manuel des corps gras. Edition : Lavoisier Tec et Doc, Tome 1 et 2, Paris ,1992.

-Kim N. Y., Jang M.K., Lee D. G., Yu K. H., Jang H. Kim M., Kim S., Yoo B. H., Lee S. H. Nutrition Research and Practice (Nutr Res Pract) 2010, 4(1) PP16-22.

-Kissileff H. R., Carretta J. C., Geliebter A., Xavier F. P. Cholecystokinin and stomach distension combine to reduce food intake in humans. American Journal of Physiology. 2003, PP 285-998.

-Latullaye J., Intérêt nutritionnel de graines et alimentation humaine, Rev. Fr des corps gras, 1991, N° 9-10, 1991, pp 330-332.

-Laval J., Artmane et Bergot C. .Effet des liquides oléique sur la croissance et la composition du congères international sur la valeur biologique de l'huile d'olive. Edition Ghjania, Crète, Grèce, Sept 1980, pp 8-12.

-Marie E. C., Marie N. M. Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. OCL. VOL. 19 N° 2. 2012, (8) PP 125- 132.

-Morise A., Hermier D., Combe N., Legrand P., Mourot J., Fenart E., Weill P. Effet de la dose d'acide alpha-linolénique alimentaire sur le métabolisme lipidique. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. 2005 , Volume 12, Numéro 5, pp.400-6.

-Napolitano M., Bravo E., Avella M., Chico Y., Ochoa B., Botham K.M.,et Rivabene R . The fatty acid composition of chylomicron remnants influences their propensity to oxidate. Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases, Volume 14, 2004, Issue 5, pp. 241-247.

-Nasri N., Fady B., Triki S. Quantification of sterols and aliphatic alcohols in Mediterranean stone pine (*Pinus pinea* L.) populations. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, Vol. 55, Num. 6, pp. 2251-2255

- Nasri N., Khaldi A., Fady B., Triki S.** Fatty acids from seeds of *Pinus pinea* L.: Composition and population profiling. *Phytochemistry*, 2005, Volume 66, pp. 1729–1735.
- Nasri N., Tlili N., Ammar K.B., Khaldi A., Fady B., Triki S.** High tocopherol and triacylglycerol contents in *Pinus pinea* L. seeds. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2009, Vol.60, Num.1, pp.161-169.
- Naudet M.** Manuel des corps gras. tome1. Lavoisier, paris.
- Nergiz C., Donmez I.** Chemical composition and nutritive value of *Pinus pinea* L. seeds. *Food Chemistry*, 2004, Volume 86, pp. 365-368.
- Obergfoll H-M.** The use of enzymes in the extraction of olive oil. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. 1997, Volume 4, Numéro 1, pp. 35-7.
- Odile M., Xavier P.** Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. (2012), 66, P13.
- Paquet C.** Etude comparée de quelques anti-oxygénés commerciaux, 13^{ème} année, *Rev. Fr des corps gras*, 1958, N°2, Fév., pp.243.
- Park Y. S., HeeJeon M., Hwang H. J., Park M., Lee S. H., Kim S. G., Kim M.** *Nutrition Research and Practice (Nutr Res Pract)*. (2011), 5(4): 281-287.
- Pasman W. J., Heimerikx J., Rubingh C. M., Berg M. O., Gambelli L. H., Hendriks F., Einerhand A., C. Scott C., Keizer H. G., Mennen L. I.** *Lipids in Health and Disease* (2008), P7-10.
- Pasquier E., Ratnayake W.M.N., Wolff R .L.** Effects of $\Delta 5$ Polyunsaturated Fatty Acids of Maritime Pine (*Pinus pinaster*) Seed Oil on the Fatty Acid Profile of the Developing Brain of Rats. *Lipids*, 2001, Volume 36, NO. 06, pp. 567–574.
- Regula T. B.** Actualités de la recherche nutritionnelle diététique. *News laitier*. Octobre (2008).
- Rezq A. El-Khamisy A .E.** Hypolipideimic and Hypocholestermic Effect of Pine Nuts in Rats Fed High Fat, Cholesterol-Diet. *World Applied Sciences Journal*, 2011, Vol.15, No 12, pp. 1667-1677.
- Richard J. L., Charbonnier A.** Description d'un score lipidique de prévention des aliments. Son utilisation en prévention des maladies cardiovasculaires. (1999).
- Robert L., Wolff, Anne M., Marpeau, Frank D., Gunstone, Jean B., Marie F., Jean-Charles M., Jean D., Istab.** Particularités structurales et physiologiques d'huiles

nouvelles, les huiles de graines de conifères. Article oléagineux, corps gras, lipides. (1997), Vol.4, pp 1-11.

