

Evaluation de la qualité et de la composition chimique de trois huiles extraites à partir de pépins d'agrumes cultivés dans l'oriental du Maroc

**Houmy Nadia ^(1,5), Esegir Loubna ⁽¹⁾, Fethi Mohammed ⁽²⁾,
Elfazazi Kaoutar ⁽³⁾, Noutfia Younes ⁽⁴⁾, Melhaoui Reda ⁽⁵⁾,
Zerouali El Hassane ⁽⁶⁾ et Elamrani Ahmed ⁽⁵⁾.**

nadia.houmy@inra.ma

1 : Laboratoire de Technologie Alimentaire et Qualité, CRRA d'Oujda, Institut National de la Recherche Agronomique, Avenue Ennasr, BP 415 Rabat Principale, 10090 Rabat, Maroc

2 : Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc

3 : Laboratoire de Technologie Alimentaire et Qualité, Qualipôle de Beni Mellal Centre Régional de la Recherche Agronomique de Tadla, Institut National de la Recherche Agronomique, INRA, Beni Mellal Maroc.

4 : Division scientifique, Institut National de la Recherche Agronomique, INRA, Rabat, Maroc

5 : Laboratoire d'Amélioration des Productions Agricoles, Biotechnologie et Environnement, Faculté des sciences, Université Mohammed Premier, Oujda, Maroc (LAPABE) Maroc

6 : Laboratoire régional de l'EACCE, Morocco Foodex, Berkane, Maroc

Résumé

Au niveau de la région de l'oriental du Maroc, de nouvelles coopératives commencent à s'installer et sont actives dans la transformation technologique des agrumes. Les pépins issus de ces procédés de transformation restent sans valorisation. Cette étude porte sur la caractérisation physico-chimique d'huiles de pépins des fruits de 3 espèces d'agrumes *Citrus limon* (Citron), *Citrus aurantium* (Bigarade) et *Citrus clementina* (Clémentine), cultivées au niveau de la région de l'oriental du Maroc. Les huiles de pépins sont extraites mécaniquement par une presse à huile de type vis sans fin, le rendement en huile, l'acidité, les indices de qualités (d'indice de peroxyde, de saponification et de réfraction), la teneur en polyphénols, l'activité antioxydante ainsi que le profil des acides gras ont été déterminés. Le rendement d'extraction par pressage varie entre 15 % pour l'huile de pépin de Bigarade et 29 % pour huile de pépin de Citron. Pour les 3 huiles de pépins étudiées, l'acidité, l'indice de peroxyde, l'indice de saponification et indice de réfraction varient entre 0,55-0,57 % d'acide oléique, 5,77-10,34 meqO₂/kg d'huile, 116,67 et 173,53 mg KOH/g et 1,4699-1,4718 respectivement. La teneur en polyphénols change de 565 à 913 mg d'acide caféique/100g d'huile et le pourcentage d'inhibition s'oscille entre 30 et 50 %. Les profils des acides gras, des huiles de pépin d'agrumes analysées, présentent 5 principaux acides gras avec la dominance de l'acide linoléique (C18 :2) dont les teneurs sont 34% pour les huiles de pépin de Clémentine et de Citron et 35,5% pour l'huile de pépin de Bigarade.

Mots-clés. Acide gras, Activité antioxydante, Agrumes, Huile de pépin, Indices de qualité, Polyphénols

Evaluation of the quality and chemical composition of three oils extracted from citrus seeds grown in eastern Morocco

