

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génies des procédés organiques

Option : Matériaux et produits organiques industriels

Extraction des huiles végétales et des polyphénols de
deux variétés d'épis de blé

Présenté par :

Mlle. ABDRAHIM Chanez

Mlle. Achour Dallal Marwa

Encadré par :

Pr : BOUTOUMI Hocine

Année universitaire 2016/2017

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

RESUME

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1.	Présentation de l'espèce.....	1
1.1.	Développement de la plante de blé.....	1
1.2.	Les espèces cultivées du blé.....	1
1.2.1.	Le blé dur.....	1
1.2.1.1.	Classification de blé dur.....	2
1.2.2.	Blé tendre : (Triticumaestivum).....	2
1.2.2.1.	Classification de blé tendre :	3
2.	Les huiles végétales.....	4
2.1.	Définition.....	4
2.2.	La structure chimique des huiles végétales.....	4
2.2.1.	Les triglycérides.....	4
2.2.2.	Les acides gras.....	5
2.2.3.	Les constituants mineurs.....	5
2.3.	Propriétés physico-chimiques des matières grasses.....	6
2.3.1.	Propriétés physiques.....	6
2.3.2.	Propriétés chimiques.....	6

2.4.	Procédés d'extraction des huiles végétales	8
2.4.1.	Procédé classique	8
2.4.2.	Procédé discontinu ou système à super presse.....	8
2.4.3.	Procédé continu.....	9
2.4.4.	Extraction par solvant	10
2.5.	Application des huiles végétales	10
2.5.1.	Activité antioxydante de l'huile végétale	10
2.5.2.	Effet répulsif de l'huile végétale.....	11
2.6.	Matériels biologiques.....	12
3.	Les composés phénoliques.....	133
3.1.	Définition	133
3.2.	Les principales classes des composés phénoliques.....	13
3.2.1.	Acides phénoliques	155
3.2.2.	Les flavonoïdes et leurs dérivés.....	177
3.2.3.	Les tanins	188
3.3.	Rôle et intérêt des composés phénoliques.....	199
3.3.1.	Activité antioxydante	199
3.3.2.	Effet répulsif	199

MATÉRIELS ET MÉTHODES

1.	Matériels	211
1.1.	Matériels végétales.....	211
1.1.1.	Vitron.....	211
1.1.2.	Simeto	222
1.2.	Analyses chromatographiques	23
1.2.1.	Spectrophotométrie infrarouge	23

1.2.2.	Analyse par chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la spectrométrie de Masse (CG/MS) :	23
1.2.3.	Analyse par chromatographie en HPLC	24
1.3.	Produits chimiques	244
1.4.	Méthodes de travail	255
1.4.1.	Extraction des huiles végétales et des polyphénols	255
1.4.1.1.	Extraction par solvant volatil.....	255
1.4.1.2.	Par macération	266
1.4.2.	Calcul du rendement	266
1.4.3.	Caractérisation physico-chimiques	277
1.4.3.1.	Indice de réfraction	277
1.4.3.2.	Acidité	277
1.4.3.3.	Indice de peroxyde	288
1.4.4.	Dosage des composés phénoliques	300
1.4.4.1.	Dosage des composés phénoliques par le réactif Folin-Ciocalteu	300
1.4.4.2.	Dosage des polyphénols par le DPPH.....	311
1.4.5.	Effet répulsif	32

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1.	Extraction des huiles végétales	333
1.1.	Rendement des huiles végétales.....	333
1.2.	Caractéristiques organoleptiques et physiques.....	333
1.3.	Caractéristiques chimiques.....	344
1.3.1.	Acidité.....	34
1.3.2.	Indice de peroxyde.....	355
1.4.	Analyse de la composition chimique des huiles végétales.....	355

1.4.1.	Caractérisation par Infrarouge	355
1.4.2.	Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	38
1.5.	Dosage des composés phénoliques	40
1.5.1.	Par le réactif Folin-cioacaltea	40
2.	Extraction des polyphénols	40
2.1.	Rendement des polyphénols.....	40
2.2.	Caractéristiques organoleptiques	42
2.3.	Analyse de la composition chimique	43
2.3.1.	Résultats d'analyses IR.....	43
2.3.2.	Résultats d'analyses HPLC.....	44
2.4.	Dosage des composés phénoliques	488
2.4.1.	Par Folin-cioacaltea	488
2.4.2.	. Par DPPH.....	49
3.	Effet répulsif	500

CONCLUSION

ANNEXES

REMERCIEMENTS

On exprime notre profonde gratitude tout d'abord au bon Dieu miséricordieux de nous avoir donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Nos remerciements vont particulièrement à :

*Notre promoteur **M.BOUTOUMI** professeur au sein de l'Université de Blida 1 d'avoir bien voulu diriger ce travail et pour tous ces conseils fructueux et ses encouragements. Qu'il trouve ici nos sentiments de gratitude.*

***M.AAOUES** doctorante à l'Université de Blida 1 pour nous avoir dirigés, conseillé, encouragé, ainsi pour sa bonne volonté, et sa patience.*

***M.KHOUDJA** professeur à l'université de Blida 1 pour l'honneur qu'il nous a fait pour assurer le président de jury.*

***M.CHERFA** et **M.LETRACH** pour leur aide durant tout le travail au niveau de laboratoire de recherche à l'Université de Blida 1.*

*Nous tenons également à remercier vivement **Asma DRIOUECHE** et **Zineb SAADOUNE** pour leurs contributions, leurs aides et leurs encouragements.*

Pour conclure on souhaite adresser nos remerciements à notre famille ainsi que tous ceux qui nous ont apporté l'aide de près ou de loin afin d'accomplir au mieux cette étude.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à mes parents que je chérie plus que tout au monde :

A ma maman

Pour tous ses sacrifices, son amour, sa tendresse, son soutien et ses prières tout au long de mes études.

A mon papa

Décédé trop tôt, qui m'as toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère qu'il appréciera cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

Mes ambitions et mes objectifs ont toujours été dans le but de vous rendre fiers de moi.

Je le dédie également à mon grand frère Abdelghani et à sa femme Amel pour leurs encouragements permanents ainsi que mon adorable petit frère Nacer a qui je souhaite tout le bonheur du monde.

A l'ensemble des joueuses et entraîneurs de l'équipe nationale de volleyball.

A mes meilleurs amis Nadira, Yasmine, Chanez, Asma, Fatima, Imane, Mounia, Aymen merci pour votre soutien.

A l'ensemble de la promo 2016/2017 des génies de procédés option chimie organique.

A mes enseignants qui m'ont vu apprendre, grandir et m'épanouir au fil de mes années d'études au sein de l'Université de Blida 1.

Merci d'être toujours là pour moi

Dallal

DEDICACE

Je dédie ce travail à mon très cher Papa, ma Mama pour leur soutien durant mon cursus scolaire et universitaire, leur patience, leur grand cœur, leur gentillesse, ainsi que pour leurs sacrifices pour que ce beau jour arrive.

A ma Yemma, mon frère Mounir, mes deux sœurs Lilia et Sihem, leurs maris et leurs enfants yasmine, sonia, youcef, abdalwadoud, soumia, abderraouf.

Les plus chers a mon cœur, Billel, Hana, Kenza, Karima, Romaiassa, Abderrahmane,

Hamza.

Chanez

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Deux épis de blé dur et Deux épillets de blé dur. [10]	1
Figure 1.2 : Les triglycérides	4
Figure 1.3 : structures semi développées d'acide stéarique, acide oléique et acide linoléique respectivement	5
Figure 1.4 : structure de quelques caroténoïdes et tocophérols	6
Figure 1.5 : Oxydation des acides gras.	7
Figure 1.6 : Réaction de test DPPH (CONGO ,2012)	11
Figure 1.7 : Adulte de sitophilus oryzae (photo original ;avec microscope électrique à balayage , grossissement zoom 82×).....	173
Figure 1.8 : Structure générale des flavonoides.....	17
Figure 1.9. Structure générale des anthocyanes.....	188
Figure 2.1 : Les épis de blé broyés	211
Figure 2.2 : Les épis de blé dur de la variété Vitron.....	211
Figure 2.3 : Les épis de blé dur de variété Simeto.....	222
Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique par le réactif de FC	31
Figure 3.1 : Pourcentage en huiles végétales obtenus pour Vitron et Simeto	33
Figure 3.2 : spectre IR correspondant aux bandes d'absorptions des deux huiles végétales Vitron et Simeto.....	36
Figure 3.3 : Spectres IR comparative des deux huiles végétales des deux variétés d'épis de blé dur	37
Figure 3.4 : Chromatogramme d'épis de blé de la variété Vitron	38
Figure 3.5 : Chromatogramme d'épis de blé de la variété Simeto	38
Figure 3.6 : Histogramme représentant la Concentration des polyphénols dans les huiles végétales des deux variétés d'épis de blé.....	40
Figure 3.7 : Pourcentage en polyphénols obtenus pour Vitron et Simeto	41

Figure 3.8: Pourcentage en polyphénols obtenus pour et Vitron par deux méthodes d'extraction	41
Figure 3.9. Spectre IRTF des polyphénols par macération.....	43
Figure 3.10.Spectre IRTF des polyphénols Vitron par soxhlet	43
Figure 3.11 .Chromatogramme HPLC de l'extrait méthanolique de la variété Vitron par macération.....	46
Figure 3.12. Chromatogramme HPLC de l'extrait méthanolique de la variété Vitron par solvant volatil.....	46
Figure 3.13 .Chromatogramme HPLC de l'extrait méthanolique de la variété Simeto par solvant volatil.....	47
Figure 3.14 : Histogramme représentant l'influence des procédés d'extraction sur la concentration des polyphénols dans l'extrait méthanolique de la variété Vitron	48
Figure 3.15.Evolution de la concentration de DPPH en fonction de la concentration des polyphénols de l'étalon BHA et des deux variétés d'épis de blé.....	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: classification de blé dur. [11].....	2
Tableau 1.2 : Classification de blé tendre.....	3
Tableau 1.3 : Les principales classes des composés phénoliques[17].....	144
Tableau 1.4 : Quelques acides phénoliques reportés chez les céréales	166
Tableau 2.1 : Caractéristiques technologiques des deux variétés de blé dur cultivées en Algérie durant la campagne 2016/2017 (CNCC, 2017)	222
Tableau 2.2 : Conditions opératoires de CG/MS	23
Tableau 2.3. Conditions opératoires de HPLC	24
Tableau 3.1 : Propriétés organoleptiques et physiques des huiles végétales de deux variétés d'épis de blé.....	34
Tableau 3.2 : Acidité des huiles végétales des deux variétés d'épis de blé Vitron et Simeto	34
Tableau 3.3 : Indice de peroxyde de deux variétés d'épis de blé dur Vitron et Simeto	35
Tableau 3.4 : les bandes d'absorptions du spectre IR des H.V Vitron et Simeto associés a leurs liaisons.....	36
Tableau 3.5.Composés identifiés par le GC/MS.....	39
Tableau 3.6 : Propriétés organoleptiques des polyphénols de deux variétés d'épis de blé.....	42
Tableau 3.7. Les temps de rétention	44
Tableau 3.8.Etude de l'activité antiradicalaire	499
Tableau 3.9. Pourcentage (%) de répulsion sur papier filtre de l'huile végétale et des polyphénols de deux variétés de blé dur vis-à-vis des adultes de sitophilus oryzae.....	51

LISTE DES ABREVIATIONS

H.V : Huile végétale

H.E : Huile essentielle

Λ : Longueur d'onde

A : Absorbance

Ac : Acidité

IA : Indice d'acide

IP : Indice de peroxyde

C : Concentration

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

BHA : L'hydroxyanisole butylé

R : Pourcentage en polyphénols et en huile (%)

PR : Pourcentage moyen de répulsion pour l'huile végétale et les polyphénols (%)

IR : Infra rouge

TR : Temps de rétention (min)

Résumé

La contamination de blé est due à plusieurs paramètres. L'un de ces paramètres les insectes du stockage qui peuvent amener à toute une série d'altérations, entraînant des pertes sur les plans technologique, commercial et nutritionnel, c'est pour cela que le blé peut se défendre par différents moyens tels que la libération des produits chimiques répulsifs pour prévenir les attaques d'insectes. D'où notre étude est basée sur l'identification des composés responsables à la protection et la conservation des épis de deux variétés (Vitron et Simeto) de blé dur. Ce travail a montré que l'huile végétale est une matière grasse essentiellement constituée d'acides gras et d'autres composés pouvant résister à des attaques du milieu extérieur, les polyphénols sont des composés suscitant depuis quelques années un intérêt croissant de la part des industriels de l'agroalimentaire.

Ce travail est réalisé dans ce contexte, il vise l'extraction de l'huile végétale et des polyphénols des épis de blé qui a été réalisée par solvant volatil, le rendement a été voisin de 0.53% pour l'huile et 0.70% pour les polyphénols, et la mise en évidence de corrélation entre la teneur en composés phénoliques, dans le but de localiser les molécules responsables à l'évaluation de l'effet oxydatif et l'effet répulsif de l'insecte *Sitophilus oryzae* dans l'huile et l'extrait phénolique des épis de deux variétés de blé dur (Vitron et Simeto). Les analyses I.R pour l'huile végétale ont montré une bande d'absorption importante de la fonction (-CH=CH-) situé à 3000 cm^{-1} et un faible pic est localisé à 3744 cm^{-1} montre la présence des groupements phénols mais en petite quantité, et pour les polyphénols les analyses ont montré une large bande correspondant à l'absorption des groupements alcools et phénols localisé 3300 cm^{-1} , et une bande de 2000 cm^{-1} pour l'acide carboxylique et les flavonoïdes, Un pic est localisé à 1614 cm^{-1} correspond à la fonction aromatique (C=C). Les analyses GC/MS de l'huile montre la présence des composés suivants linoléate de méthyl, oléate de méthyl et palmitoleate de méthyl identifié par les spectres de masse et les analyse par HPLC des polyphénols ont montré la présence de l'acide gallique et l'acide férulique en grande quantité et la catéchine et la rutine en quantité moindre.

Les principaux résultats obtenus montrent la présence d'une différence significative de la teneur en polyphénols ou l'huile extraite de la variété Vitron présente une concentration plus élevée par rapport à l'huile extraite de la variété Simeto. L'extrait phénolique de la variété Vitron montre une concentration plus élevée par rapport à l'extrait phénolique de la

variété Simeto. D'une manière générale l'extrait phénolique présente une concentration plus élevée en polyphénols totaux par rapport aux acides gras.

Les résultats de l'activité antioxydante pour différentes concentrations de l'huile végétale et des polyphénols, montrent un effet oxydatif très élevé en épis de blé dur des deux variétés. Et pour l'activité insecticide les résultats montrent un effet répulsif sur *Sitophilus oryzae*.

Mots clés : extraction, huile végétale, polyphénols, épis de blé, activité antioxydante, activité insectifuge.

Abstract

The contamination of wheat is due to several factors. One of these factor is insect storage, which can lead to a whole series of alterations, leading to technological, commercial and nutritional losses, so wheat can defend itself through various means such as the realising of chemical repellent to prevent insect attack. Our study is based on the identification of compounds which are responsible for the protection and the conservation of the ears of two varieties (Viton and Simenon) of durum wheat. This work has shown that vegetable oil is a fatty substance essentially constituted of fatty acids and other compounds that can withstand attacks form the external environment. Polyphénols are compounds that have been attracting and increasing interest from agri-food industries.

This work is carried out in this context, it aims is the extraction of vegetable oil and polyphenols from wheat ears which has been extracted out by volatile solvent, the yield was close to 0.53% for the oil and 0.70% for the polyphénols and the correlation between the content of phenolic compounds in order to locate the molecules responsible for the evaluation of the oxidative and repelling effect of the insect *sitophilus oryzae* in oil and in phenolic extract of the ears of two varieties of durum wheat (Viton and Simeto). IR analysis for vegetable oil showed a significant absorption band of the function (-CH=CH-) located at 3000 cm⁻¹ and a small peak is located at 3744 cm⁻¹ which shows the presence of the phenol groups But in small quantities. And for the polyphenols the analyzes showed a broad band corresponding to the absorption of the localized alcohol and phenol groups at 3300 cm⁻¹ and a band of 2000 cm⁻¹ for the carboxylic acid and the flavonoids, A Peak is located at 1614 cm⁻¹ corresponds to the aromatic function (C=C). The GC / MS analyses of the oil show the presence of the following compounds methyl linoleate, methyl oleate and methyl plamotoleate identified by the spectra of Mass. HPLC analyses of polyphenols showed the presence of gallic acid and ferulic acid in large quantities also catechin and rutin in smaller quantities.

The main results show that the volatile solvent extraction method is better than the maceration extraction method. Also, the presence of a significant differences in polyphenol content where oil extracted from the Vitron variety have a Higher concentration than the oil extracted from the Simeto variety. The methanolic extract of the Vitron variety shows a higher concentration than the methanolic extract of the Simeto variety. Generally speaking, the methanolic extract has a higher concentration of total polyphenols than the fatty acids.

The results of the antioxidant activity for different concentrations of vegetable oil and polyphenols show an oxidative effect on the durum wheat ears of the two varieties. They also have an insect repellent

Keywords: extraction, vegetable oil, phenolic extract, ears of durum wheat, antioxidant activity, insect repellent activity.

ملخص

من هذه المعلمات الحشرات التخزين التي يمكن أن تؤدي إلى سلسلة من التعديلات، مما تسبب في خسائر على خطط التكنولوجيا والتجارية والتغذية، وهذا هو السبب في القمح يمكن الدفاع عن أنفسهم من خلال وسائل مختلفة مثل الافراج عن طارد الكيمائية لمنع هجوم الحشرات. ومن ثم يقوم دراستنا على تحديد المركبات المسؤولة عن حماية وحفظ آذان نوعين (فيتون ونهر سيميتو) من القمح القاسي. وقد أظهرت هذا العمل أن الزيت النباتي من الدهون التي تتكون أساسا من الأحماض الدهنية والمركبات الأخرى التي يمكن أن تصمد أمام هجمات من البيئة الخارجية، البوليفينول ومركبات مما أثار السنوات الأخيرة اهتماما متزايدا بين الصناعية الصناعات الزراعية.