-**Roche H.M.** Low-Fat diets, triglycerides and coronary heart disease risk. Nutrition Bulletin. 2000, PP49-53.

-**Roseff SJ** .Improvement in sperm quality and function with French maritime pine tree bark extract. The Journal of Reproductive Medicine, 2002 Vol.47, pp.821–824.

-**Ruggeri, S., Cappelloni, M., Gambelli, L., Nicoli, S., & Carnovale, E.** Chemical composition and nutritive value of nuts grown in Italy. Italian Journal of Food Science, 1998, Vol.10, Num.3, pp.243–252.

-**Ruiz-Gutiérrez V., Pérez-Camino M.C.** Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds. *Journal of Chromatography A*, 2000 ,Volume 885, Issues 1-2, pp. 321-341.

-**Savage, G. P.** Chemical composition of wallnuts (*Juglans regia* L.) grown in New Zealand. Plants Foods for Human Nutrition, 2001, Vol.56,pp.75–82.

-**Shikov A. N.,** Pozharitskaya O. N., Makarov V. G., Makarova M. N. J Nat Med. 2008, 62:436–440.

-**Soulier J., Fariner M.** Manuel des corps gras, toma 1, Lavoisier, paris (1992).

- **St Angelo.J.A.** Lipidoxidation in foods. Criticalreviews in food science and nutrition. (1996), 36 (3) ,175-224.

-**Stéphanie M. S.** (2005), thèse de doctorat, Biosynthèse de caroténoïdes aromatiques hydroxylés par des bactéries non photosynthétiques : Des carotènes aux xanthophylles. Thèse de doctorat, 04 Février 2005 spécialité : microbiologie, Université de Bretagne occidentale, Bretagne, P173.

-**Stephen C. Woods** Gastrointestinal Satiety Signals I. An overview of gastrointestinal signals that influence food intake, American Journal of physiology, 2004, 286: G7-G13.

-**Takagi T., Itabachi Y** .*Cis-5-Oiefinic* Unusual Fatty Acids in Seed Lipids of Gymnospermae and Their Distribution in Triacylglycerols . Lipids ,1982, Volume 17, NO. 10, pp. 716-723.

-**Tanaka T ., Morishige J., Iwawaki D., Fukuhara T., Hamamura N., Kaoru Hirano K., Osumi T., Satouchi K.** Metabolic pathway that produces essential fatty acids from polymethylene-interrupted polyunsaturated fatty acids in animal cells. FEBS Journal, 2007, No 274, pp. 2728–2737 .

-**Tanaka T., Uozumi S., Morito K., Osumi T., Tokumura A.** Metabolic Conversion of C20 Polymethylene-Interrupted Polyunsaturated Fatty Acids to Essential Fatty Acids. *Lipids*, 2014 , Volume 17, NO. 49, pp. 423-429.

Tiritiaux A et Gibon Véronique G. La désodorisation...à la carte. 1997, *O.C.L*, v^o 4, n^o 1, Janvier/Février, pp.45-50.

-**Tranchant J.** Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse, 4ed, Masson, Paris ,1995.

-**Wang S., Jianga L., Li Y., Li D .,Sui X.**Optimization on aqueous enzymatic extraction conditions of pine seed protein by response surface method. *Procedia Engineering*, 2011, Volume 15, pp_ 4956 – 4966

-**W-C. Huang ., Tsai P-J. , Huang Y-L. , Chen S-N. , Chuang L-T.**PGE2 production is suppressed by chemically-synthesized Δ 7-eicosatrienoic acid in macrophages through the competitive inhibition of COX-2. *Food and Chemical Toxicology* ,2014, Volume 66, pp. 122–1335.

-**Weil JH.**, 1995. *Biochimie générale*, 7ème edition, Paris, p239.

-**Wolff J.P.** Manuel d'analyse des corps gras. *Paris, Azoulay*, 1968, 517p.

-**Wolff R .L., Bayard C.** Fatty Acid Composition of Some Pine Seed Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1995, Volume 72, Number 9, pp. 1043-1046.

-**Wolff R .L., Comps B., Deluc L.G., Marpeau A. M.** Fatty Acids of the Seeds from Pine Species of the *Ponderosa-Banksiana* and *Halepensis* Sections.The Peculiar Taxonomic Position of *Pinus pinaster* . *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, Volume 75, Number 01, pp. 45-50.