Abstract

In eastern Morocco, new cooperatives of citrus fruit technological transformation begin to be installed. The seeds resulting from these transformation processes remain without any valorization. This study concerns the physico-chemical characterization of three different citrus seed oils (*Citrus limon* (Citron), *Citrus aurantium* (Bigarade) and *Citrus clementina* (Clementine de Berkane)), cultivated in eastern Morocco. The seed oils were mechanically extracted by oil press and the oil yield, quality indices (acidity, peroxide, saponification, and refraction indices), polyphenol contents, antioxidant activity and fatty acid profile were analyzed. The mechanical yield varies between 15% for Bigarade seed oil and 29% for Lemon seed oil. The acidity, peroxide, saponification, and refraction indices varied between 0.55 - 0.57% of oleic acid, 5.77 to 10.34 meqO₂/kg of oil, 116.67 and 173.53 mg KOH /g and 1.4699-1.4718 for the 3 studied seed oils, respectively. The polyphenols varied from 565 to 913 mg / 100g and the antioxidant activity ranged between 30 and 50%. The fatty acid profiles, of the analyzed citrus seed oils, presented 5 major fatty acids with the dominance of linoleic acid (C18: 2) which presented 34% for Clementine and Lemon seed oils and 35.5% for Bigarade seed oil.

Key words. Antioxidant activity, Citrus fruits, Fatty acid Seed oil, Quality indices, Polyphenols

تقييم الجودة والتركيب الكيميائي لثلاثة زيوت مستخلصة من بذور الحمضيات المزروعة في شرق المغرب

هومي نادية، الصغير لبنى، فتحي محمد، الفزازي كوثر، نوطفيا يونس، ملحاوي رضا،
زروالي الحسن، العمراني أحمد.

ملخص

يوجد في شرق المغرب، تعاونيات جديدة بدأت في الاستقرار تقوم بالتحويل التكنولوجي لفواكه الحمضيات. لكن تظل البذور الناتجة عن عمليات التحويل هذه بدون تثمين. تتمحور هذه الدراسة حول التوصيف الفيزيائي والكيميائي لثلاثة أنواع زيوت مستخلصة من بذور الحمضيات (الليمون الحامض، البرتقال المر وكليمنتين بركان)، المزروعة في شرق المغرب. تم استخلاص زيوت البذور ميكانيكيا عن طريق معصرة الزيت وتم تحليل محصول الزيت ومؤشرات الجودة (معاملات الحموضة والبيروكسيد والتصبين والانكسار) ومحتويات البوليفينول والنشاط المضاد للأكسدة وخصائص الأحماض الدهنية. يتراوح المردود الميكانيكي بين 15% لزيت بذور برتقال المر و 29% لزيت بذور الليمون. تتفاوت مؤشرات الحموضة والتصبين والانكسار بين 0,55 إلى 0,57% من حمض الأوليك و 5,77 إلى 10,34 meqO₂ / كجم من الزيت و 116,67 إلى 173,53 مغ KOH / غ من الزيت و -1,4699- 1,4718 لزيت البذور الثلاثة المدروسة على التوالي. تختلف مادة البوليفينول من 565 إلى 913 مغ / 100 غ ويتراوح نشاط مضادات الأكسدة بين 30 و 50%. أظهرت الأحماض الدهنية لزيوت بذور الحمضيات التي تم تحليلها، 5 أحماض دهنية رئيسية مع سيادة لحمض اللينوليك (C18: 2)، حيث تختلف المحتويات بين 33% لزيت بذور الكليمنتين وبذور الليمون و 35.5% لزيت بذور البرتقال المر.

الكلمات المفتاحية: نشاط مضادات الأكسدة، الحمضيات، زيت بذور الأحماض الدهنية، مؤشرات الجودة، البوليفينول

Introduction

Au Maroc, la filière agrumicole joue un rôle socio-économique important, ce qui permet de la classer parmi les filières les plus importantes de l'économie nationale. Cette filière a connu ces deux dernières décennies un développement remarquable grâce aux efforts déployés dans le cadre du Plan Maroc Vert. En effet, l'agrumiculture occupe une superficie d'environ 125 000 hectares avec une production moyenne de l'ordre de 2,4 millions de T/an, et des exportations estimées en moyenne à 600 500 T (Maroc Citrus, 2020).