يتم تنفيذ هذا العمل في هذا السياق، هو استخراج الزيوت النباتية ومادة البوليفينول من القمح التي تم إنشاؤها بواسطة مذيب متطاير، كان العائد على مقربة من 0.53% في زيت و 0.70% لمادة البوليفينول، ودليلا على العلاقة بين المحتوى الفينولي، من أجل تحديد الجزيئات المسؤولة لتقييم تأثير الأوكسدة وتأثير طارد لحشرة سوسة الرزية في مجال النفط و الفينول استخراج اثنين من آذان من أصناف القمح القاسي (فيتون ونهر سيميتو). وأظهر تحليل الأشعة تحت الحمراء إلى الزيت النباتي عصابة كبيرة امتصاص وظيفة (-CH = CH-) التي تقع في 3000 سم⁻¹ وذروة صغيرة تقع في 3744 سم⁻¹ مما يدل على وجود جماعات الفينول ولكن بكميات صغيرة، ومادة البوليفينول وأظهرت التحليلات واسع النطاق المقابلة لامتصاص الكحول والفينول الجماعات تقع 3300 سم⁻¹ و 2000 سم⁻¹ الفرقة لحمض الكربوكسيلية وفلافونيدات، ويقع الذروة في 1614 سم⁻¹ يتوافق مع وظيفة العطرية (C = C). وتحليل GC / MS أظهرت النفط وجود المركبات التالية نيوليت الميثيل، أوليات الميثيل وميثيل بالميتوليات التي حددها أطياف وأظهرت الكتلة وتحليل البوليفينول HPLC وجود حمض الغال وحمض الفيرليك بكميات كبيرة وكاتشين وروتين بكميات أقل.

بالمذيبات أفضل من طريقة الاستخراج عن طريق النقاة، وجود اختلاف كبير في محتوى البوليفينول من النفط المستخرج من تشكيلة لديه فيترون ارتفاع تركيز بالنسبة إلى النفط المستخرج من مجموعة متنوعة نهر سيميتو. استخراج الميثانول من مجموعة متنوعة فيترون يظهر تركيز أعلى مقارنة مع المستخلص الميثيلي لمجموعة متنوعة نهر سيميتو. مهذب عموما استخراج الميثانول لديه تركيز أعلى من إجمالي البوليفينول مقارنة مع الأحماض الدهنية. نتائج النشاط المضاد للأوكسدة متفاوتة تركيز الزيوت النباتية ومادة البوليفينول، تظهر عالية جدا آذان تأثير الأوكسدة القاسي متنوعة من الاثنين. لديهم أيضا النشاط طارد الحشرات ضد سوسة الأرز البالغين أو النسبة المئوية للتناثر يزيد مع الجرعة.

كلمات البحث: استخراج الزيوت النباتية ومادة البوليفينول، وآذان من القمح، والنشاط المضادة للأوكسدة، والنشاط طارد الحشرات.

Introduction générale

Les céréales et leurs dérivées constituent l'alimentation de base dans beaucoup de pays en développement, particulièrement dans les pays maghrébins. En Algérie, les produits céréaliers occupent une place stratégique dans le système alimentaire et dans l'économie nationale. Cette caractéristique est perçue d'une manière claire à travers toutes les phases de la filière [1].

Dans la plupart des cas, la production des céréales est assurée par une seule récolte dans l'année alors que la période de consommation est prolongée toute au long de l'année. Les aliments et y compris les grains sont des milieux propices au développement des micro-organismes, des insectes et des acariens. L'infestation par les insectes représente l'une des causes majeures d'altération des grains et des graines stockés, et leur importance est encore trop souvent sous-estimée. Les insectes du stockage, peuvent amener à toute une série d'altérations, entraînant des pertes sur les plans technologique, commercial, hygiénique et nutritionnel [2]. Selon la FAO, environ 5% à 10% de la production mondiale de céréales serait annuellement détérioré et perdu. Les pertes se répartissent de façons très inégales entre les différentes régions du globe.[3]

L'utilisation des molécules antioxydantes de synthèse est actuellement remise en cause en raison des risques toxicologiques potentiels. Désormais, de nouvelles sources végétales d'antioxydants naturels sont recherchées [4]. En effet, les polyphénols sont des composés naturels largement répandus dans le règne végétal qui ont une importance croissante notamment grâce à leurs effets bénéfiques sur la santé [5]. Leur rôle d'antioxydants naturels suscite de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires et cardiovasculaires [6]. Ils sont également utilisés comme additifs en industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique [4]. Des recherches scientifiques ont été développées pour l'extraction, l'identification et la quantification de ces composés à partir des différentes sources telles que les cultures agricoles et horticoles ou les plantes médicinales [7].

Parmi les constituants du grain pouvant jouer un rôle dans sa défense contre le stress biotique et abiotique, figurent l'huile de blé et les polyphénols. Ils suscitent depuis quelques

années un intérêt croissant de la part des industriels de l'agro-alimentaire. Des travaux ont montré que l'huile et les polyphénols seraient associés à de nombreux processus physiologiques de la plante. La capacité d'une espèce végétale à résister à l'attaque des insectes et des micro-organismes est souvent corrélée avec la teneur en composés phénoliques. Des études, peu nombreuses, mais encourageantes, ont été réalisées pour identifier l'huile contenue dans les grains et les épis de blé et la teneur en polyphénol de ces derniers. En outre, des recherches de plus en plus nombreuses sont réalisées sur les mécanismes biologiques en vertu desquels les métabolites secondaires participent à la croissance saine des plantes et sur les manières de maintenir la teneur en polyphénols des aliments au moment de la récolte. Des essais ont été fait sur les grains de blé pour déterminer le pouvoir antioxydant donc le blé est protégé par ces grains et possible aussi par ces épis d'où un essai sur les épis est primordiale [8]. Certains travaux notamment ceux de Lloyd et al. (2000), ont montré que les grains de blé contiennent des quantités élevées de différentes classes de composés phénoliques comme les acides phénoliques, et les flavonoïdes [9].

Dans le présent travail notre objectif fut alors d'extraire les huiles végétales et les polyphénols de deux variétés Vitron et Simeto et d'étudier leur activité antioxydante. Dans un deuxième volet, nous nous sommes intéressés à étudier aussi l'effet répulsif. Ainsi ce manuscrit s'articule autour de trois parties :

Dans la première partie, une étude bibliographique est menée sur : la présentation des matières végétale et leurs composition chimique puis on passera à l'étude des huiles végétales et des polyphénols

Dans la seconde partie, nous détaillerons l'outil méthodologique utilisé :

L'extraction de l'huile végétale et les polyphénols de deux variétés d'épis de blé Vitron et Simeto par solvant volatil puis la caractérisation physico-chimique et analyse chromatographiques et spectroscopiques afin d'élucider leurs structures chimiques.

En dernier, l'étude du pouvoir antioxydant et répulsif de l'huile végétale et des polyphénols.

Dans la troisième partie, nous récapitulons cette étude avec une conclusion générale.

1. Présentation de l'espèce

1.1. Développement de la plante de blé

Blé est un terme générique qui désigne plusieurs céréales appartenant au genre *Triticum*. L'épi de blé comporte une tige pleine coudée et étranglée à intervalles réguliers et portant alternativement deux rangées d'épillets. Un épillet regroupe trois fleurs à l'intérieur de deux glumes. Chaque fleur est dépourvue de pétales, et entourée de deux glumelles (pièces écailleuses non colorées). Elle contient trois étamines (pièces mâles), un ovaire surmonté de deux styles plumeux (les pièces femelles). La fleur du blé est dite cléistogame, c'est-à-dire que, le plus souvent, le pollen est relâché avant que les étamines ne sortent de la fleur. Il s'attache alors au stigma, où peut se produire la fécondation. [10]



Figure 1.1 : Deux épis de blé dur et Deux épillets de blé dur. [10]

1.2. Les espèces cultivées du blé

1.2.1. Le blé dur

Le blé dur est une céréale, variété de blé cultivée depuis la préhistoire, connue pour son grain dur et vitreux. Il est riche en protéines, il sert à faire les pâtes ou encore la semoule. Il en existe près de 50 variétés. Les agriculteurs choisissent leur variété en fonction de leurs conditions de culture (sol, climat, latitude, résistance à certaines maladies) et des débouchés.

1.2.1.1. Classification de blé dur

Tableau 1.1: classification de blé dur. [11]

Règne	<i>Plantae</i> (Règne végétale)
Division	<i>Magnoliophyta</i> (Angiospermes)
Classe	<i>Liliopsida</i> (Monocotylédons)
S/classe	<i>Commelinidae</i>
Ordre	<i>Poale</i>
Famille	<i>Poaceae</i> (Ex Graminées)
S/famille	<i>Triticeae</i>
Tribu	<i>Triticeae</i> (Triticées)
S/tribu	<i>Triticinae</i>
Genre	<i>Triticum</i>
Espèce	<i>Durum</i>

1.2.2. Blé tendre : (*Triticumaestivum*)

Le blé tendre, également appelé froment, est l'espèce de blé actuellement la plus cultivée, Le blé tendre comme de nombreuses plantes cultivées, a une origine complexe. Toutefois, comme l'ensemble des blés, son origine géographique se situe dans le croissant fertile du

Moyen-Orient. Connu depuis plus de 10 000 ans, sa présence en abondance aurait incité des hommes à se sédentariser. Ce sont les premiers agriculteurs de notre histoire. Le blé tendre permet de fabriquer une diversité de produits nécessaires à notre alimentation : farine, pain, biscuits, barres de céréale, soupes.

Avec une production annuelle mondiale de près de 400 millions de tonnes, le blé tendre offre de nombreux débouchés. Entre alimentation humaine, alimentation animale et utilisation dans l'industrie, sa présence dans notre vie de tous les jours est essentielle. Aussi une grande quantité de blé sous forme de grains. Plus récemment, le blé est utilisé dans l'industrie. Pour fabriquer des biocarburants, Pour glacer le papier, ou pour isoler les maisons, le blé est désormais Partout.

1.2.2.1. Classification de blé tendre :

Tableau 1.2 : Classification de blé tendre.

Nom scientifique	Triticuma estivum
Famille	Poaceae
Ordre	cyperales
Rang	Espèce
Classification supérieure	Blé
Sous-famille	Pooideae
Sous-classe	Commelinidae

2. Les huiles végétales

2.1. Définition

Les huiles végétales sont des sources privilégiées de macronutriments essentiels, l'acide linoléique oméga 6 et l'acide alpha-linoléique oméga 3, et de micronutriments (vitamine E, phytostérols).leur devenir au cours des opérations culinaires de cuisson.

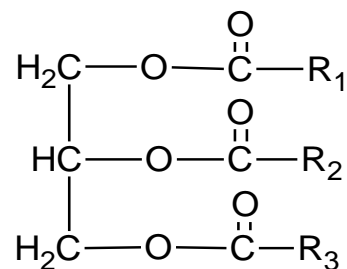
Les matières grasses végétales sont essentiellement constituées d'acides gras représentés par les triglycérides. A ces acides gras s'ajoutent d'autres constituants non glycéridiques encore appelés constituants mineurs et quelques substances anti-nutritives. [12]

2.2. La structure chimique des huiles végétales

Les huiles végétales se composent essentiellement de triglycérides (98 à 99%) ou ester du glycérol n le reste étant insaponifiable (cires, glucides, stérols).

2.2.1. Les triglycérides

Les triglycérides sont des composés de trois molécules d'acide gras estérifiant à une molécule de glycérol. Les triglycérides constituent la majeure partie des lipides alimentaires et des lipides de l'organisme stocké dans le sang, ou ils sont associés à des protéines spécifiques [10].



R1, R2, R3 : sont des hydrocarbures saturés ou insaturés qui peuvent être identiques ou différents.

Figure 1.2 : Les triglycérides

2.2.2. Les acides gras

Les acides gras sont des molécules organiques comprenant une chaîne carbonée terminée par un groupement carboxyle

Chaque molécule d'acides gras (R-COOH) possède une fonction acide (-COOH) qui peut réagir par estérification avec l'un des trois et une fonction alcool (-OH) du glycérol pour former un triester (triglycéride).

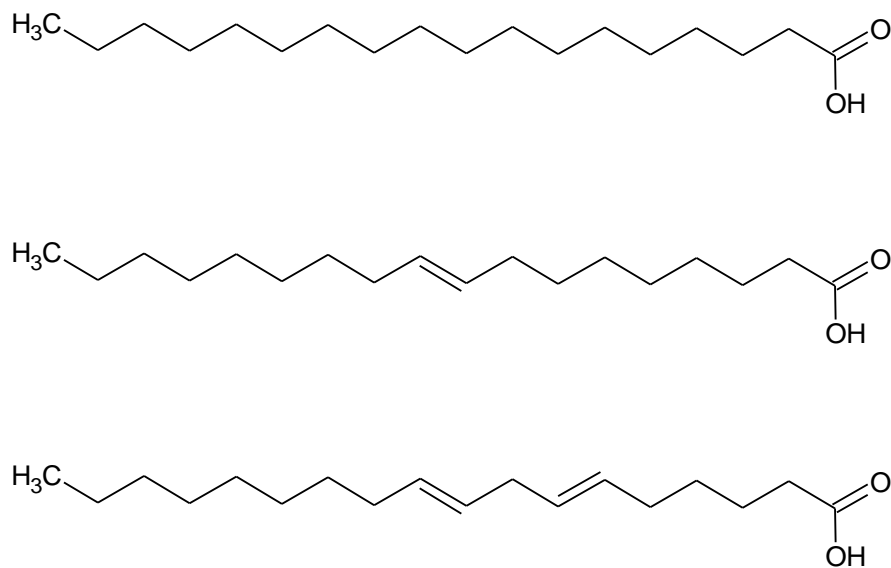
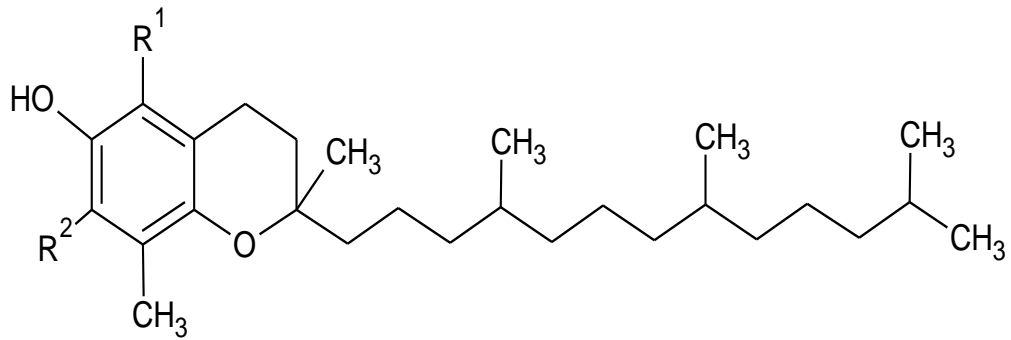


Figure 1.3 : structures semi développées d'acide stéarique, acide oléique et acide linoléique respectivement

2.2.3. Les constituants mineurs

Ces composés, bien que mineurs quantitativement, peuvent être nutritionnellement majeurs. Ils comportent deux fractions : la fraction insaponifiable (Les Tocophérols et caroténoïdes) et la fraction soluble [12].

- **Vitamine E** : il agit comme un antioxydant dans Beaucoup d'huiles végétales et de produits tirés de ceux-ci contiennent des concentrations appréciables de vitamine E (tocophérol) que certaines méthodes de traitement risquent de réduire.
- **Vitamine A et caroténoïdes** : Les caroténoïdes sont des hydrocarbures polyisopréniques hautement insaturés, liposolubles.



Si :

$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$: α -Tocophérol

$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$: β -Tocophérol

$R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$: γ -Tocophérol

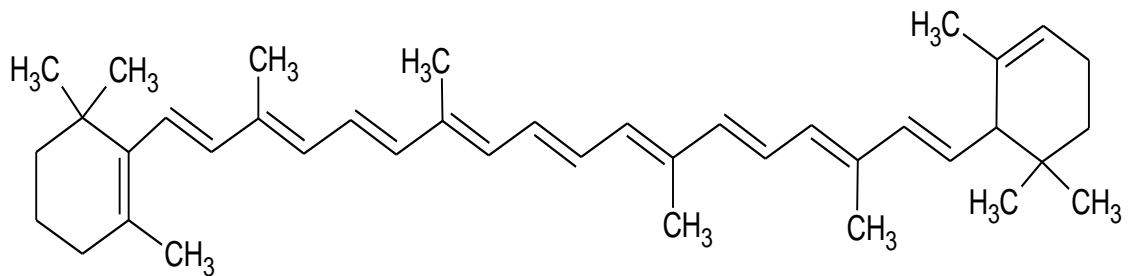


Figure 1.4 : structure de quelques caroténoïdes et tocophérols

2.3. Propriétés physico-chimiques des matières grasses

2.3.1. Propriétés physiques

L'indice de réfraction est la principale propriété physique des lipides, il est considéré comme étant un paramètre de pureté d'un corps gras. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un réfractomètre ou la valeur de cet indice pour l'huile de bé varie entre 1.371 et 1.461.

2.3.2. Propriétés chimiques

Elles résultent de la structure des acides gras qui ont un groupement carboxyle et éventuellement comporte une ou plusieurs double-liaisons.

a. Propriétés dues à la fonction carboxylique :

Les acides gras réagissent avec les hydroxydes métalliques pour donner des sels d'acides gras appelés « savons » (saponification).

b. Propriétés dues à la présence éventuelle d'une double-liaison :

La chaîne hydrocarbonée des acides gras est chimiquement inerte, mais la présence de double-liaisons dans un lipide permet de l'hydrogéner et entraîne souvent son oxydation.

-Hydrogénation et halogénéation : l'hydrogénation concerne les acides gras insaturés qui peuvent fixer l'hydrogène en donnant des acides gras saturés.

- Oxydation : les double-liaisons sont des zones fragiles, ainsi, les oxydants peuvent les oxygéner en formant des époxydes et des peroxydes. La formation des peroxydes s'accompagne de l'apparition de produits secondaires (aldéhydes, cétones, acides et peroxydes) responsables du rancissement (Figure 1.5). On mesure expérimentalement l'indice de peroxyde d'un lipide pour apprécier ses qualités de conservation.