-**Wolff R .L., Deluc L.G. , Marpeau A. M.**Conifer Seeds: Oil Content and Fatty Acid Composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, Volume 73, Number 6, pp. 765-771.

-**Wolff R .L., Pédrone F., Pasquier E., Marpeau A. M.** General Characteristics of *Pinus* spp. Seed Fatty Acid Compositions, and Importance of Δ 5-Olefinic Acids in the Taxonomy and Phylogeny of the Genus . *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, Volume 35, Number 01, pp. 1-22.

Wolff R.L., Marpeau A.M., Gunstone F.D., Bezard J., Farines M., Martin J-C., Dallongeville J.Particularités structurales et physiologiques d'huiles nouvelles, les huiles de graines de conifères.Oléagineux, *Corps Gras, Lipides*.1997, Volume 4, Numéro 1, pp.65-70.

-**Wolff R.L.** Sources of 5,11,14-20:3 (sciadonic) Acid, a Structural Analog of Arachidonic Acid. . Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, Volume 75, Number 12, pp. 1901-1902?

-**Wolff RL, Lavalie O, Pédrone F, Pasquier E, Deluc LG, Marpeau AM, Aitzetmüller K.** Fatty acid composition of Pinaceae as taxonomic markers. Lipids, 2001, Vol.36, Nom.5, pp.439-51.

-**Xavier P. (ITERG).** Raffinage des matières grasses et élimination des résidus de pesticides. 2006, France. PP 1-4.

-**Xavier P.** Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Techniques de l'ingénieur. (2012).pp (1-25).

Yacoub R., (2009), Impact nutritionnel et sanitaire de la torréfaction des fruits et graines oléagineux ; l'intérêt de la fluorescence comme outil de contrôle des composés néoformés ; thèse de doctorat ; AGPT 0048 : Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro paris Tech).

-**Ying Z. Zhen-Y A., Xiao-Qang E.** Ultrasound- associated extraction of seed oil of Korean pine. Journal of Forestry Research, 005, Volume 62, NO 2, pp. 140-142

-**Zeina S.** (2011), Implication des transporteurs SR-B1, NPC1L1 et la P-glycoprotéine dans l'absorption intestinale des composés lipophiles, thèse de doctorat, vendredi 4 novembre 2011, spécialité pharmacologie, Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), France, P 236.

-**Zéphirin M.,** Jane R., Andrée B., Limitations extractives des ingrédients fonctionnels natifs : lipides bioactifs par modifications chimiques *OCL* VOL. 13 N° 1. (2006), 16 P7.

Extraction et caractérisation physico-chimiques d'huile des graines de conifère.

Résumé :

L'objectif de cette étude est l'analyse de la composition biochimique, l'extraction et la caractérisation physico-chimique de l'huile de graines de *Pinus pinaster* pour une contribution à une meilleure appréciation de cette l'huile. L'extraction de l'huile de graines de *Pinus pinaster* par la méthode chimique Soxhlet (extrait à l'hexane) a donné un rendement en huile de l'ordre de 34,73 % . Le pourcentage élevé en matière grasse et en protéines trouvé dans les graines de *Pinus pinaster* fait de ces dernières un important potentiel dans les industries des huiles ainsi qu'une très bonne source en protéines qui peut être ajoutée comme complément alimentaire. L'huile de pin maritime se classe parmi les huiles demi-siccatives linoléiques (riche en acide linoléique) et avec une teneur assez moyenne en acide oléique. Ce dernier confère une certaine stabilité oxydative ainsi qu'une d'action favorable exercé par les acides gras monoinsaturés sur l'évacuation du cholestérol. D'autres parts l'acide linoléique (oméga-6), acide gras essentiel pour l'organisme qui ne peut pas le synthétiser a comme principal effet de baisser le taux de cholestérol LDL ainsi que d'être le précurseur de molécules hautement actives (écosanoïdes) responsables des réactions de l'inflammation, et l'agrégation plaquettaire Enfin l'analyse du profil en acides gras par CPG/FID de l'huile de graines n'a pas pu malheureusement détecter (par manque de moyens) les acides gras polyinsaturés delta5-oléfiniques notamment l'acide pinoléique (5,9, 12-18 :3) et l'acide sciadonique (5, 11,14-20 :3) (environ 7 à 8% de chaque par rapport aux acides gras totaux) dont l'huile de *pinus pinaster* est riche. Ces acides gras dits non usuels sont des composés caractéristiques et des huiles de graines de conifères présentent des propriétés bénéfiques sur la santé notamment un effet favorable qu'ils exercent sur le métabolisme lipidique.