Les régions de production sont représentées essentiellement par le Souss Massa (31%), le Gharb (20%), la Moulouya (17%), le Tadla (13%) et le Haouz (13%). Notre étude sera focalisée sur la zone de Moulouya où l'agrumiculture présente une superficie de 21 500 ha avec une production d'environ 270 000 T (Maroc Citrus, 2020). Les plantations sont majoritairement localisées au niveau de la plaine de TRIFFA avec une dominance de la Clémentine de Berkane connue à l'échelle internationale par son Indication Géographique Protégée IGP et ses spécificités gustatives. Plusieurs espèces et variétés sont également cultivées comme Orogrande, Maroc-Late, Navel-late, Sidi Aissa, Nules et Nour.

Des coopératives commencent à s'installer au niveau de la région où leur principale activité est la transformation des agrumes. La confiture est le principal produit transformé. Cependant, les déchets issus de cette transformation comme l'écorce et les pépins ne sont pas encore valorisés.

L'objectif de ce travail est de valoriser les pépins de *Citrus limon* (Citron), *Citrus aurantium* (Bigarade) et *Citrus clementina* (Clémentine de Berkane) et de prouver leur potentiel en termes de composition d'acides gras, polyphénols et activité antioxydante.

Matériel et méthodes

Les pépins de trois espèces d'agrumes, cultivées au niveau de la plaine de Triffa, région de Berkane, ont été sélectionnées dans cette étude, à savoir : Citron, Bigarade et Clémentine notamment la Clémentine de Berkane. Les pépins qui sont considérés comme un déchet, ont été récupérés au niveau de la coopérative « NOUR » qui se situe à Madagh, Berkane, et dont l'activité est la fabrication de la confiture. Ces pépins ont été lavés puis séchés avant l'extraction de l'huile.

Détermination du rendement en huile

L'extraction mécanique a été effectuée par une presse à huile à vis sans fin au niveau de la coopérative « NOUR ». La température de l'extraction utilisée est de 60°C et la vitesse de rotation de la vis est 60 Tr/min pour les trois types de pépins.

Une extraction chimique a été réalisée par la méthode de Soxhlet et selon le protocole de James C.S (1995) en utilisant l'hexane comme solvant. Le but est de déterminer la teneur réelle en huile dans les pépins d'agrumes afin de l'utiliser pour évaluer l'efficacité de l'extraction par pressage.

Les analyses de la qualité et la composition chimique de l'huile de pépins d'agrumes ont été effectuées sur les huiles obtenues par pressage.

Acidité

L'acidité est définie comme le pourcentage massique d'acides gras libres qui sont présents dans l'huile et résultants de l'hydrolyse des triglycérides. Plus l'acidité est élevée plus la qualité de l'huile est faible. L'acidité libre des échantillons d'huiles d'amande de pépins a été déterminée selon la méthode officielle de la Commission Européenne (EC.2568/91, 2003). Elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique et déterminée selon la procédure suivante : 5 g d'huile ont été solubilisés dans 50 ml d'éthanol à 95°, auxquels on ajoute 8 gouttes de phénolphthaléine (1%). Les acides gras libres sont titrés sous agitation par une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium à 0,1N. Les résultats sont calculés selon la formule suivante :

$$\% \text{ Acidité} = M \times N \times V/m \times 10$$

N : Normalité de NaOH (0,1N). ; V : Volume de la chute du Burette NaOH (ml) ; M : Masse molaire de l'acide majoritaire dans l'huile M=282g/mol pour l'acide oléique ; m : la masse en gramme (g) de la prise d'essai.