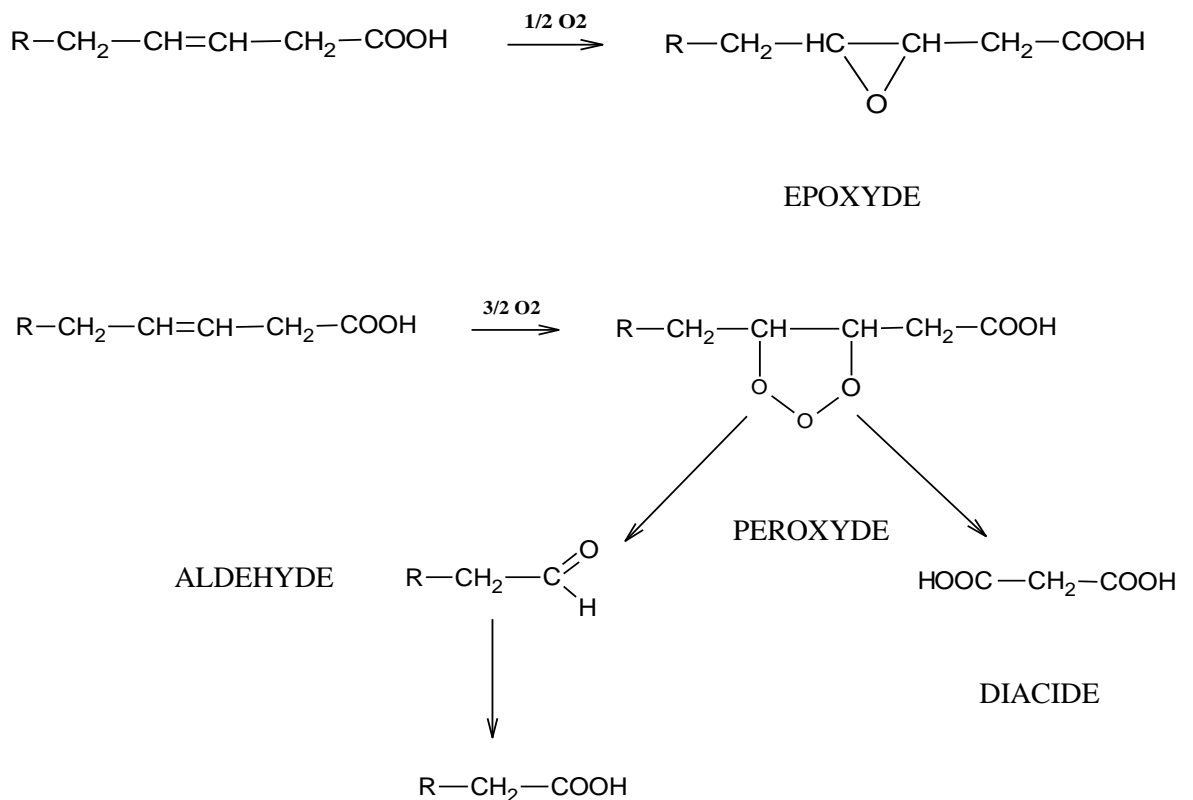


Figure 1.5 : Oxydation des acides gras.

2.4. Procédés d'extraction des huiles végétales

2.4.1. Procédé classique

Dans les unités d'extraction classique, le processus d'extraction d'huile consiste aux différentes étapes suivantes :

- 1) Broyage : Il est réalisé par des meules en pierre de granit, qui tournent dans un bac dont le sol est également en pierre. Ce broyage est réalisé manuellement ou par l'intermédiaire d'un animal. Cette étape permet donc d'obtenir une pâte qui contient de la matière solide (débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires, etc.) et des fluides (huile et eau de végétation, c'est-à-dire l'eau contenue dans les cellules de la graine).
- 2) Séparation des phases : La pâte produite est mise sur des scourtins (des disques en fibres végétales). Ensuite, une extraction de l'huile est réalisée par une pression. Le pressage génère un sous-produit solide appelée grignons. Ces grignons sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation. Ils sont constitués par les résidus de la peau, de la pulpe, et les fragments des noyaux.
- 3) Une séparation par décantation des phases liquides (huile et eau de végétation) est effectuée. Cette séparation se fait à l'air libre dans des bacs en ciment, en faïence ou en argile.

Un sous-produit liquide a été généré à la fin de cette étape, appelé les margines. C'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par sédimentation après le pressage ou centrifugation. Ce liquide a une odeur agréable mais un goût amer. Cet effluent relativement riche en matières organiques constitue un facteur de pollution qui crée un problème réel à l'industrie oléicole.

2.4.2. Procédé discontinu ou système à super presse

Les graines réceptionnées dans les huileries traditionnelles passent directement par les étapes suivantes :

- 1) Broyage : il est réalisé par des meules. Les meules utilisées pour le broyage sont légèrement décentrées par rapport à l'axe de rotation, ce qui accentue la possibilité d'écrasement des graines.
- 2) Malaxage : cette étape permet de libérer le maximum d'huile. Des raclettes ramènent en permanence la pâte sous les meules qui jouent alors le rôle de malaxeuses. La pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ.

- 3) Séparation des phases : la pâte est alors placée en couche de 2 cm d'épaisseur environ sur des disques en fibre de nylon (les scourtins), eux-mêmes empilés les uns sur les autres autour d'un pivot central (appelé aiguille) monté sur un petit chariot. L'ensemble est placé sur un piston de presse hydraulique qui permet de faire subir à la pâte une pression de l'ordre de 100 kg.cm^{-2} . La phase liquide s'écoule dans un bac. Les grignons restent sur les scourtins. Cette opération dure environ 45 minutes. Ensuite, chaque scourtin est débarrassé de ses grignons en le tapant comme lors du nettoyage d'un tapis.
- 4) Décantation : l'huile, ayant une densité inférieure à celle de l'eau, donc elle remonte à la surface. Il s'agit de la décantation naturelle. Cependant cette méthode n'est presque plus utilisée, en raison de sa lenteur et de la difficulté pour bien séparer l'huile de l'eau au voisinage de l'interface entre les deux fluides. Ce sont des centrifugeuses verticales à assiettes qui permettent aujourd'hui de séparer l'huile des margines.

2.4.3. Procédé continu

Il existe deux types du procédé d'extraction continu : système par centrifugation à trois phases et système par centrifugation à deux phases.

a. Système d'extraction par centrifugation à trois phases :

Les graines, une fois réceptionnées, subissent des traitements préliminaires tels que l'effeuillage, l'épierrage (enlèvement des pierres) et le lavage afin d'avoir de l'huile de bonne qualité.

- 1) Broyage : il est réalisé par des broyeurs mécaniques à disques ou à marteaux. Ces broyeurs peuvent travailler en continu, la pâte étant obtenue presque instantanément.
- 2) Malaxage : la pâte est versée dans un bac en inox modérément fluidifiée avec l'eau tiède, dans lequel tourne une spirale ou une vis sans fin, également en inox.
- 3) Séparation des phases : elle consiste à séparer la partie solide (grignons) de la partie fluide (marges). La pâte malaxée est injectée par une pompe dans une centrifugeuse dont l'axe est horizontal (décanteur horizontal).

- 4) Décantation : on utilise des centrifugeuses verticales à assiettes qui permettent de séparer l'huile des margines.

b. Système d'extraction par centrifugation à deux phases :

Les grains subissent les mêmes étapes d'effeuillage, d'épierrage, de lavage et de broyage, de malaxage et de décantation que celles du système précédent à trois phases. Cependant, ce présent procédé d'extraction des grains fonctionne avec un nouveau décanteur avec centrifugation à deux phases qui ne nécessite pas l'adjonction d'eau pour la séparation des phases huileuses et solides contenant des grignons et les margines.

Ce décanteur à deux phases permet l'obtention de rendements en huile légèrement plus élevés que ceux obtenus par le décanteur conventionnel à trois phases et le système de presse. En outre, il ne procède pas à l'augmentation du volume des margines.

2.4.4. Extraction par solvant

L'extraction par solvants des huiles et graisse est essentiellement réalisée industriellement en mettant en contact la matière oléagineuse à traiter avec un solvant approprié. On obtient ainsi une solution d'huile dans le solvant ou mélange dont la concentration varie suivant la qualité du solvant et la richesse en huile de l'oléagineux traité.

Ce mélange, après filtration et concentration, est soumis à l'action de la chaleur dans un évaporateur puis dans une colonne finisseuse sous vide comportant une injection de vapeur pour l'élimination totale des dernières traces de solvant. Les vapeurs ainsi produites sont condensées dans des appareils classiques et l'huile obtenue est refroidie et stockée en attendant le raffinage.

Le solvant condensé est recueilli dans un séparateur où il est débarrassé de l'eau provenant de la vapeur injectée et de l'humidité des produits traités. L'extraction est réalisée par un appareil de soxhlet ou un appareil de Lickens-Nickersen.

2.5. Application des huiles végétales

2.5.1. Activité antioxydante de l'huile végétale

Selon l'article du journal international de la biologie et la chimie A. Merpuane et al. /Int. J. Biol. Chem. vol 8.n°4.P 1865-1870, August 2014 une activité antioxydante est faite sur les huiles végétales afin de déterminer la teneur en composés phénoliques totaux de l'huile de

mais de la variété Chemlal obtenue par extraction. La teneur phénolique a été déterminée par la méthode universelle Folin-Ciocalteu, alors que l'activité antioxydante a été évaluée par le test des radicaux libres 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl. Les résultats obtenus révèlent une possible utilisation de cette huile dans la lutte contre les maladies liés au stress oxydant ce qui nous a conduits à déterminer aussi la teneur en composés phénoliques dans notre huile végétale de blé par test DPPH.[13]

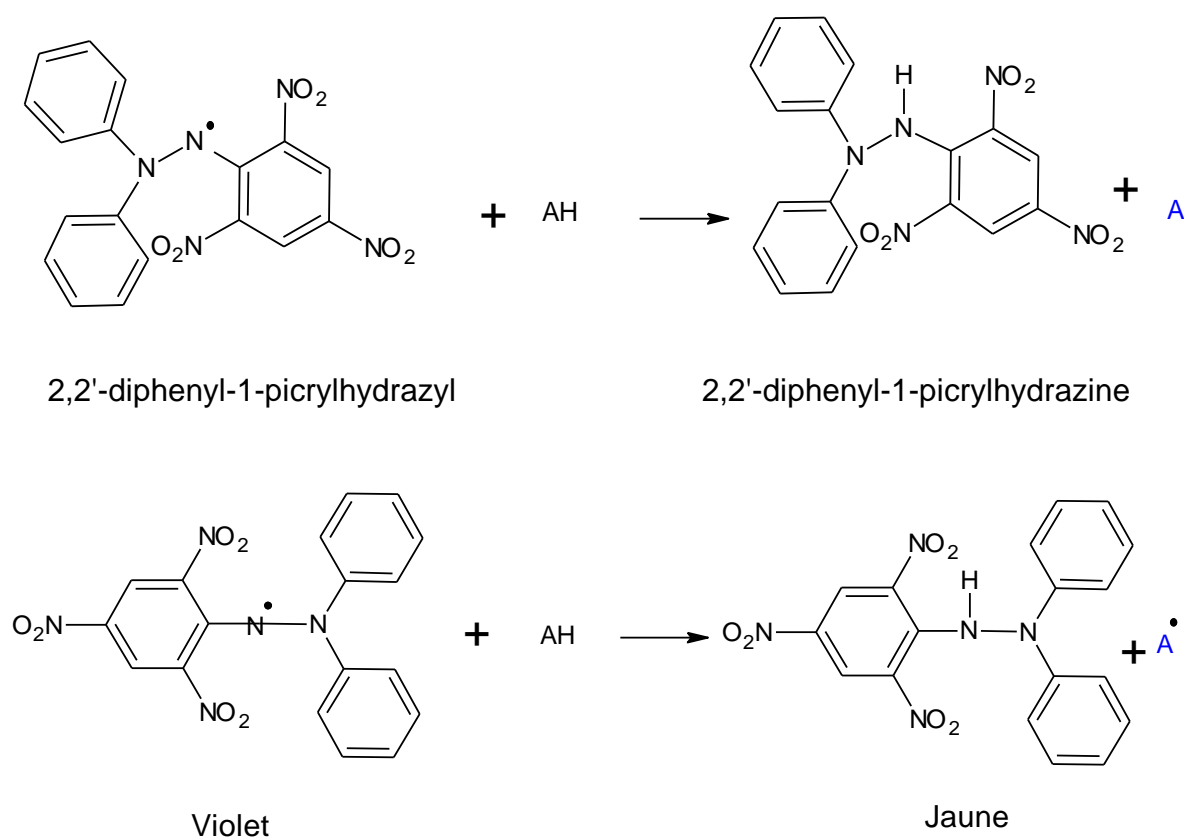


Figure 1.6 : Réaction de test DPPH (CONGO ,2012)

2.5.2. Effet répulsif de l'huile végétale :

D'après l'article FAO, 1993. « Le maïs dans la nutrition humaine », NO T0395, version 25. Et l'article FAO, 2003. « La Culture traditionnelle du Niébé au Sénégal ». Etude de cas, p 46, une étude sur l'effet répulsif a été faite sur le maïs qui a été contaminé (Le puceron *Rhopalosiphum maidis* (Fitch) qui se nourrit préférentiellement de plantes de maïs saines **et le charançon sitophilus oryzae**) qui sont les deux insectes inféodés aux céréales. Elles se multiplient dans les graines sèches et causent beaucoup de dommages aux stocks, ce qui est similaire dans notre cas ou les adultes de sitophilus oryzae sont des vrais ravageurs de blé

en Algérie [14-15]. L'effet répulsif vis-à-vis de *R.Maidis* des substances volatiles émises par les plantes attaquées peut s'expliquer de différentes manières. La production des composés volatiles par la plante peut permettre soit d'informer les autres ravageurs de la présence de concurrents phytophages soit d'attirer les ennemis naturels des pucerons. La présence de molécules secondaires répulsives ne signifie pas nécessairement une inhibition complète de la nutrition du ravageur.

Les dégâts causés par les insectes sont les plus importants. Même si le problème se pose de manière globale, il est plus important dans les pays en voie de développement et dans ceux de l'Afrique en particulier à cause des conditions climatiques favorables à leur développement [10].

L'utilisation d'insecticides ou fumigènes de synthèse est l'une des méthodes de lutte efficace contre ces ravageurs [8]. Malheureusement, cette méthode dégage des inconvénients qui limitent son emploi. Il s'agit notamment de la présence dans les denrées de résidus, du développement de souches d'insectes résistantes à ces insecticides, de la pollution de l'environnement, de nombreux cas d'intoxication et d'empoisonnement signalés dans certains pays, ainsi que de prix relativement élevés et la rareté des produits de bonne qualité sur les marchés locaux.

2.6. Matériels biologiques :

Le charançon du blé est un coléoptère faisant partie de la famille des *Cucurlionidae*, sous famille des *Dryophthorinae* le genre *Sitophilus*. Ce charançon est un insecte ravageur des céréales stockées, dont les larves se développent à l'intérieur des grains, Il attaque non seulement le blé, mais également la plupart des céréales : avoine, seigle, orge, maïs, etc., ainsi que les produits dérivés (farine) et d'autres graines, notamment de Fabaceae (légumineuses), Caractérisés par le prolongement de la tête en forme de rostre à l'extrémité de laquelle se trouvent les pièces buccales broyeuses, ainsi que leur capacité à se développer à l'intérieur des grains.

La présence de *Sitophilus oryzae* dans un lot de céréales ou de produits dérivés entraîne des pertes quantitatives dont l'importance est proportionnelle au degré d'infestation et au taux d'accroissement de l'espèce, les dommages sont causés par l'adulte qui se nourrit, mais surtout par la larve.

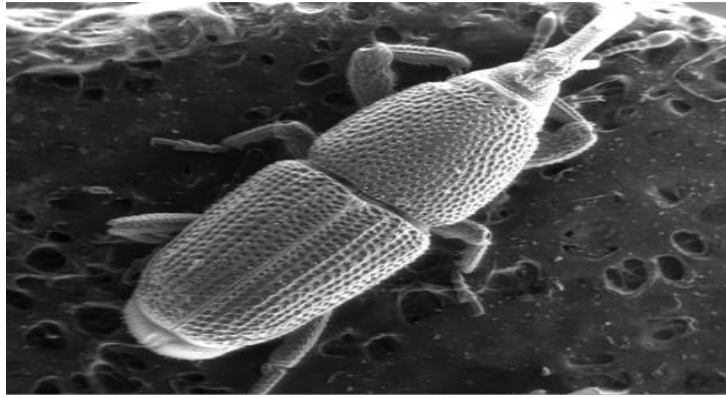


Figure 1.7 : Adulte de *Sitophilus oryzae* (photo original, avec microscope électronique à balayage, grossissement zoom 82×).

Cet essai consiste à mettre directement en contact les insectes adultes mâles et femelles avec les acides gras et les polyphénols dans des boîtes à pétri en verre.