Mots clés: *Pinus pinaster*, graines, extraction, Soxhlet, huile, CPG, acide linoléique, acide oléique, acide gras polyinsaturés Δ -5 oléfiniques, non usuels, acide pinoléique, acide sciadonique.

استخراج وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت الصنوبريات

الملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو تحليل التركيبة البيوكيميائية، واستخراج الخصائص الفيزيائية والكيميائية من زيت بذور الصنوبر *pinaster* بطريقة كيميائية ويتم استخراج زيت بذور الصنوبر *pinaster* من خلال الطريقة الكيميائية سوكلست (مستخلص الهكسان) وكانت النتيجة المتحصل عليها من مردود بذور الصنوبر عالية في صناعة الزيت ، وكذلك مصدر من الدهون والبروتين الموجود في بذور الصنوبر ،التي يمكن ان تضاف كمكمل غذائي ، حيث كانت هذه النسبة 43,73% زيت الصنوبر هو احد الزيوت اللينولييك (الغنية بمحمض اللينولييك)وحمض الاوليك بنسبة متوسطة ،الذي يعطي بعض الاستقرار للاكسدة ،وكذلك تعمل الاحماض الدهنية الغير مشبعة أحادية على إزالة الكولسترول ، كما توجد أجزاء أخرى من حمض اللينولييك LDL(أوميغا6)،وهو من احد الاحماض الدهنية الأساسية التي لا يستطيع الجسم التأثير لخفض الكولسترول المسؤول عن ردود الفعل من الالتهاب ،فضلا عن كونها من جزيئات نشطة للغاية . و اخيرا تحليل الأحماض الدهنية للبذور الزيتية بواسطة CPG/FID ل يتم الكشف عنها ،وهذا لنقص الموارد عن الأحماض الدهنية الغير المشبعة Delta5 والحمض penolenic (3:18,12,5,9) والحمض sciadonique (5:20-14,11,5) حوالي 7-8% من مجموع الأحماض الدهنية الذي يحتوي عليها الصنوبر البحري بكمية كبيرة ،وهذه الأحماض الغير قياسية هي مركبات مميزة عن بذور الصنوبريات التي تحمل خصائص صحية مفيدة بما في ذلك تأثيراتها مواتية على التمثيل الغذائي للدهون.

الكلمات الأساسية الصنوبر البحري، البذور، استخراج، سوكلست، CPG، حمض اللينولييك وحمض الاوليك ، الأحماض الدهنية المتعددة الغير المشبعة (عبر قياسية) والحمض penolenic والحمض sciadonique

Physicochemical oil extraction and characterization of pine of conifer.

Summary:

The objective of this study is the analysis of the biochemical composition, the extraction and the physicochemical characterization of the seed oil of *Pinus pinaster* for a contribution to a better appreciation of this huile. L'extraction of the seed oil of *Pinus pinaster* by the chemical method Soxhlet (extracted with hexane) with given a yield oil of about 34,73% . Protein and fat content the percentage high found in seeds of *Pinus pinaster* makes these last a significant potential in industries of oils as well as a very good source out of proteins which can be added like food complement. The oil of maritime pine is classified among linoleic siccative oils half (rich in linoleic acid) and with a rather average content of oleic acid. This last confers a certain oxydative stability like one of favorable action exerted by the fatty acids monoinsaturés on the evacuation of cholesterol. Other shares the linoleic acid (omega-6), acid essential fat for the organization which cannot synthesize it has like principal effect to lower the cholesterol level LDL like being the precursor of highly active molecules (écosanoïdes) responsible for the reactions of the ignition, and plate aggregation Enfin the analysis of the profile in fatty acids by CPG/FID of the seed oil unfortunately could not detect (for lack of means) the delta5-olefinic polyinsaturés fatty acids in particular the acid pinolenic (5,9, 12-18:3) and the acid sciadonic (5, 11,14-20:3) (approximately 7 to 8% of each compared to the acids fatty is rich. These fatty acids known as not usual are characteristic compounds and seed oils of conifers present beneficial properties on health in particular a favorable effect which they exert on the lipidic metabolism.¶

Key words: *Pinus pinaster*, seeds, extraction, Soxhlet, oil, CPG, acid linoleic, acid oleic, acid fatty polyinsaturés Δ -5 olefinic, unusual, acid pinolenic, acid sciadonique.