Indice de peroxyde (IP)

L'indice de peroxyde (IP) permet d'estimer la teneur en hydroperoxydes présents dans l'huile (produits d'oxydation primaire de l'huile). Cet indice permet d'évaluer l'état de conservation d'une matière grasse au cours du stockage. Il est exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme d'huile (méq O₂ /kg d'huile). Il a été déterminé par la méthode AOCS Cd 8-53 (1997). Après dissolution de 2g d'huile de pépin dans 30 ml d'un mélange d'acide acétique glacial/chloroforme (3/2, V/V), la réaction est déclenchée à l'obscurité en présence de 0,5 ml d'une solution saturée d'iodure de potassium fraîchement préparée. Laisser agir pendant cinq minutes à l'obscurité avant d'arrêter la réaction en ajoutant 75 ml d'eau distillée. Les hydroperoxydes en présence d'iodure de potassium en milieu acide libèrent l'iode, ce dernier a été dosé par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à 0,01 N en présence d'empois d'amidon jusqu'à décoloration de l'échantillon ; Un test témoin (sans huile) est réalisé dans les mêmes conditions et le dosage est répété au moins trois fois. Les résultats sont calculés selon la formule suivante :

$$\text{IP (meq/kg)} = N \times (V_1 - V_0) \times 1000/m$$

IP : indice de peroxyde exprimé en milliéquivalent gramme par kilogramme. ; V₀ : volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc en ml. ; V₁ : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'échantillon à analyser en ml. ; N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium 0,01N. ; m : prise d'essai en gramme.

Indice de saponification (IS)

L'indice de saponification (IS) indique la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier les acides gras libres et sous forme d'esters, contenus dans 1 g de matière grasse. Cet indice est déterminé selon la norme ISO 3657 (2002). 2 g de l'échantillon a été mis dans un ballon à saponification de 100 ml, 25 ml d'une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 0.5 N sont ajoutés. Après agitation, une douce ébullition a été effectuée pendant une heure en agitant de temps

à autre. Après saponification l'excès de potasse a été titré par une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 N en présence de 4 à 5 gouttes de phénolphthaléine (jusqu'à disparition de la couleur rose). Les résultats ont été calculés selon la formule suivant :

$$IS = (V_0 - V)/p \times N \times M$$

IS : Indice de saponification (mg KOH/g) ; V_0 : Volume en ml de HCl utilisé pour l'essai à blanc ; V : Volume en ml de HCl utilisé pour l'échantillon à analyser ; P : Prise d'essai en grammes ; N : Normalité de la solution d'HCl ; M : Masse molaire exprimée (g/mole) d'hydroxyde de potassium.

Activité antioxydante par DPPH

Elle est déterminée selon la méthode spectrométrique au DPPH (Diphényl Picrylhydrazyle) en utilisant un spectrophotomètre d'une longueur d'onde de 517 nm (Burits et al, 2000). Le calcul de l'activité antioxydante est effectué selon la formule suivante :

$$\% \text{ l'activité antioxydante} = DO_{\text{Blanc}} - DO_{\text{éch}} / DO_{\text{Blanc}}$$

Où DO_{blanc} : Absorbance du blanc. $DO_{\text{éch}}$: Absorbance de l'échantillon.

Indice de réfraction (IR)

L'indice de réfraction (IR) varie selon le degré d'insaturation des lipides (Ollé, 2002). La mesure a été réalisée en utilisant un réfractomètre de paillasse de marque ABBE, model 2013. La méthode consiste à mettre quelques gouttes d'huile sur la surface du prisme du réfractomètre préalablement nettoyé avec de l'éthanol. La lecture se fait en réajustant, par l'oculaire du réfractomètre, la séparation des parties claires et foncées au centre des lignes croisées. La lecture de la valeur de l'indice de réfraction se fait en cliquant sur le bouton de lecture et la valeur est donnée automatiquement par l'appareil.

Teneur en polyphénols

Extraction des composés phénoliques

L'extraction des composés phénoliques a été réalisée selon la méthode décrite par Ollivier et al (2004) avec quelques modifications. L'extraction des composés phénoliques a été réalisée comme suit : dans un tube à centrifuger, 2 ml d'une solution méthanol/eau (80/20, V/V) sont ajoutés à 2 g d'huile. Après agitation de 10 minutes par un vortex, les tubes sont centrifugés pendant 15 min à 3800 rpm. La phase méthanolique (surnageant) est récupérée et transférée dans une fiole jaugée de 10 ml. L'extraction est reconduite 2 fois puis le trait de jaugé de la fiole de 10 ml est ajusté avec la solution méthanol/eau (80/20, V/V).