3. Les composés phénoliques

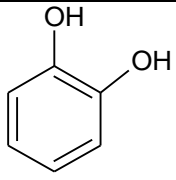
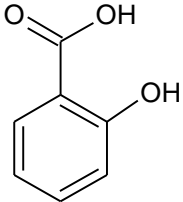
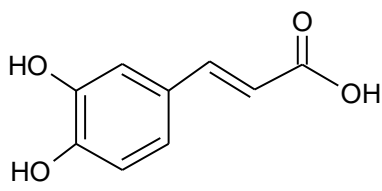
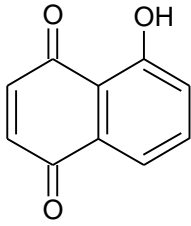
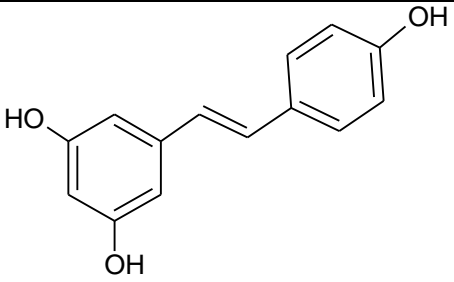
3.1. Définition

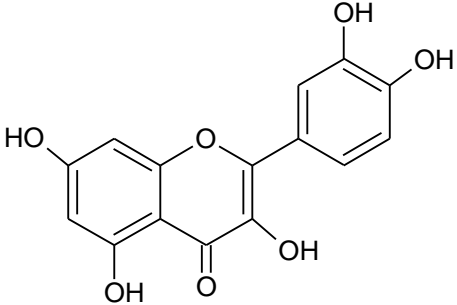
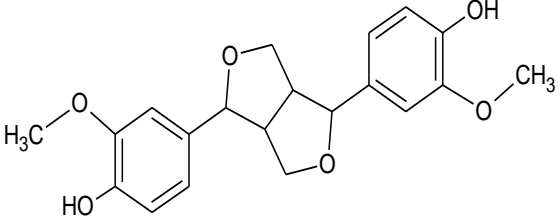
Les polyphénols constituent un groupe important de métabolites secondaires, environ 10 000 composés ont été caractérisés jusqu'à aujourd'hui. La plupart des molécules phénoliques sont formées à partir de deux acides aminés aromatiques la tyrosine et surtout de la phénylalanine. Ces acides aminés sont formés de façon variable suivant les végétaux, La désignation générale «composés phénoliques» concerne à la fois les mono-, di- et polyphénols dont les molécules contiennent respectivement une, deux ou plusieurs fonctions phénoliques [16].

3.2. Les principales classes des composés phénoliques

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes (Tableau 1.3) qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C6 à des formes très polymérisées). Ensuite par le degré de modification de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation et de méthylation, etc.). Enfin par les liaisons possibles de ces molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines, etc.) [17]. Les formes phénoliques les plus simples présentent des structures chimiques allant de simple phénol en C6 aux flavonoïdes en C15 et à des molécules proches.

Tableau 1.3 : Les principales classes des composés phénoliques [17].

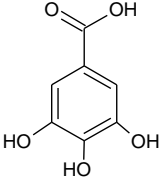
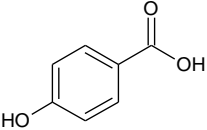
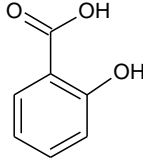
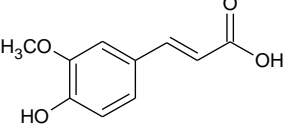
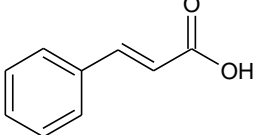
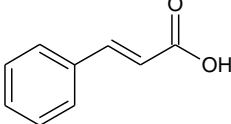
Squelette carbonée	Classe	Exemple	Structure
C ₆	Phénols simples	Catéchol	
C ₆ - C ₁	Acides hydroxybenzoïques	Acide salicylique	
C ₆ - C ₃	Acides hydroxycinnamiques Coumarines	Acides caféique	
C ₆ - C ₄	Naphtoquinones	Juglone	
C ₆ - C ₂ - C ₆	Stilbènes	Resvératrol	

Squelette carbonée	Classe	Exemple	Structure
$C_6 - C_3 - C_6$	Flavonoïdes <ul style="list-style-type: none"> • Flavonols • Anthocyanes • Flavanols • Flavanones 	Quercétine	Quercétine 
$(C_6 - C_3)_2$	Lignanes	Pinorésinol	

3.2.1. Acides phénoliques

On distingue deux principales classes d'acide phénolique ; les dérivés de l'acide benzoïque et les dérivés de l'acide cinnamique. La concentration de l'acide hydroxy benzoïque est généralement très faible chez les végétaux comestibles. Ces dérivés sont assez rares dans l'alimentation humaine par contre ceux d'acides hydroxycinnamiques sont très présents [16].

Tableau 1.4 : Quelques acides phénoliques reportés chez les céréales

Acides phénoliques	Grains
<p>Acides Hydroxybenzoïques :</p> <p>Gallique </p> <p>-p-Hydroxybenzoïque </p> <p>-salicylique </p>	<p>Mils, riz, sorgho</p> <p>Orge, maïs, mils, avoine, seigle</p> <p>Blé, riz, sorgho</p>
<p>Acides hydroxycinnamiques :</p> <p>Férulique </p> <p>-p-coumarique </p> <p>Cinnamique </p>	<p>Orge, maïs, avoine, seigle</p> <p>Orge, maïs, seigle, avoine</p> <p>Blé, maïs, sorgho</p>

3.2.2. Les flavonoïdes et leurs dérivés

Les flavonoïdes représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal. Ce sont des pigments quasiment universels des végétaux qui sont en partie responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. On les trouve dissous dans la vacuole des cellules à l'état d'hétérosides ou comme constituants de plastes particuliers, les chromoplastes [18]. Par définition, les flavonoïdes sont des composés qui ont en commun la structure du diphenylpropane (C6-C3-C6) ; les trois carbones servant de jonction entre les deux noyaux benzéniques notés A et B forment généralement un hétérocycle oxygéné C [16].

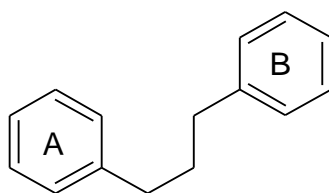


Figure 1.8 : Structure générale des flavonoïdes

De Rijke et coll. [19] ont classé les flavonoïdes en 6 familles, Au sein de ces six familles, deux types de structures ont été relevés, celui des flavonoïdes au sens strict (chalcones, les aurones, les flavones, les flavanes, les flavanones, les flavanols, les flavonols et les flavanonols dont la structure porte le noyau aromatique B en position 3 sur la chaîne C3 et celui des isoflavonoïdes dont le noyau aromatique B est en position 2 sur la chaîne C3.

Les anthocyanes (du grec *anthos*, fleur et *Kuanos*, bleu violet) terme général qui regroupe les anthocyanidols et leurs dérivés glycosylés [18]. Les anthocyanines sont des flavonoïdes porteurs d'une charge sur l'oxygène de l'hétérocycle C. La structure de base des anthocyanines est caractérisée par un noyau "flavon" généralement glucosylé en position C3 [19]. Les anthocyanes se différencient par leur degré d'hydroxylation et de méthylation, par la nature, le nombre et la position des oses liés à la molécule. L'aglycone ou anthocyanidine constitue le groupement chromophore du pigment.

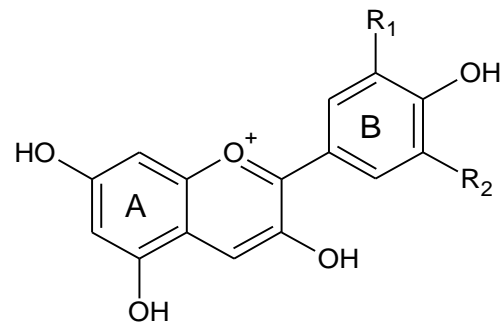


Figure 1.9. Structure générale des anthocyanes

3.2.3. Les tanins

Le terme tanin dérive de la capacité de tannage de la peau animale en la transformant en cuir par le dit composé. Les tanins sont un groupe des polyphénols à haut poids moléculaire. Les tanins sont des molécules fortement hydroxylés et peuvent former des complexes insolubles lorsqu'ils sont associés aux glucides, aux protéines et aux enzymes digestives, réduisant ainsi la digestibilité des aliments. Ils peuvent être liés à la cellulose et aux nombreux éléments minéraux [20]. On distingue : les tanins hydrolysables et condensés.

➤ Les tanins hydrolysables

Ces tanins sont des dimères d'acide gallique condensés sur un dérivé glycosyle, Ils comprennent l'acide gallique et les produits de condensation de son dimère, l'acide hexahydroxy diphénique. Comme leur nom l'indique, ces tanins subissent facilement une hydrolyse acide et basique, ils s'hydrolysent sous l'action enzymatique et de l'eau chaude [18].

➤ Les tanins condensés :

Appelés aussi proanthocyanidines ou procyanidines, les tanins condensés, sont des polyphénols de masse molaire élevées. Ils résultent de la polymérisation autooxydative ou enzymatique des unités de flavan-3,4-diol liées majoritairement par les liaisons C4-C8 (parfois C4-C6) des unités adjacentes, et se nomment ainsi pro anthocyanidines de type B.

3.3.Rôle et intérêt des composés phénoliques

Les composés phénoliques peuvent intervenir dans certains aspects de la physiologie de la plante (lignification, régulation de la croissance, interactions moléculaires avec certains microorganismes symbiotiques ou parasites...), dans les interactions des plantes avec leur environnement biologique et physique (relations avec les bactéries, les champignons, les insectes, résistance aux UV); soit directement dans la nature soit lors de la conservation après récolte de certains végétaux; dans les critères de qualité (couleur, astringence, amertume, qualités nutritionnelles...) qui orientent les choix de l'homme dans sa consommation des organes végétaux (fruits, légumes, tubercules...) et des produits qui en dérivent par la transformation; dans les variations de certaines caractéristiques des végétaux lors des traitements technologiques (préparation des jus de fruits, des boissons fermentées...) pendant lesquels apparaissent fréquemment des brunissements enzymatiques qui modifient la qualité du produit fini [16].

3.3.1. Activité antioxydante des polyphénols

Selon Denes (2006) plusieurs protocoles de dosage mesurent l'activité antioxydante par Piégeage des radicaux libres, c'est-à-dire l'activité antiradicalaire, le test au DPPH (2, 2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl), basé sur le piégeage du radical libre stable DPPH par une molécule antiradicalaire, ce qui entraîne la décoloration du DPPH [21]. Le test est basé sur le piégeage de radicaux libres et mesure une activité anti radicalaire. Aussi, il est rapide et facile à mettre en œuvre, s'effectue à température ambiante, ceci permettant d'éliminer tout risque de dégradation thermique des molécules testées. Les cinq espèces qui ont montré les teneurs les plus élevées en phénols totaux, à savoir: blé dur, blé tendre, orge, triticale et seigle, ont fait l'objet de ce test. Les extraits actifs utilisés représentent les polyphénols présents dans les deux variétés de blé dur Vitron et Simeto. Cette analyse a été employée pour examiner le potentiel des piégeages des radicaux libres dans des extraits de ces céréales [22].

3.3.2. Effet répulsif des polyphénols

L'infestation des céréales par les insectes au niveau des stocks est due à plusieurs espèces, celles primaires étant les plus dangereuses. Le charançon du blé est un coléoptère faisant partie de la famille des Curculionidé, sous famille des Dryophthorinae le genre Sitophilus, ce dernier comprend trois espèces : *S.granarius* L, *S. oryzae* L, *S. zeamais*. Ce charançon est

un insecte ravageur des céréales stockées, dont les larves se développent à l'intérieur des grains. Il attaque non seulement le blé, mais également la plupart des céréales : avoine, seigle, orge, maïs, etc., ainsi que les produits dérivés (farine) et d'autres graines, notamment de Fabaceae (légumineuses). Caractérisés par le prolongement de la tête en forme de rostre à l'extrémité de laquelle se trouvent les pièces buccales broyeuses, ainsi que leur capacité à se développer à l'intérieur des grains. La présence de *Sitophilus oryzae* dans un lot de céréales ou de produits dérivés entraîne des pertes quantitatives dont l'importance est proportionnelle au degré d'infestation et au taux d'accroissement de l'espèce, les dommages sont causés par l'adulte qui se nourrit, mais surtout par la larve [24].

D'après l'étude qui a été faite au Cameroun au niveau de laboratoire de chimie appliquée et environnementale de l'université de Dschang de novembre 2003 à avril 2004 par Agnès Flore Ndomo, A.L. Taponjoui, F. Tendonkeng de l'extrait des feuilles sèches de *Callistemon viminalis* contre les adultes de *Sitophilus oryzae*, principal ravageur des céréales en Algérie a montré que les composés phénoliques présent dans cet extrait ont un effet répulsif puissant qui préserve et contribue à la conservation de cette plante ce qui est similaire à notre cas dans les deux variétés de blé dur Vitron et Simeto [23].

1. Matériels

1.1. Matériels végétales

Les analyses effectuées ont porté sur les épis de deux variétés de blé dur (figure 2.1 et figure 2.2), pour éliminer tous risques d'infestation antérieure par des déprédateurs venant du champ des céréales, les échantillons ont été fermés dans des sacs en polyéthylène et ensuite stockés dans un congélateur pendant plus d'une semaine à une température inférieure à 15 °c.



Figure 2.1 : Les épis de blé broyés

Ce travail a porté sur deux variétés d'épis de blé suivants :

1.1.1. Vitron



Figure 2.2 : Les épis de blé dur de la variété Vitron

Le blé dur Vitron est une obtention du CIMMYT et introduite en Algérie d'Espagne en 1986. C'est une variété précoce à paille courte, l'épi est blanc avec des barbes brunes à noires. Elle est sensible à la rouille brune et l'helminthosporiose. Son rendement atteint 48qx/ha.

- **Origine :** Espagne.
- **Pédigrée :** Capeiti x valvona.
- **Obtenteur :** IAO ITALIO.
- **Demandeur :** ITGC.
- **Année d'inscription :** 1998.

1.1.2. Simeto

C'est une nouvelle variété performante introduite en 2004. Le blé Simeto à des feuilles alternées, formées d'un chaume de 90 à 100 cm, portant un épi blanc et un grain moyen. Cette variété d'hiver est très rustique et remarquablement résistante au froid, à la verse et à la sécheresse ainsi qu'aux différentes maladies. Son rendement atteint 38 qx/ha.



Figure 2.3 : Les épis de blé dur de variété Simeto

- **Origine** : Italie
- **Pédigrée** : Capeiti x valvona
- **Obtenteur** : IAO ITALIO
- **Demandeur** : ITGC
- **Année d'inscription** : 1998

Tableau 2.1 : Caractéristiques technologiques des deux variétés de blé dur cultivées en Algérie durant la campagne 2016/2017 (CNCC, 2017)

Variétés de blé dur	Caractéristiques technologiques
Vitron	Très bonne valeur semoulière, indice de jaune faible, teneur en protéines suffisantes, qualité moyenne de protéines, tenue à la cuisson acceptable, supporte peu la sur cuisson.
Simeto (SERSOU)	Bonne valeur semoulière, faible indice de jaune, indice de brun un peu élevé, teneur élevée satisfaisante en protéines, très bonne qualité des protéines, bonne tenue à la cuisson, ne supporte pas la sur cuisson.

1.2. Analyses chromatographiques

1.2.1. Spectrophotométrie infrarouge

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER. Les fréquences d'absorption sont exprimées en cm^{-1} à leur maximum.

1.2.2. Analyse par chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la spectrométrie de Masse (CG/MS) :

Tableau 2.2 : Conditions opératoires de CG/MS

Injecteur	Température : 250°C Mode d'injection : splitless Volume injecté : 0.2 µL
Colonne	Type : HP-5MS Dimension : 30m*D _{int} 0.025 mm épaisseur film 0.25 µm Phase stationnaire : 5% phenyl 95% demethylpolysiloxane (Autre : spécifier)
Température du four	70°C 5 min, 5°C/min jusqu'à 130°C, isotherme pendant 2 min ; 3min jusqu'à 220°C isotherme pendant 7min ; 6°C/min jusqu'à 240°C isotherme pendant 5 min Durée d'analyse : 64 min Gaz vecteur : Hélium pureté : N6 Débit GV : 1.5 ml/min
Détecteur de mass	Mode d'analyse : Scan TIC (de 30 à 550) Délai du solvant : 8 min Température de l'interface : 270°C Type d'ionisation : impacte électronique Intensité du filament : 70 ev Type de l'analyseur de mass : Quadripôle Température de la source : 230°C
Equipement	Chromatographe : Hewlett Packard Agilent 6890 plus Spectromètre de masse : Hewlett Packard Agilent

1.2.3. Analyse par chromatographie en HPLC

Tableau 2.3. Conditions opératoires de HPLC

phase mobile A	50 mM H ₃ PO ₄ , pH = 2.5
Phase mobile B	Acétonitrile
Elution isocratique	95% A/5% B, 0-5 min
Pente linéaire	5% A/5% B to 50% A/ 50% B, 5-55 min
Elution isocratique	50% A/50% B, 55-65 min
Pente linéaire	0% A/50% B to 95% A/5% B, 65-67 min
Temps d'analyse	+ 67 min
Longueur d'onde	$\lambda = 280 \text{ nm} - 320 \text{ nm}$
Le débit de la phase mobile	0.7 mL/min
Le volume d'injection	10ul

1.3.Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisés lors des manipulations sont les suivants :

- Ether de pétrole 40°C-60°C pour l'extraction de l'huile végétale
- Le méthanol pour l'extarction des polyphénols CH₃-OH
- Le réactif Folin-ciocalteu pour le dosage colorimétrique
- Acide gallique C₇H₆O₅ pour la courbe d'ethalonnage

- Ether diéthylique C₄H₁₀O
- Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃
- Le DPPH pour effectuer l'activité antioxydante
- Le DMSO
- Le BHA témoin pour l'effet répulsive

1.4.Méthodes de travail

1.4.1. Extraction des huiles végétales et des polyphénols

1.4.1.1. Extraction par solvant volatil

La méthode d'extraction par montage Soxhlet est la méthode de référence utilisée pour l'extraction des huiles végétales à partir des épis de blé broyées. C'est une méthode gravimétrique, puisqu'on pèse l'échantillon au début et le produit d'extraction à la fin. [25]

Il s'agit d'extrait de plantes obtenu au moyen de solvants non aqueux (hexane, éther de pétrole etc.), mais aussi de graisses, des huiles (absorption des composés volatils lipophiles par les corps gras). Le Soxhlet est constitué d'un :

- Ballon contenant une réserve de solvant.
- Extracteur proprement dit permettant le contact entre le solvant et le solide dans une cartouche poreuse.
- Siphon qui permet l'évacuation de la solution vers le ballon.
- Réfrigérant à eau qui permet la condensation des vapeurs de solvant dans la cartouche.

Le solide est toujours en contact avec le solvant pur grâce au remplissage régulier de la cartouche, ce qui présente les meilleures capacités de solubilisation des composés à extraire. [25]

Premièrement, Nous avons procédé au broyage des épis de blé des deux variétés de blé dur puis on a pesé une quantité de 100g de blé en épis et nous l'avons partagé sur des cartouches en papier filtre pour l'extraction (cette opération a été répétée à chaque épuisement des 100 g d'épis broyé).

Les épis de blé préalablement stockés au congélateur sont pesés et placés dans une moulinette pour être broyées. L'échantillon broyé est entassé dans une cartouche de 50g qui est déposée dans le soxhlet avec 250 ml de solvant pour chaque extraction. Le tout est porté à l'ébullition dans un bain marie. L'ensemble est donc prêt pour l'extraction. Celle-ci a été réalisée à l'aide de l'éther de pétrole 40-60° à ébullition qui dissout graduellement l'huile végétale. Le solvant contenant l'huile végétale retourne dans le ballon par déversements successifs causés par un effet de siphon dans le coude latéral. La matière grasse s'accumule dans le ballon jusqu'à ce que l'extraction soit complète. Une fois l'extraction terminée, l'éther de pétrole est évaporé, généralement sur un évaporateur rotatif.

Les épis de blé issu de l'extraction sont soumis au même processus d'extraction que précédemment mais cette fois-ci avec le méthanol comme solvant. Ce dernier contenant les polyphénols retourne dans le ballon par déversements successifs.

1.4.1.2.Par macération

La macération est une méthode moins rapide que l'extraction par soxhlet, on a pris 100 g de matière végétale broyées avec 400 ml de méthanol et 100 ml d'eau distillée (on a laissé le mélange pendant 48 heures) puis filtration a la fin.

1.4.2. Calcul du rendement

Le rendement en H.V et en polyphénols est le rapport entre le poids des H.V ou des polyphénols extraits et le poids de la biomasse végétale à traiter. Le rendement est exprimé en pourcentage (%) est calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

R(%) : Rendement en huile végétale ou en polyphénols en (%).

m_1 : Masse de l'huile végétale ou des polyphénols en gramme.

m_2 : Masse de la prise d'essai de matière végétale en gramme.

1.4.3. Caractérisation physico-chimiques

La caractérisation d'une huile consiste à :

- Vérifier l'absorbance de l'huile des deux variétés de blé dur.
- Déterminer ses indices physico-chimiques.

1.4.3.1. Indice de réfraction

- Principe

D'après C. Kanko et al, C. R. Chimie 7. « Study of physicochemical properties of essential oils from *Lippia multiflora*, *Cymbopogon citratus*, *Cymbopogon nardus*, *Cymbopogon giganteus* ». Publié par Elsevier SAS pour Académie des sciences en 2004. L'indice de réfraction d'une huile végétale est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. [26]

- Protocole

Les indices de réfraction sont mesurés par la lecture directe de l'angle de réfraction à l'aide d'un Réfractomètre d'Abbe de marque Carl Zeiss à la température ambiante puis ramenés à 20°C par la formule :

$$\eta_D^{20} = \eta_D^{T'} + 0,00045 (T' - 20^\circ\text{C})$$

η_D^{20} = Indice de réfraction à 20°C.

$\eta_D^{T'}$ = Indice de réfraction à la température ambiante ou de mesure.

T' = Température ambiante.

L'appareil est ajusté de manière à donner, à la température de 20 °C, une valeur de 1.333 pour l'eau distillée.

1.4.3.2. Acidité

Noté **A**, représente le pourcentage d'acide gras libre dans une huile, elle s'exprime en pourcentage d'acide gras majoritaire dans la composition de l'huile ou corps gras 18 huile d'olive. C'est un dosage qui consiste à mesurer la quantité d'hydroxyde de sodium ou de

potassium nécessaire pour neutraliser 2 grammes de matière grasse en présence de 50 ml de solvant organique (25 ml d'éthanol a 95 % et 25 ml d'éther d'éthylique) et d'un indicateur coloré (phénophtaléine).la solution vire au rose persistant pour un volume de NaOH ou de KOH correspondant à l'équilibre acido-basique.[27]

- **Préparation de la solution de NaOH 0.1N :**

Dans une fiole de 25 ml : On a dissous 0.1 g de NaOH dans 3 ml d'eau distillée puis on remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'éthanol.

- **Préparation de phénophtaléine :**

Dans une fiole de 25 ml on a dissous 0.025 g dans 25 ml d'éthanol.

L'acidité exprimée en pourcentage d'acide oléique est donnée par la formule suivante :

$$A(\%) = \frac{N \times V \times 282.5}{m \times 1000} \times 100$$

m : Normalité de la solution d'hydroxyde de sodium en éq/l.

V : Volume de titrage en ml.

Masse molaire de l'acide oléique : 282.5 g/mol.

1.4.3.3. Indice de peroxyde

L'oxydation est un phénomène fondamental dans toutes les industries des corps gras ; l'altération chimique des corps gras insaturés par l'oxygène de l'air conduit à la formation d'un peroxyde. L'indice de peroxyde noté **IP** exprimé en microgramme actif par gramme d'huile. [28]

➤ Protocole :

Une prise d'essai d'un gramme de l'huile dissoute dans 10 ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique puis on a ajouté 1 ml de solution d'iodure de potassium (agitation pendant 1 min) puis on a laissé ce mélange se reposer pendant 5min a l'obscurité a une température ambiante ; puis on a ajouté 75 ml d'eau distillée (avec agitation) et quelques gouttes

d'amidon 0.01 N comme indicateur. Un titrage d'iode libérer est fait avec la solution de thiosulfate de sodium 0.01 N tout en agitant vigoureusement. (Un essai à blanc été fait en parallèle).

- **Préparation de la Solution saturée de KI :**

Dans un bécher on a mis environ 15 ml d'eau distillée avec un ajout de KI jusqu'à saturation ; puis on procède a la filtration et la récupération de KI.

- **Préparation de la solution d'amidon :**

Dans une fiole de 100 ml : 1g d'amidon est dissoute au fur et à mesure dans 20 ml d'eau distillée sous chauffage puis on ajoute ce dernier jusqu'au trait de jauge.

Préparation de la solution de thiosulfate de sodium hydratée $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.01N

Une quantité de 0.12 g est dissoute dans 100 ml d'eau distillée. [26]

$$IP = 80 \times \frac{V2 - V1}{m}$$

Ou :

V1 : volume d'essai à blanc en (ml) de la solution de Na_2SO_3 .

V2 : volume (ml) de la solution de Na_2SO_3 utilisé pour doser l'huile.

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

L'indice de peroxyde peut être exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras est donnée par la formule suivante

$$IP = 1000 \times \frac{V2 - V1}{m} \times N$$

Ou :

V1 : volume d'essai à blanc en (ml) de la solution de Na_2SO_3 .

V2 : volume en (ml) de la solution de Na_2SO_3 utilisé pour doser l'huile.

N : la normalité de la solution de Na_2SO_3 en équivalent gramme par litre (éqg/L).

m : la masse de la prise d'essai en gramme (g).

D'où : $\text{IP} (\mu\text{g d'O}_2 \text{ actif / g de matière grasse}) = \frac{1}{8} \text{IP} (\text{még d'O}_2 \text{ actif / g de matière grasse})$

1.4.4. Dosage des composés phénoliques

1.4.4.1. Dosage des composés phénoliques par le réactif Folin-Ciocalteu

➤ Principe :

Les polyphénols totaux ont été déterminés par la méthode décrite par Velioglu et al. (1998) spectrophotométrie en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Ce dernier est un acide de couleur jaune constitué d'un mélange de deux acides : acide phosphotungstique et acide phosphomolybdique. Il est réduit lors de l'oxydation des phénols pour former un complexe bleu stable d'oxydes de tungstène et de molybdène. La coloration produite, dont l'absorption maximum est au voisinage de 750 nm, est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans les extraits végétaux. La quantification des polyphénols totaux a été faite à l'aide d'une courbe d'étalonnage linéaire ($y = ax$), réalisée dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon, en utilisant l'acide gallique comme standard (Figure I.6). Les résultats sont exprimés en milligramme d'équivalents de l'acide gallique par gramme de matière végétale sèche et en poudre (mg EAG/g MS) [29].

• Préparation de la gamme d'étalonnage

On dilue la solution standardisée d'acide gallique de manière à avoir les concentrations suivantes : 0.2, 0.1, 0.05, 0.025 mg/l.

- **Traçage de la courbe :**

On dilue chacune de ces solutions dans 10 ml d'eau distillée puis on ajoute 0.5 ml du réactif de foin-cioacalteu et on laisse reposer trois minutes. On ajoute ensuite 1 ml de la solution saturée de Na_2CO_3 , la couleur bleue commence à apparaître après 1 heure de temps on mesure la densité optique de ces solutions avec un spectrophotomètre UV-Visible à 737 nm

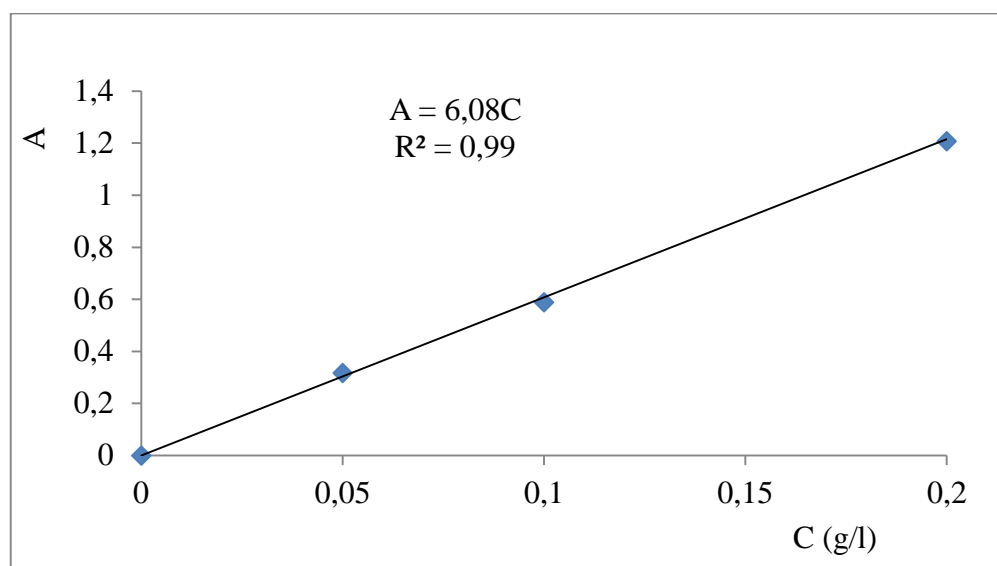


Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique par le réactif de FC

1.4.4.2. Dosage des polyphénols par le DPPH

L'activité de piégeage du radical DPPH a été mesurée selon le protocole décrit par LOPES-LUTS et al. (2008)(ATHAMENA et al, 2010). 50 μl de chaque solution éthanoïque des extraits à différents concentrations sont ajoutés à 1,95 ml de la solution éthanoïque du DPPH (0,025g/l). Parallèlement, un témoin négatif est préparé en mélangeant 50 μl d'éthanol avec 1,95 ml de la solution éthanoïque de DPPH. La lecture de l'absorbance est faite contre un blanc préparé pour chaque concentration à 515nm après 1h d'incubation à l'obscurité et à la température ambiante. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard, le BHA dont l'absorbance a été mesuré dans les mêmes conditions que les échantillons et pour chaque concentration [30].

1.4.5. Effet répulsif de l'huile végétale et des polyphénols

L'effet répulsif de l'huile végétale à l'égard des adultes de *Sitophilus oryzae* a été évalué en utilisant la méthode de la zone préférentielle sur papier filtre décrite par McDonald et al. [31-32]. Ainsi, les disques de papier filtre de 9 cm de diamètre utilisés à cet effet ont été coupés en deux parties égales ayant chacune 31,80 cm² de surface. Quatre doses d'huile ont été préparées (2,4, 8 et 16 µl/ml) par dilution dans le Tween 20 à 3%. [30]. Ensuite ; 0,5 ml de chacune des solutions ainsi préparées a été répandue uniformément sur une moitié du disque correspondant donc respectivement aux doses de 0,031 ; 0,062 ; 0,125 et 0,251 µl/cm² tandis que l'autre moitié a reçu uniquement 0,5 ml de Tween. Après quinze minutes, temps nécessaire pour l'évaporation complète du solvant de dilution, les deux moitiés des disques ont été ressoudées au moyen d'une bande adhésive. Le disque de papier filtre ainsi reconstitué a été placé dans une boîte de Pétri et un lot de 10 insectes adultes non sexés, âgés de deux jours au plus (après leur sortie des graines) a été placé au centre de chaque disque. Quatre répétitions ont été effectuées pour chaque dose (deux pour les polyphénols et deux pour l'huile). Au bout de deux heures, le nombre d'insectes présents sur la partie de papier filtre traitée à l'huile végétale ou les polyphénols (Nt) et le nombre de ceux présents sur la partie traitée uniquement au Tween (Nc) ont été relevés. Le pourcentage de répulsion (PR) a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$PR(\%) = \frac{Nc - Nt}{Nc + Nt} \times 100 \%$$

Le pourcentage moyen de répulsion pour l'huile végétale et les polyphénols a été calculé et attribué selon le classement de McDonald *et al.* A l'une des différentes classes répulsives variant de 0 à 5 :

Classe 0 (PR < 0,1%), classe I (PR = 0,1 – 20%), classe II (PR = 20,1 – 40%), classe III (PR = 40,1 – 60%), classe IV (PR = 60,1 – 80%) et classe V (PR = 80,1 – 100%). [31]

1. Extraction des huiles végétales

1.1. Rendement des huiles végétales

Les rendements moyens en huile végétale, qui sont calculés en fonction de la masse du matériel végétal sèche pour les deux variétés de blé dur : Vitron, Simeto sont représentés dans le tableau (Annexe A) et la figure suivants :

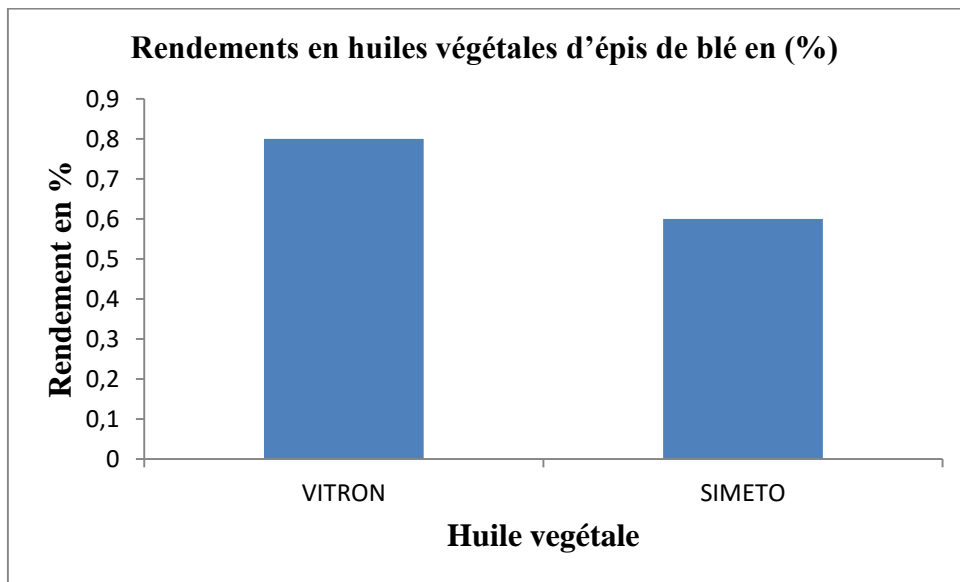


Figure 3.1 : Pourcentage en huiles végétales obtenus pour Vitron et Simeto

L'histogramme correspond à la présentation des rendements d'extraction des huiles végétales de deux variétés montre la présence d'une quantité appréciable d'huiles végétales est comparable à celle des grains de blé. Cependant la variété Vitron à travers les résultats considérés contient une quantité beaucoup plus importante que celle de la variété Simeto avec un taux de 25 %.

1.2. Caractéristiques organoleptiques et physiques

L'examen organoleptique des huiles végétales des deux variétés d'épis de blé a donné les résultats suivants :

Tableau 3.1 : Propriétés organoleptiques et physiques des huiles végétales de deux variétés d'épis de blé

HV	Couleur	Odeur	Indice de réfraction
Vitron	Jaune brun	Odeur spécifique d'épis	1,461
Simeto	Jaune brun	Odeur spécifique d'épis	1,374

D'après le tableau au-dessus on remarque que Les indices de réfractons des deux variétés ne sont pas identiques, cependant la variété Vitron est plus riche en composés que celle de la variété Simeto.

1.3.Caractéristiques chimiques

1.3.1. Acidité :

Les acidités des huiles végétales des deux variétés de blé Vitron et Simeto sont présentés dans le tableau suivants :

Tableau 3.2 : Acidité des huiles végétales des deux variétés d'épis de blé Vitron et Simeto

Huile végétale	A_c
Vitron	16.95
Simeto	2.82

Le tableau au-dessus montre l'acidité des deux variétés d'épis de blé dur de deux variétés d'épis de blé, cependant la variété Vitron contient plus d'acide gras libre que la variété Simeto.

1.3.2. Indice de peroxyde :

L'indice de peroxyde est formé par l'altération chimique des corps gras insaturés par l'oxygène de l'air noté IP. [28]

Les indices de peroxyde des deux variétés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.3 : Indice de peroxyde de deux variétés d'épis de blé dur Vitron et Simeto

Huile végétale	Ip($\mu\text{g/g}$)	Ip($\mu\text{g.O}_2/\text{g}$)	Ip (meq.O ₂ /g)
Vitron	4560	570	7,12
Simeto	1080	135	16,87

De ces résultats nous pouvons dire que l'altération chimique de corps gras insaturés par l'oxygène de l'air dans la variété Simeto est supérieure que la variété Vitron.