Dosage des polyphénols totaux

En milieu alcalin, les polyphénols réduisent l'acide phosphomolybdique du réactif Folin Ciocalteu (Catalano et al., 1999), cette réduction se traduit par le développement d'une coloration bleu foncé. La lecture de l'absorption à $\lambda=760$ nm. À 2ml de l'extrait concentré en polyphénols, obtenu dans la partie (a), sont ajoutés 5 ml d'eau distillée,

1 ml du réactif Folin- Ciocalteu et 5 ml d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 (à 10%, P/V). Après agitation, la solution est gardée à l'obscurité pendant 90 minutes, avant de mesurer l'absorbance à $\lambda=760$ nm. Le calcul de la concentration des phénols se fait en se référant à une courbe-étalon établie à partir d'une gamme de concentrations d'acide caféique. Les résultats sont exprimés en milligramme d'acide caféique/Kg d'huile de pépins (ppm) (Olliver et al 2004).

Analyse de la composition en acides gras par chromatographie en phase gazeuse

Dérivation des acides gras

A 10 mg d'huile de pépin d'agrumes on y ajoute 0,2ml d'hexane et 0,5ml de solution composée de 55% du méthanol, 20% d'hexane et 25% du Boron Trifluoride BF_3 à 14%. Les tubes contenant le mélange sont placés dans un bain marie à 75°C pendant 90min. Après ce temps, on ajoute 0,5ml de NaCl saturé et 0,2ml d' H_2SO_4 à 10%, après une agitation vigoureuse, on dilue avec 8ml d'hexane. On laisse décompter puis la phase supérieure ainsi obtenue est prélevée et injectée pour analyse chromatographique en phase gazeuse. Les esters méthyliques des acides gras ont été séparés, identifiés et quantifiés par CPG-FID.

Injection

Ces échantillons ont été injectés sur un chromatographe du type HP 6890 série GC système équipée d'une colonne capillaire VF wax MS 30m x 0,25mm x 0,25 μm . Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à un débit de 1,7ml/min. 0,5 μl de chaque extrait a été injecté en mode Splitless. La température initiale du four était de 50°C, puis la température a été augmentée à une vitesse de 30°C/min jusqu'à atteindre 150°C, suivi par une augmentation de 4°C/min jusqu'à 290°C. Cette température maximale a ensuite été maintenue pendant 10 minutes.

Les résultats sont exprimés en pourcentage, après l'identification des acides gras par comparaison des temps de rétention à ceux des étalons provenant d'un standard contenant 37 esters méthyliques d'acides gras (Sigma Aldrich).

Analyses statistiques

L'analyse statistique a été effectuée par SPSS version 21 et l'analyse de l'ANOVA à un facteur a été étudiée en utilisant la méthode de Duncan pour comparer entre les moyennes à ($P < 0,05$).

Résultats et discussion

La teneur totale en huile des pépins de Clémentine, Citron et Bigarade sont 28,57%, 29,76% et 31,48 % respectivement. Une différence significative est détectée entre les échantillons à $P < 0,05$. Le rendement d'extraction par pression en huile des pépins de Clémentine, Citron et Bigarade sont 24,93 %, 17,88 % et 15,45 % respectivement. Une différence significative a été détectée entre les échantillons à $P < 0,01$ (Tableau 1).

Anwar et al (2008) ont rapporté des teneurs entre 27,0 et 36,5% pour la teneur totale en huile des pépins du Citron, Pamplemousse, Orange et Mandarine ce qui est en coordination avec nos résultats.

Yilmaz et al (2017) a trouvé 34 % d'huile dans les pépins de citron. El-Adawy et al. (1999) ont rapporté des teneurs en lipides des pépins d'agrumes égyptiens (Citron, Orange et Mandarine) allant de 38,9 à 42,6 % ce qui est supérieur à nos résultats.

Dans les mêmes conditions de lavage, séchage et paramètres d'extraction d'huile, l'écart entre le rendement d'extraction par pression et la teneur réelle en huile est différent d'une espèce agrumicole à une autre. Ainsi, on a obtenu 3,64 d'écart pour les pépins de la clémentine, 11,88 pour les pépins de Citron et 16,03 pour les pépins de Bigarade. Plusieurs facteurs peuvent influencer le rendement en huile notamment la teneur en eau et la taille des graines analysées.

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont testé différentes variétés d'une même espèce d'oléagineux dans des conditions identiques et comparé les performances de pressage résultantes. Ils ont ainsi révélé un impact très fort des variétés qui est lié aux caractéristiques physico-chimiques et biochimiques de la graine (humidité, teneur en huile, etc.) (Olayanju et al. 2006 ; Savoire 2008).

L'acidité est de 1,56 %, 0,96 % et 0,56 % pour l'huile de pépin de Clémentine, de Citron et de Bigarade respectivement. L'indice de peroxyde (IP) est de 10,34 meq O₂/kg d'huile, 8,56 meq O₂/kg d'huile et 5,77 meq O₂/kg d'huile pour l'huile de pépin de la clémentine, du citron et de la bigarade respectivement. Une différence significative a été identifiée à $P < 0,05$ entre les échantillons (Tableau 1). Yilmaz et al (2017) ont obtenu 0,64 % d'acide oléique pour l'acidité et 9,49 meq O₂/kg d'huile pour l'IP de l'huile de pépin du citron. Anwar et al (2008) ont trouvé des valeurs de l'ordre de 1,55 et 2,40 meq/kg d'huile pour l'IP.

L'indice de saponification (IS) est de 173,53 mg KOH/g pour l'huile de pépin de la clémentine, 116,67 mg KOH/g pour le l'huile de pépin de citron et 122,32 mg KOH/g pour l'huile de pépins de Bigarade. L'analyse de la variance a montré qu'il y a une différence significative entre les huiles étudiées à $P < 0,01$ (Tableau 1). Les valeurs obtenues sont inférieures à celles trouvées par Anwar et al (2008) et Yilmaz et al (2017) qui ont obtenus des valeurs de l'ordre de 180 et 200 mg KOH/g d'huile de pépin d'agrumes.

L'IS nous informe sur la présence des acides gras à chaînes longues dans l'huile. Les travaux de Tchiégang et al. (2004) affirment que l'IS augmente au cours du temps, entraînant ainsi une diminution de la longueur des chaînes d'acides gras. En effet, la lumière, l'oxygène et les traces de métaux sont à l'origine de l'augmentation de l'IS par rupture des chaînes d'acides gras insaturés au cours du stockage (Trémolières et al., 1980; Wolff, 1991).

L'indice de réfraction est de 1,4699 et 1,4718 pour les l'huile de pépin de bigarade et de citron respectivement. Les espèces d'agrumes étudiées n'ont présenté aucune variation significative ($P < 0,05$) (Tableau 1). Nos résultats sont similaires à ceux rapporté par Anwar et al (2008) et ont obtenu de valeurs de l'ordre de 1,4639 à 1,4670 pour leurs échantillons d'agrumes.

Les indices de réfraction déterminés dans la présente analyse des huiles de pépins d'agrumes, concordaient bien avec ceux rapportés pour, les graines de colza à faible et haute teneur en acide érucique (1,465-1,469), de soja (1,467–1,470), de tournesol (1,467–1,469), de carthame et les huiles de pépins de raisin (1,473-1,477) (Rossell JB 1991). Les huiles pures ont une gamme caractéristique d'indice de réfraction et de densité. Ainsi, le degré de variation d'une huile typique par rapport aux vraies valeurs d'indice de réfraction et de densité peut indiquer sa pureté relative.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de pépin de Clémentine, Citron et Bigarade