1.4. Analyse de la composition chimique des huiles végétales

1.4.1. Caractérisation par Infrarouge

La caractérisation des huiles végétales par spectroscopie infrarouge a permis d'observer les bandes d'absorption illustrées par la figure suivante :

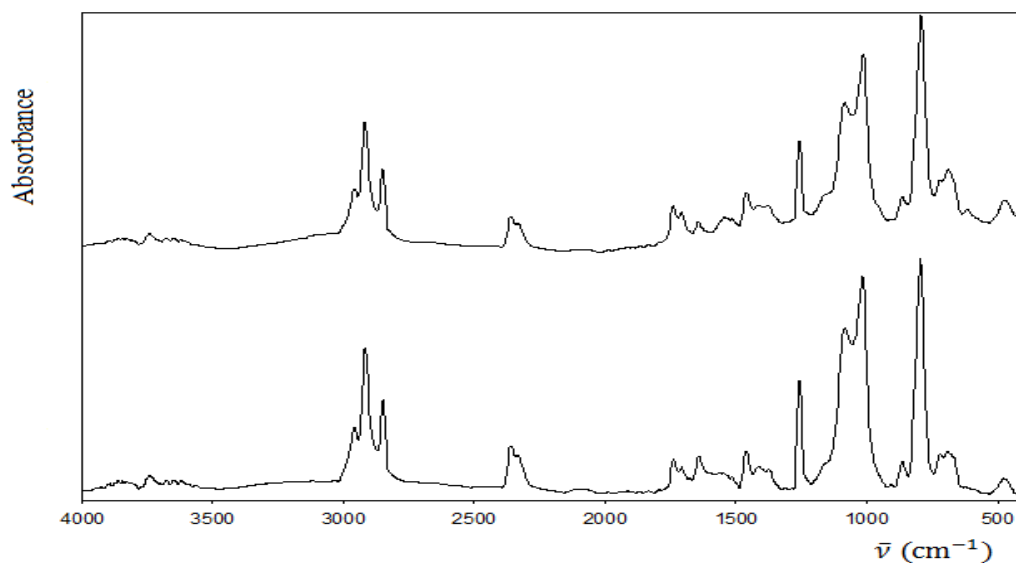


Figure 3.2 : Spectre IR correspondant aux bandes d'absorption des deux huiles végétales Vitron et Simeto

Liaisons	Bandes d'absorptions (cm ⁻¹)
Groupements vinyle (CH=CH)	Ensemble de pics
Groupement méthylène (-CH ₂)	Entre 3080 et 2850
Groupement méthyle (-CH ₃)	
La forme chélates	Les régions 2330 et 2363
Groupements carbonyle (C=O)	
Fonction ester (C=O)	1740
Fonction cétone (C=O)	1709
Liaison (C=C) alcène	1645

Tableau 3.4 : les bandes d'absorptions du spectre IR des huiles végétales Vitron et Simeto associés a leurs liaisons

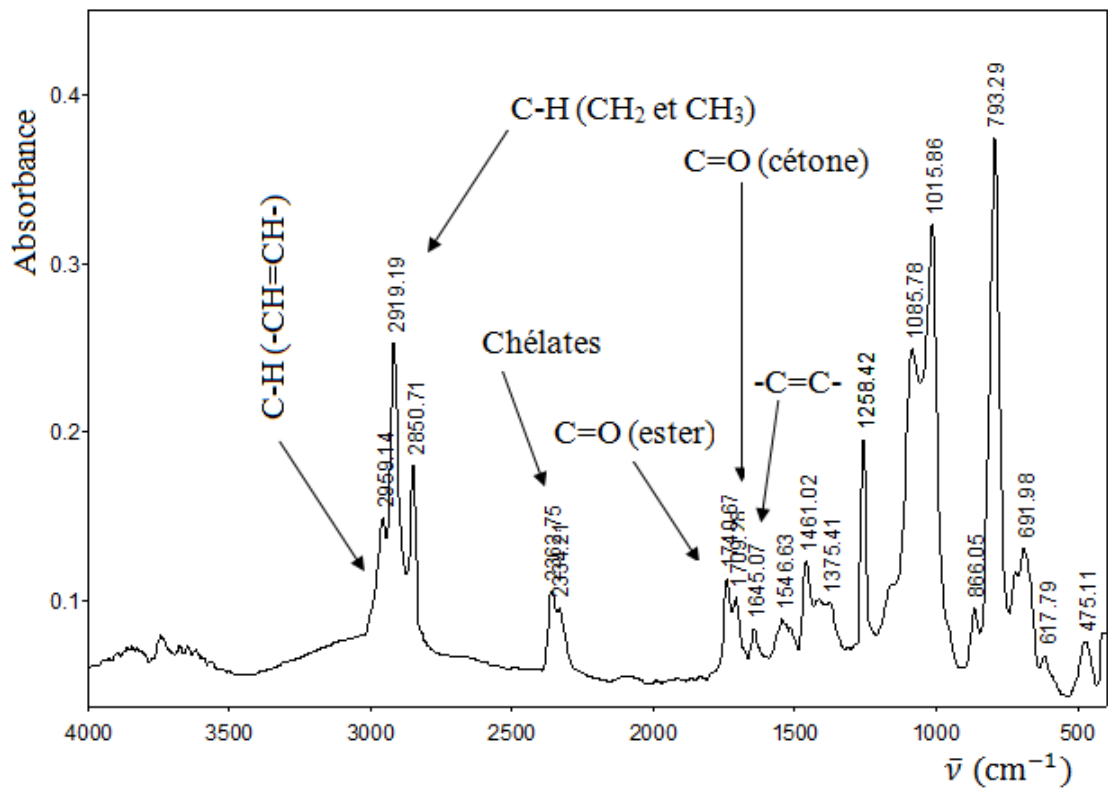


Figure 3.3 : Spectres IR comparative des deux huiles végétales des deux variétés d'épis de blé dur

On distingue un ensemble de pics entre 3080 et 2850 cm^{-1} spécifique à la vibration de la liaison des groupements vinyle, ($\text{CH}=\text{CH}$), méthylène ($-\text{CH}_2$) et méthyle ($-\text{CH}_3$). Dans la région 2330 et 2363 cm^{-1} , on distingue la présence de la vibration de la forme chélate.

Deux autres pics localisés à 1740 et 1709 cm^{-1} spécifique aux vibrations du groupement carbonyle dans la fonction ester et cétone. Dans cette même région, un pic important est identifié à 1645 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un alcène

1.4.2. Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

L'analyse chromatographique des deux variétés de blé dur Vitron et Simeto a donné les chromatogrammes suivants :(Les chromatogrammes des étalons sont citées dans l'annexe B)

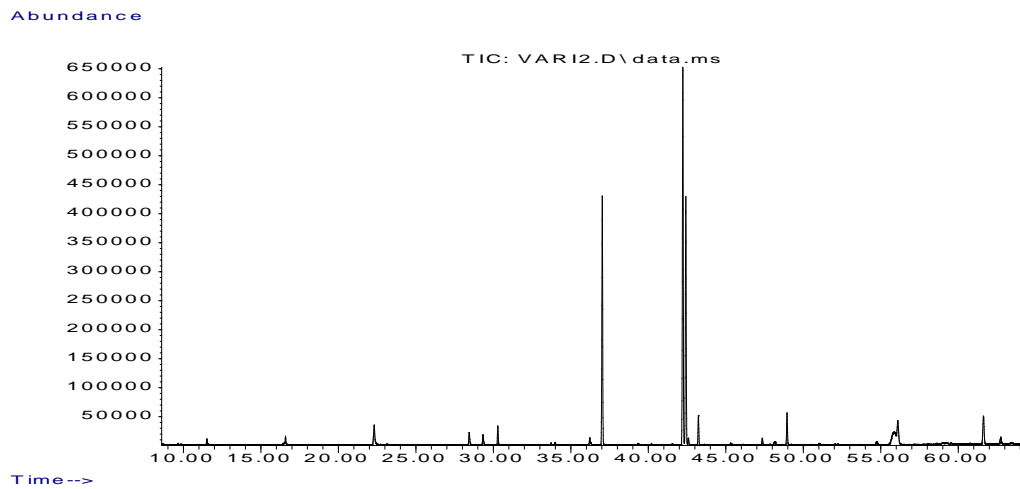


Figure 3.4 : Chromatogramme d'épis de blé de la variété Vitron

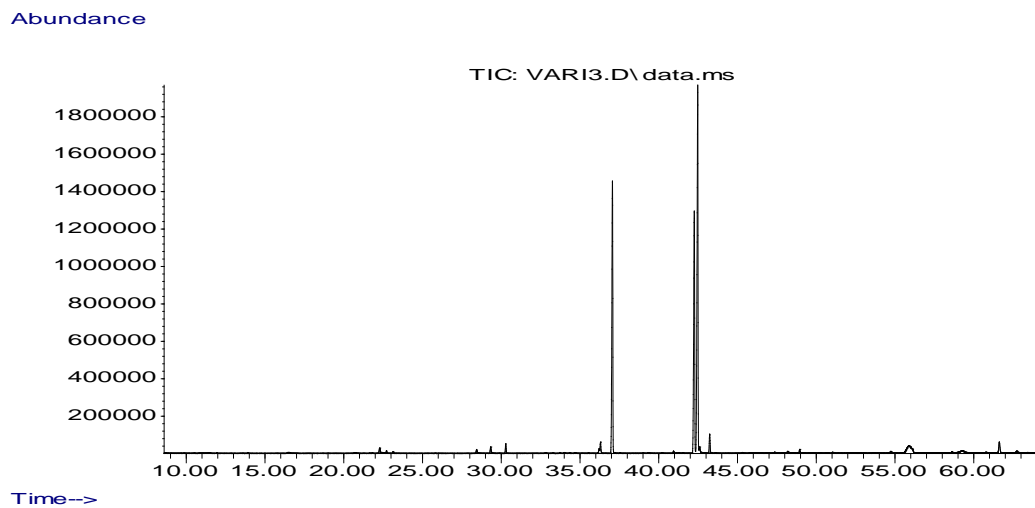
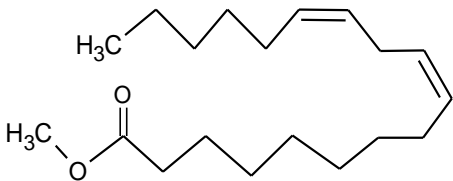
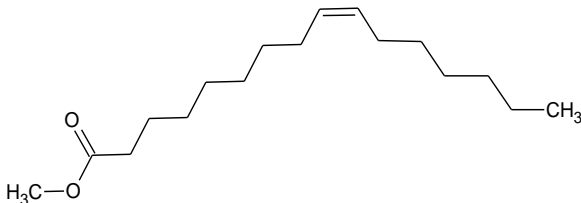
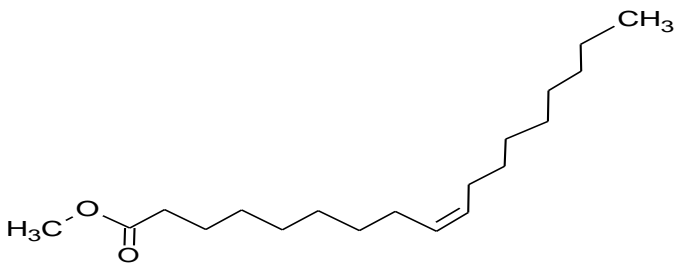


Figure 3.5 : Chromatogramme d'épis de blé de la variété Simeto

On remarque que les chromatogrammes d'épis de blé des deux variétés sont identiques, par contre la composition de la variété Vitron est plus riche que celle de Simeto.

L'analyse par GC/MS dans les conditions citées auparavant a permis l'identification des composés regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3.5. Composés identifiés par le GC/MS

Composé	Formule	T _R (min)	Teneur (%)
Linoleate de méthyl		42	28
Oleate de méthyl		42	42
Palmitoleate de méthyl		37	30

Les chromatogrammes obtenus montrent la présence de 3 pics identifiés par leurs spectres de masse. Le premier pic localisé à 37 min possède une masse de 270 g attribué au palmitoleate de méthyl, les deux autres pics à 42,2 et 42,4 min possèdent une masse de 294 et 296g attribué au Linoleate de méthyl et à l'Oléate de méthyl respectivement

1.5. Dosage des composés phénoliques

1.5.1. Par le réactif Folin-Ciocalteu

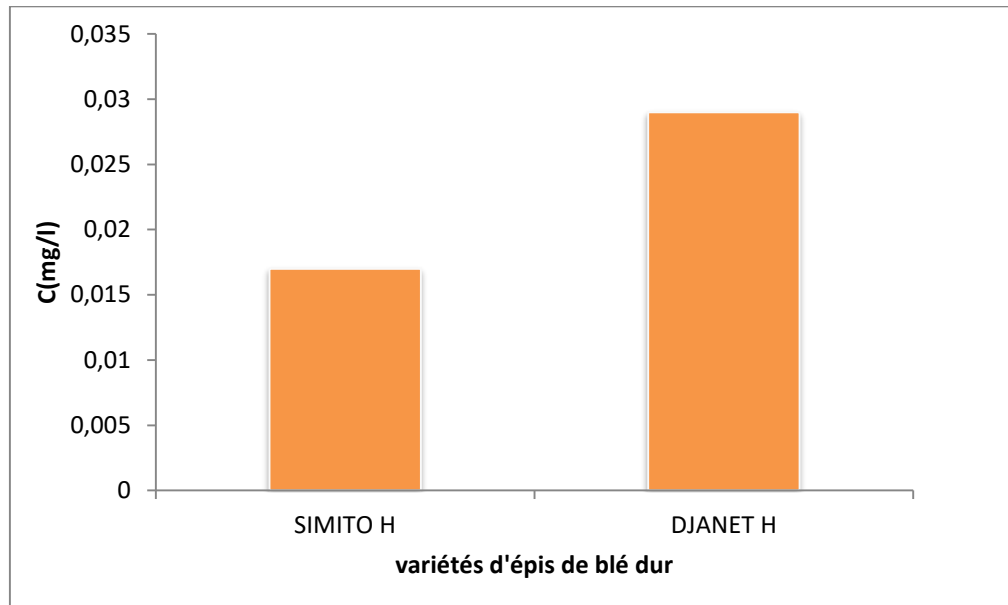


Figure 3.6 : Histogramme représentant la Concentration des polyphénols dans les huiles végétales des deux variétés d'épis de blé

L'histogramme montre la présence d'une quantité appréciable des composés phénoliques dans les huiles végétales dans les deux variétés d'épis de blé dur. Cependant la variété Vitron à travers les résultats obtenus présente une concentration beaucoup plus importante que celle de la variété Simeto avec un taux de 90%.

2. Extraction des polyphénols

2.1. Rendement des polyphénols

Les rendements moyens en polyphénols (Annexe A), qui sont calculés en fonction de la masse du matériel végétal sèche pour les deux variétés de blé dur : Vitron, Simeto sont représentés dans la figure suivante :

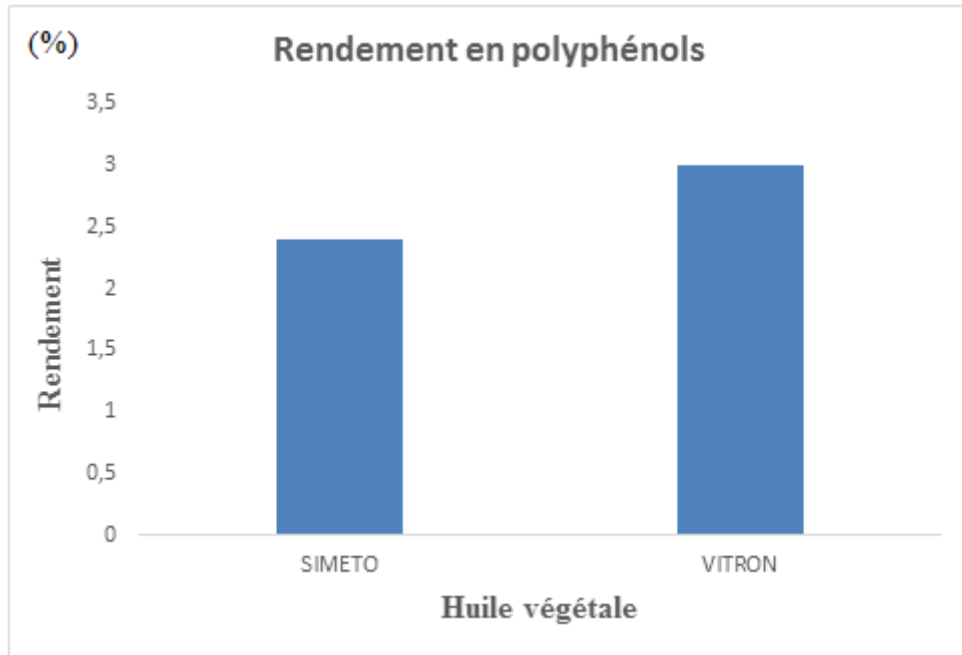


Figure 3.7 : Pourcentage en polyphénols obtenus pour Vitron et Simeto

L'Histogramme correspond à la présentation des rendements d'extraction des Polyphénols des deux variétés d'épis de blé dur montre la présence d'une quantité appréciable de polyphénols. Cependant la variété Vitron a travers les résultats contient une quantité beaucoup plus importante que celle de la variété Simeto avec un taux de 30%.

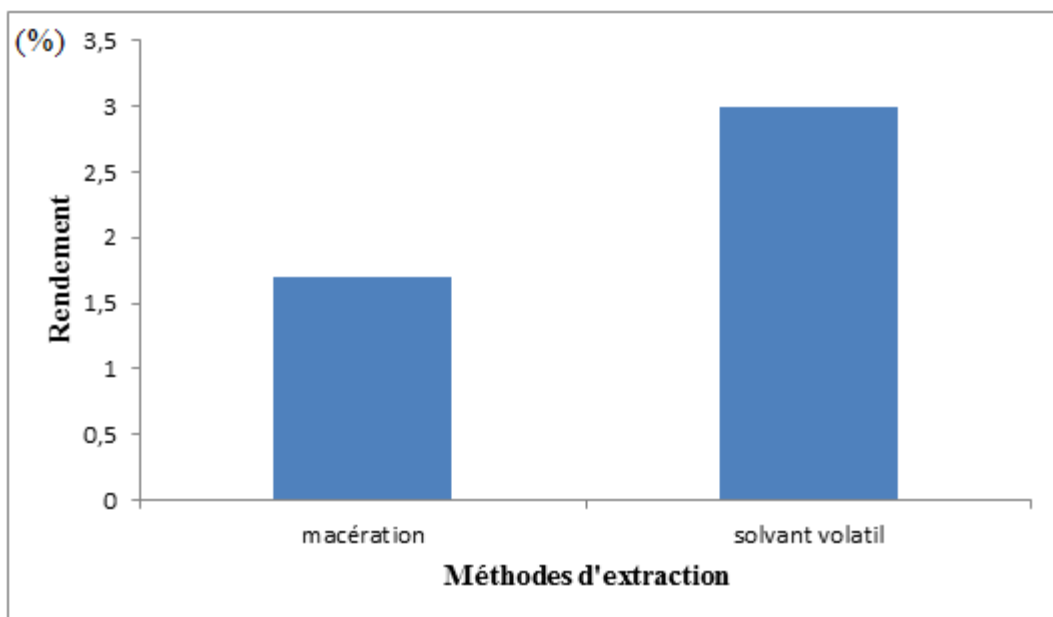


Figure3.8 : Pourcentage en polyphénols obtenus pour et Vitron par deux méthodes d'extraction

L'histogramme correspond à la présentation des rendements d'extraction des polyphénols de deux variétés d'épis de blé dur montre que le rendement d'extraction des polyphénols de la variété Vitron est beaucoup plus important que celle de la méthode d'extraction par macération.

De ces résultats on constate que la variété Vitron contient plus des polyphénols que la variété Simeto et que l'extraction par solvant volatil est plus intéressante

2.2.Caractéristiques organoleptiques

L'examen organoleptique des polyphénols des deux variétés d'épis de blé a donné les résultats suivants :

Tableau 3.6 : Propriétés organoleptiques des polyphénols de deux variétés d'épis de blé

Propriétés organoleptiques	Couleur	Odeur
Polyphénols	Marron	Caramel

2.3. Analyse de la composition chimique

2.3.1. Résultats d'analyses IR

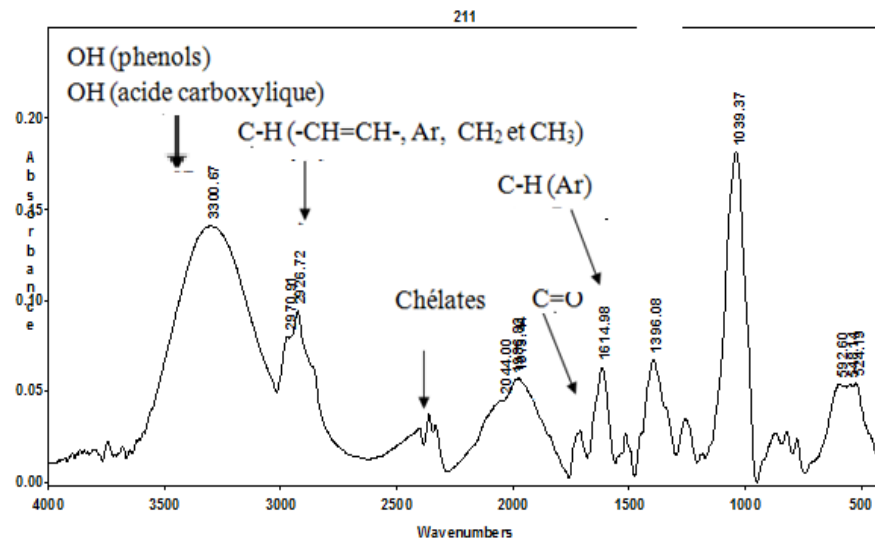


Figure 3.9. Spectre IRTF des polyphénols par macération

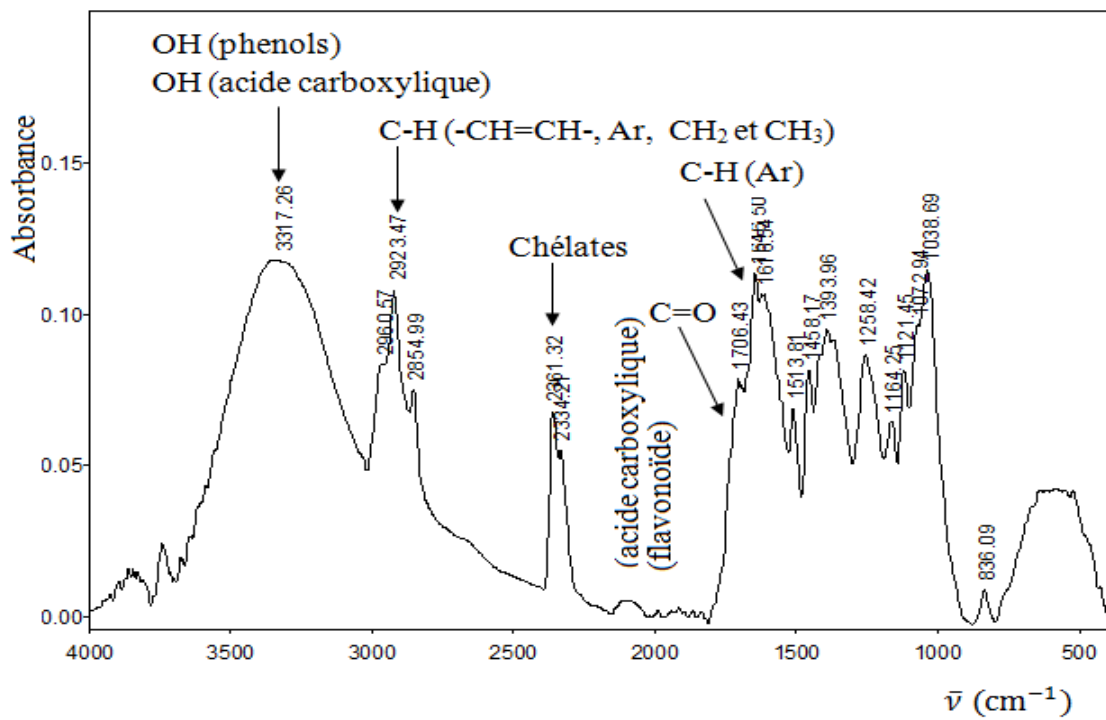


Figure 3.10. Spectre IRTF des polyphénols Vitron par soxhlet

La ressemblance entre le spectre des polyphénols de la variété Vitron et la variété Simeto est remarquable (annexe), on observe respectivement une forte et large bande du groupement phénol à 3360 cm^{-1} , on remarque aussi les mêmes pics à 2960 , 2923 et 2854 cm^{-1} de la liaison C-H des groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et groupement alcène (C=C)

Avec la présence des chélates à 2334 cm^{-1}

2.3.2. Résultats d'analyses HPLC

A partir des chromatogrammes HPLC obtenus par macération et soxhlet différents composés phénoliques mis en évidence grâce au temps de rétention ont été regroupés dans le tableau suivant (Les chromatogrammes des étalons sont regroupées dans l'annexe C) :

Tableau 3.7. Les temps de rétention

Tr(min)	V(mac)	Vitron (sv)	Simeto(sv)
5.3		*	*
5.4	*	*	
6.3		*	*
7.5		*	*
12.4		*	*
15.9		*	
20.9		*	
21.5		*	*
28.2		*	*
29.8			*

Tr(min)	V(mac)	Vitron (sv)	Simeto(sv)
28.2		*	
30.5		*	
33.5		*	*
34.3		*	*
38.5		*	
40.8		*	*
40.9		*	*
41.8		*	*
51.8		*	*
55.9			
56.4			*
57.3	*		*
57.9		*	
58.4	*		*
58.7		*	*
59.2		*	*
59.3		*	

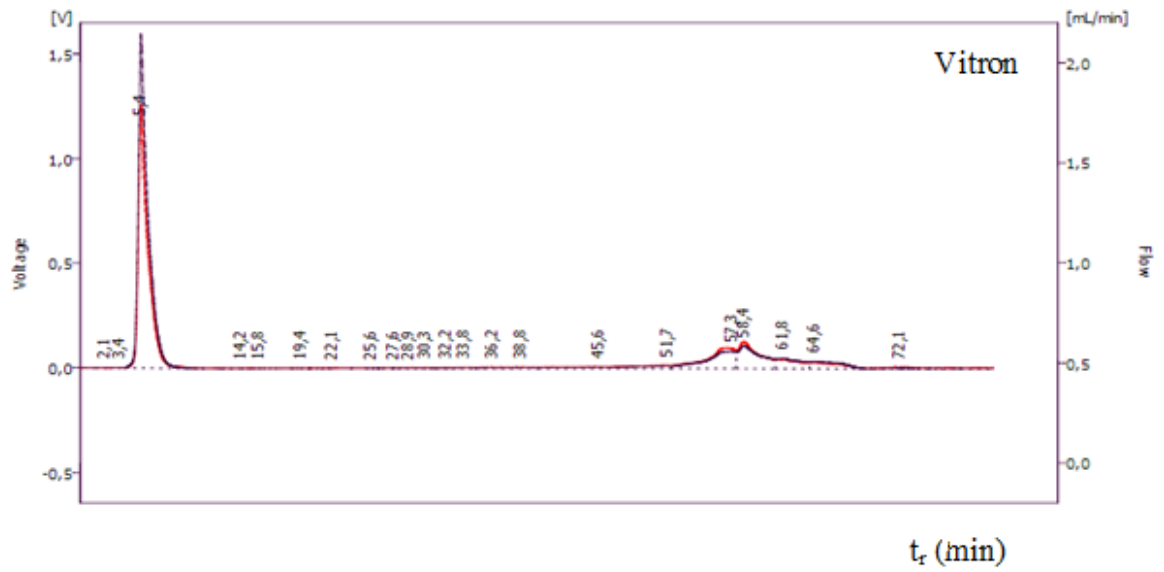


Figure 3.11 .Chromatogramme HPLC de l'extrait méthanolique de la variété Vitron par macération

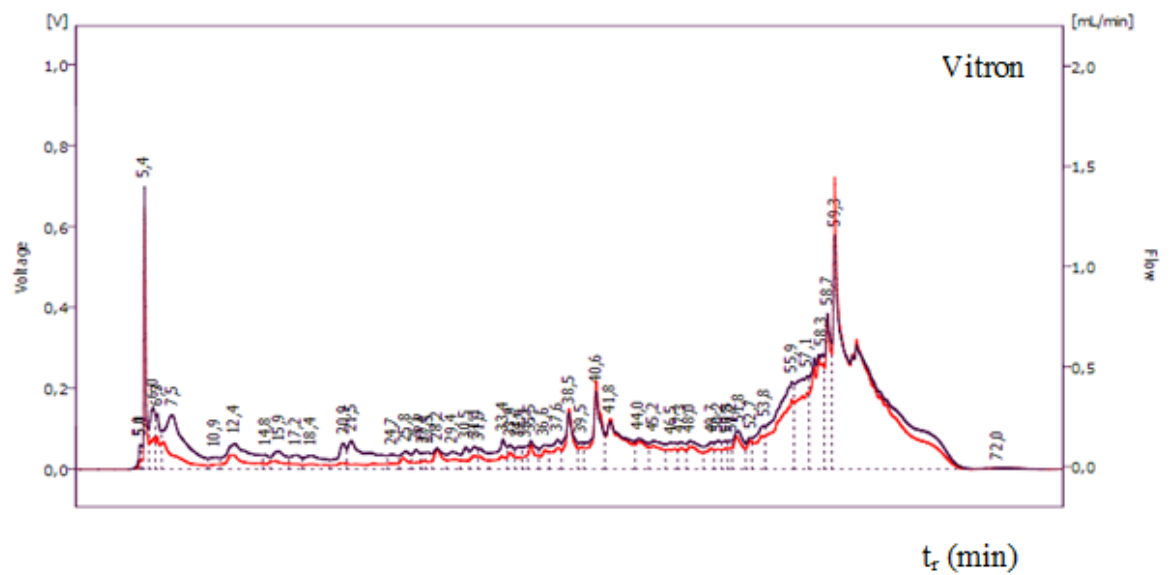


Figure 3.12. Chromatogramme HPLC de l'extrait méthanolique de la variété Vitron par solvant volatil

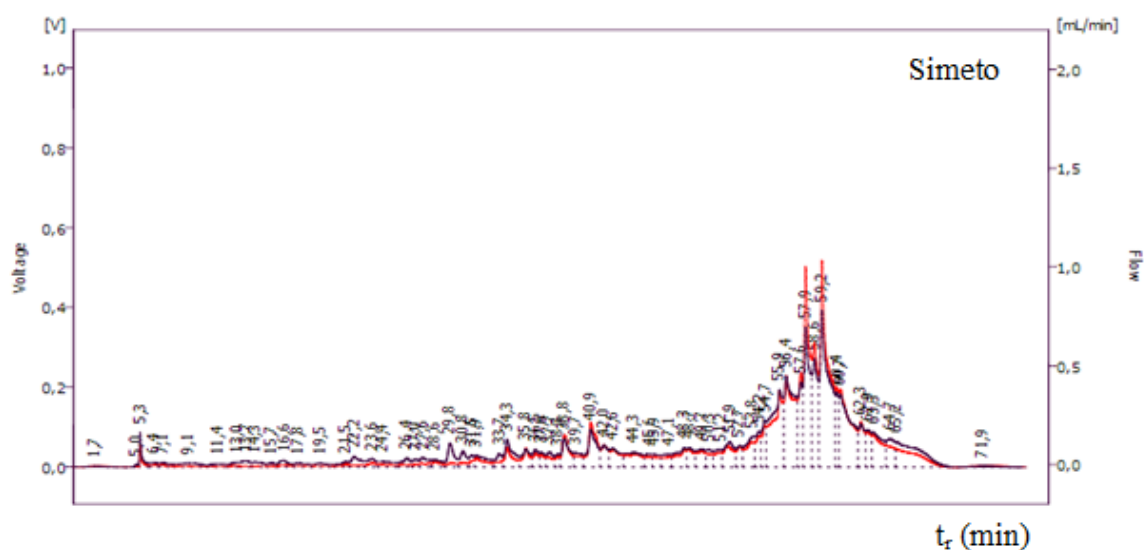


Figure 3.13 .Chromatogramme HPLC de l'extrait méthanolique de la variété Simeto par solvant volatil

Les trois chromatogrammes HPLC représentent la composition des polyphénols dans les deux variétés d'épis de blé et aussi, les extraits méthanoliques obtenus par macération et par soxhelt pour la variété Vitron.

On remarque d'après les chromatogrammes que l'extraction par soxhlet fournit des extraits riches en polyphénols que celle réalisée par macération.

Le chromatogramme HPLC correspondant à l'extraction par macération présente trois pics : 5,4- 57,3- 58,4 min qui doivent être identifiés par d'autres techniques (LCMS) ou utilisation d'autres étalon (HPLC). Cependant le chromatogramme HPLC enregistré pour l'extraction méthanolique des polyphénols par soxhlet de la variété Vitron possède un profil identique à celui de la variété Simeto mais le chromatogramme de la variété Vitron contient une quantité importante que celui de la variété Simeto.

Il faut noter que les deux extraits obtenus sont caractérisés par l'identification d'acide gallique (7,4min) avec une quantité importante de la variété Vitron et la présence unique d'acide férulique dans l'extrait méthanolique de la variété Vitron par contre la catéchine est mise en évidence dans l'extrait méthanoliques de la variété Simeto.

2.4. Dosage des composés phénoliques

2.4.1. Par Folin-cioacalteu

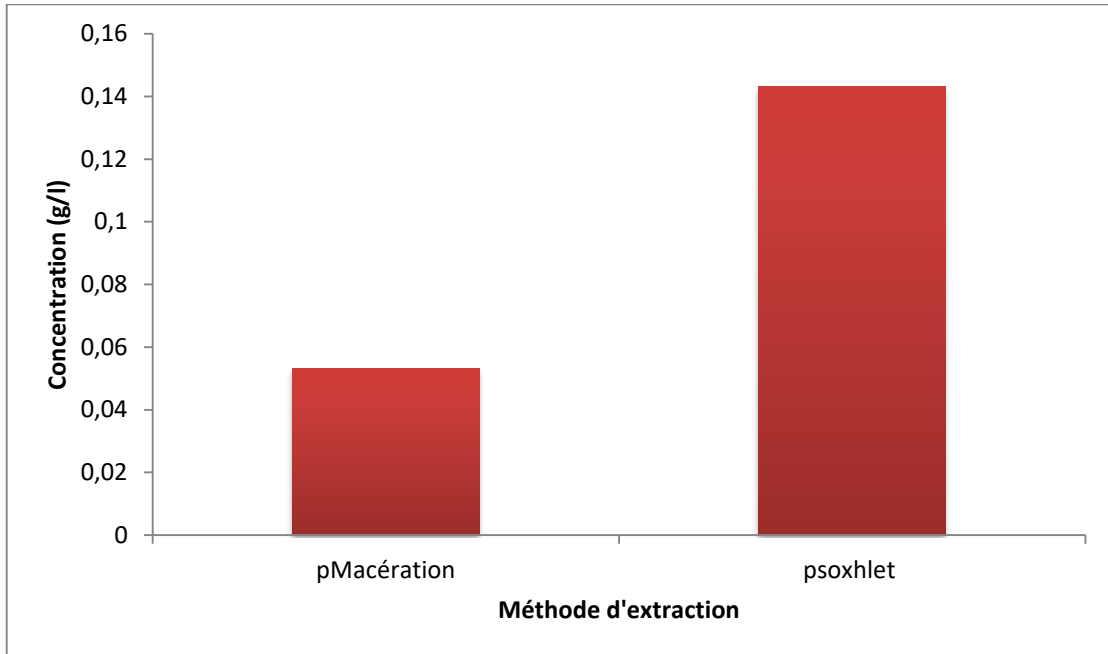


Figure 3.14 : Histogramme représentant l'influence des procédés d'extraction sur la concentration des polyphénols dans l'extrait méthanolique de la variété Vitron

L'histogramme montre l'avantage de l'extraction par solvant volatil des polyphénols par rapport à l'extraction par macération. La quantité des polyphénols obtenus par la première méthode trois fois supérieure que celle obtenu par macération. En plus, il faut ajouter que le temps d'extraction et la quantité de solvant utilisé dans le cas de l'extraction par macération sont beaucoup plus importants que dans le cas de l'extraction par solvant volatil.

Ces informations confirment le choix judicieux de l'extraction par solvant volatil par rapport à l'extraction par macération

2.4.2. . Par DPPH :

L'évolution de la concentration de DPPH en fonction de la concentration des polyphénols de l'étalon BHA et des deux variétés d'épis de blé sont représentés dans le tableau et la figure suivants :

Tableau 3.8. Etude de l'activité antiradicalaire

C (mg/L)	BHA	Vitron	Simeto
0,1	0,069	0,792	1,296
0,2	0,085	0,776	0,824
0,3	0,101	0,952	0,76
0,4	0,105	0,896	0,76
0,5	0,124	1,016	0,792
0,6	0,126	1,2	0,930

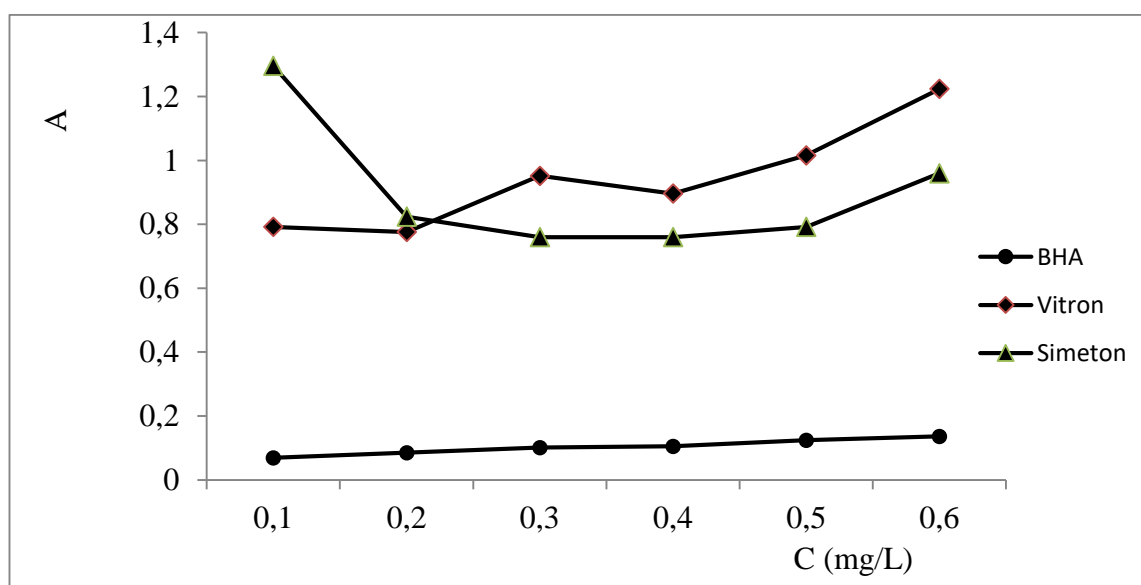


Figure 3.15 : Evolution de la concentration de DPPH en fonction de la concentration des polyphénols de l'étalon BHA et des deux variétés d'épis de blé

Les courbes représentant l'activité radicalaire du BHA et des polyphénols des extraits méthanoliques des deux variétés d'épis de blé vis-à-vis du DPPH sont regroupées dans la Figure 3.14.

L'activité antiradicalaires des polyphénols des deux variétés d'épis de blé montrent un comportement similaire à celui du BHA mais cette activité est plus marquée pour les polyphénols de l'extrait méthanolique de la variété Vitron. Ces observations sont conformes aux résultats des analyses précédant concernant la détermination de la richesse de cette variété en polyphénols. Il faut noter aussi que l'autre variété d'épis de blé possède aussi une activité antiradicalaire appréciable et plus ou moins comparable à celle de la variété Vitron.

3. Effet répulsif des huiles végétales et des polyphénols :

Les pourcentages de répulsion des différentes doses de l'huile végétale et des polyphénols de deux variétés de blé dur vis-à-vis des adultes de *Sitophilus oryzae* sont récapitulés dans le Tableau 3.8 représenté ci-dessous. Il en ressort qu'après deux heures d'exposition, les différentes doses de l'huile végétale et des polyphénols (0,031 ; 0,062 ; 0,125 ; et 0,251 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$) ont occasionné respectivement des pourcentages de répulsion de 60,40% pour l'huile et 60,80% pour les polyphénols de répulsion vis-à-vis des adultes de *Sitophilus oryzae*. Ceci montre clairement que le pourcentage de répulsion augmente en fonction de la dose. À la lumière de ces résultats, on peut noter que l'huile végétale et les polyphénols des deux variétés de blé dur ont également une activité insectifuge à l'égard des adultes de cette bruche et appartiendrait selon le classement de McDonald et al A la classe répulsive III pour les huiles végétale et classe V pour les polyphénols avec un taux de répulsion moyen de 50% pour l'huile et 70% pour les polyphénols.

Tableau 3.9. Pourcentage (%) de répulsion sur papier filtre de l'huile végétale et des polyphénols de deux variétés de blé dur vis-à-vis des adultes de *Sitophilus oryzae*.

Dose ($\mu\text{l}/\text{cm}^2$)	Pourcentage de répulsion (%)
Matière grasse	
Boite 1	60%
Boite 2	40%
Polyphénols	
Boite 1	60%
Boite 2	80%
Moyenne matière grasse	50%
Classe répulsive matière grasse	Classe III
Moyenne polyphénols	70%
Classe répulsive polyphénols	Classe V

Conclusion

Ce travail de recherche a porté sur l'extraction des huiles végétales et des polyphénols des épis de blé par solvant volatil et macération, l'évaluation de la teneur en composés phénoliques dans l'huile et les polyphénols présents dans deux variétés de blé dur (Vitron et Simeto) dans un stockage en épis, l'évaluation de l'effet antioxydant et insectifuge de l'huile et l'extrait phénolique élaboré à partir des épis de blé dur broyés de la variété Vitron sur l'insecte *sitophilus oryzae* fréquemment rencontrés dans les stocks de blé des régions chaudes et humides et particulièrement en Algérie. Cette étude entre dans le cadre de la recherche de méthodes de lutte alternative contre les insectes ravageurs du blé en post récolte, un domaine encore peu étudié, afin de contribuer à la protection de l'environnement et à la lutte contre l'insécurité alimentaire dans les pays en développement.

Concernant l'évaluation de la teneur en polyphénols totaux, sur le plan intra-variétal (échantillons en épis de deux variétés), les principaux résultats obtenus indiquent que l'échantillon en épis de la variété Vitron présente une concentration plus élevée en polyphénols totaux par rapport à l'échantillon en épis de la variété SI. D'une manière générale, il y a une différence significative pour la teneur en composés phénoliques des huiles et des polyphénols totaux entre les deux variétés analysées de blé dur. Les variétés étudiées sont classées selon l'ordre suivant : Vitron > Simeto.

Les expériences effectuées dans le cadre de l'évaluation de l'effet oxydatif ont permis d'obtenir de nouvelles informations sur la variété Vitron qui est plus riche en composés phénoliques que la variété Simeto et aussi pour l'activité insectifuge le pourcentage de répulsion augmente en fonction de la dose de l'huile et des polyphénols.

Références biographiques

- [1] Abdelkader *Djermoun*. «Revue Nature et Technologie ». «La production céréalière en Algérie : les principales caractéristiques », p 45 - 53. n° 01/Juin 2009
- [2] Multon, J.L. «Conservation et Stockage Des Grains et Graines et Produits Dérivés-Céréales, oléagineux, protéagineux, aliments pour animaux ».Technique et documentation Lavoisier, Paris, p 576. (1982).
- [3] *Cahagnier*, B. Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T.H. (1993). « Moisissures des aliments peu hydratés». Technique et Documentation, Lavoisier, Paris. (1997).
- [4] Suhaj, M., J. « Spice antioxidants isolation and their antiradical activity », p 531–537. N°19 (2006).
- [5] Koechlin-Ramonatxo C. Nutr. Clin. et Métab. « Oxidative stress and antioxidant supplementation, or another way of nutrition in respiratory diseases», p 165-177. N°20.2006.
- [6] Vârbán D.I., Duda M., Vârbán R., et Muntean S.Research Concerning: « the Organic Technology for UASVM Agriculture», p 225- 229. N°66.2009.
- [7] Huang, D., Ou, B., Prior, R. L., Journal of J. Agric. and Food Chemist« The chemistry behind antioxidant capacity assays», p 1841-1856. N°53.2005.
- [8] Jones BA, Hatfield RD, Muck RE, J. Sci Food Agric. « Screening legume forages for soluble phenols, polyphenol oxidase and extract browning». P 109–112. N°67.1995.
- [9] Daniel, A., Dumstrei, K., Lengyel, J.A., Hartenstein, V. (1999« The control of cell fate in the embryonic visual system by atonal, tailless and EGFR signalling Development », p 2945-2954.).Vol.126.N°13.
- [10] Kamara, L, A. Boudreau et F.Castaigne.Can.J.Plant («Étude comparative de la dureté du blé de printemps laval-19 et des blés *Triticum aestivum* », p 19. 1982). SCI. Vol. 62.
- [11] *Doumandji*-Mitiche, B. «Contribution à l'étude bioécologique des parasites et prédateurs de la pyrale des caroubes *Ectomyelois ceratoniae* en Algérie ». (1983).
- [12] Lambert. « Institut français des huiles végétales pures ».Site : <http://institut.hvp.free.fr>

- [13] A. Merouane et al. /Int. J. Biol. Chem..vol. 8 n°4, p1865-1870. (August 2014).
- [14] FAO, « Le maïs dans la nutrition humaine », N0 T0395, version 25. (1993).
- [15] FAO. « La Culture traditionnelle du Niébé au Sénégal ». Etude de cas, p 46. (2003).
- [16] Fleuriet A., Jay-Allemand C., Macheix J.J. Presses polytechniques et universitaires romandes. « Composés phénoliques des végétaux un exemple des métabolites secondaires d'importance économique », p 121-216, 2005.
- [17] Sarni-Manchado P, Cheynier V. « Les polyphénols en agroalimentaire ». Tec et Doc Lavoisier-Paris .2006
- [18] Guignard J.L. « Abrégé de biochimie végétale, Ed. Masson, Paris, p 160. 1996.
- [19] Ribereau G P. Les composés phénoliques des végétaux. Dunod, Paris, p 254. 1968.
- [20] Morales and Jiménez-Pérez, 2001; Bekedam and al. «Scientia Agropecuaria». Site internet: www.sci-agropecu.unitru.edu.pe.
- [21]W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier and C. Berset... «Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity». Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Département Science de l'Aliment, ENSIA 1, avenue des Olympiades, France.2014.
- [22]Agnès Flore Ndomo, A.L. Tapondjou, F. Tendonkeng. Au niveau de laboratoire de chimie appliquée et environnementale de l'université de Dschang au Cameroun. 2004.
- [23] Dr Fabrice Chandre, Orstom. « Laboratoire de Lutte contre les Insectes Nuisible».
- [24] Léon Raul Hernandez Ochoa. « Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combiné «solvant/actif» d'origine végétale».Institut National Polytechnique de Toulouse.2015.
- [25] Benrachou Noura. « Etude caractéristiques physicochimique et de la composition biochimique d'huile d'olive issues de trois cultivars de l'EST d'Algérie ».2013.
- [26] C. Kanko et al, C. R. Chimie 7. « Study of physicochemical properties of essential oils from *Lippia multiflora*, *Cymbopogon citratus*, *Cymbopogon nardus*, *Cymbopogon giganteus*». Publié par Elsevier SAS pour Académie des sciences en 2004.

[27] Norme Algérienne NA 277/1990 corps gras d'origines animale et végétale. « Détermination de l'acidité et l'indice d'acide ».

[28] Norme Algérienne NA 277 /1990 corps gras d'origines animale et végétale. « Détermination de l'indice de peroxyde ».

[29] Y. Sedat Velioglu.« Agricultural and Food Chemistry Antioxidant Activity and Total Phenolic in Selected Fruits, Vegetables, and Grain », p 4113-4117. Journal n°46.October 1998.

[30]Bougandoura.Nabila, Bendimerad.Nassima. « Laboratoire des Produits Naturels». 21 Décembre 2012.

[31] Jilani ET Saxena. « The Use of spices and medicinal as bioactive protectants for grains ». 1990.[31] McDonald L.L., Guy R.H. & Speirs R.D., Preliminary evaluation of new candidate materials as toxicants, repellents and attractants against stored product insects. 1970.

[32] Nerio L. S., Olivero-Verbl J., Stashenko E. a review of Bioresource and Technology. « Repellent activity of essential oils », p 372-378. N°101.2010.

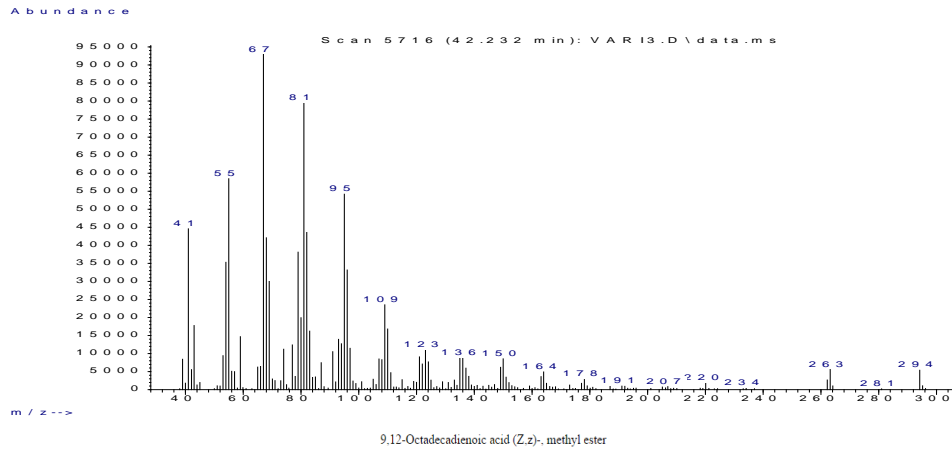
Annexe A**Rendement de l'huile végétale :**

Variétés	vitron	Simeto
Rendement	0.8	0.6

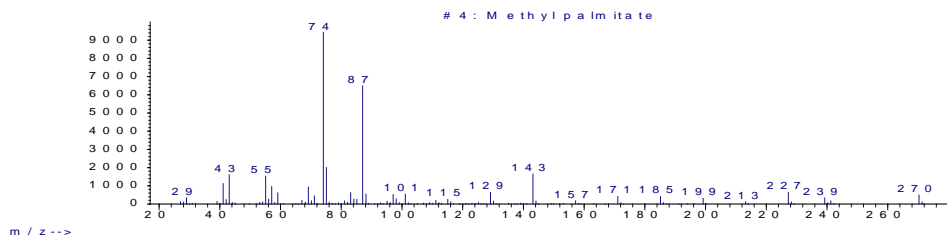
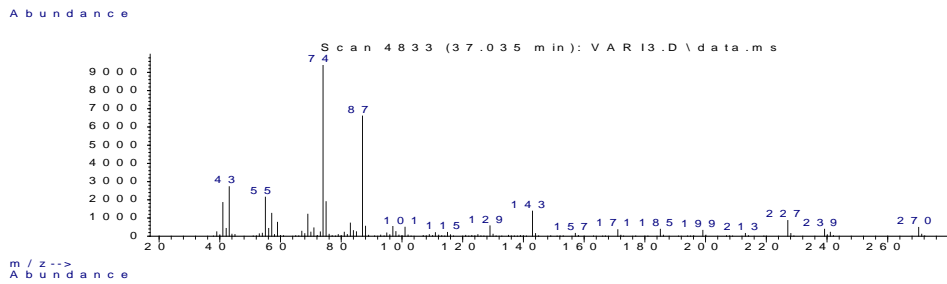
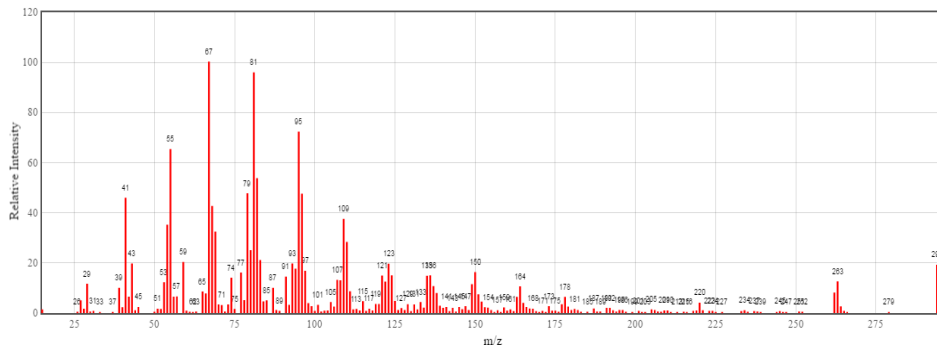
Rendement des polyphénols :

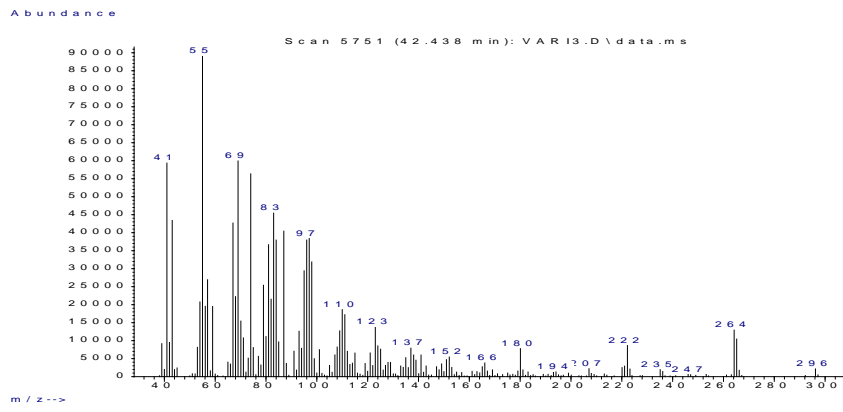
Variétés	vitron	simeto
Rendement	3	2.4

Annexe B



Mass Spectrum





Annexe C

Les chromatogrammes d'HPLC de différents étalons polyphénoliques :

Nom du composé	t _r (min)
Acide gallique	7
Acide férulique	31
Rutine	48
Catéchine	55

- Acide gallique.
- Acide férulique.
- Rutine.
- Catéchine.