Paramètre	Huile de pépin		
	Clémentine	Citron	Bigarade
% Teneur en huile/MS	28,57 ± 1,88a	29,76 ± 0,05b	31,48 ± 0,27c
% Rendement mécanique	24,93 ± 2,87c	17,88 ± 3,05b	15,45 ± 1,89a
Ecart *	3,64	11,88	16,03
Acidité (% acide linoléique)	1,56 ± 0,00b	0,96 ± 0,00a	0,56 ± 0,10a
IP (meq O ₂ /kg d'huile)	10,34 ± 1,51c	8,56 ± 1,80b	5,77 ± 0,54a
IR	1,4710 ± 0,00a	1,4718 ± 0,00a	1,4699 ± 0,00a
IS (mg KOH/g d'huile)	173,53 ± 12,00c	116,67 ± 2,76a	122,32 ± 7,87b
Polyphénols (mg AC/100g)	913,09 ± 4,13c	565,60 ± 9,69a	737,80 ± 2,04b
Activité antioxydante (%)	50,12 ± 11,65c	39,53 ± 7,33ab	30,09 ± 6,87a

AC : Acide Caféique ; *Ecart entre teneur en huile et rendement d'extraction par pression ; IP : Indice de peroxyde ; IR : Indice de réfraction ; IS : Indice de saponification.

Pour la teneur en polyphénols, l'huile de pépin de la clémentine présente la teneur la plus élevée (913 mg d'acide caféique /100g) suivie de l'huile de pépin de la bigarade (737,8 mg d'acide caféique /100g) et du citron (565,6 mg d'acide caféique /100g). Une différence significative a été identifiée entre les huiles étudiées à $P < 0,01$ (Tableau 1). Fathollahi et al (2021) ont trouvé des valeurs de polyphénols totaux de l'ordre de 58 mg d'acide gallique/kg d'huile, Yilmaz et al (2017) ont rapporté 4916 µg acide gallique/100 g d'huile ce qui est très faible par rapport à nos résultats. En revanche, Jorge et al (2016) ont trouvé des valeurs entre 379 mg acide gallique /100g et 491 mg acide gallique/100g d'huile ce qui est proche de nos résultats.

L'activité antioxydante ou pourcentage d'inhibition est un paramètre qui permet d'identifier la qualité d'antioxydant dans l'huile. Ce paramètre est de 30,09 % pour l'huile de bigarade, 39,53 pour l'huile de pépin de citron et 50,12 % pour l'huile de pépin de clémentine qui est l'activité la plus élevée. Une différence significative a été détectée entre les 3 huiles à $P < 0,01$ (Tableau 1). L'activité antioxydante de l'huile de

pépin des oranges d'après Jorge et al (2016) est de 56 à 70 % ce qui est supérieur à nos résultats. L'activité antioxydante est affectée par la composition de l'huile en matière de polyphénols, tocophérols et caroténoïdes. En plus, la teneur en acide gras mono-insaturés joue un rôle important dans la stabilité à l'oxydation des huiles comme le cas pour l'huile d'olive et l'huile d'amande.

Les résultats du profil d'acide gras sont présentés dans la figure 1. La figure montre la dominance de l'acide linoléique (C18 :2) suivie de l'acide oléique (C18 :1), l'acide palmitique (C16 :0), l'acide linolénique (C18 :3) et l'acide stéarique (C18 :0) pour les trois espèces agrumicoles étudiées ce qui est conforme aux résultats obtenus par Anwar et al 2008, El-Adawy et al (1999), Fatholahi et (2021), Yilmaz et al (2017). En effet, l'acide linoléique (C18:2) ou oméga 6 est le plus dominant avec des valeurs de l'ordre de 33,88 %, 33,93% et 35,49 % pour huile de pépin de Clémentine, Citron et Bigarade respectivement suivie de l'acide oléique (C18 :1) ou oméga 9 qui présente des résultats d'une valeur de 28,84%, 29,85% et 26,33 % pour les 3 huiles végétales. L'acide palmitique (C16:0) vient en troisième rang par des valeurs de 22,38% pour l'huile de pépin de la clémentine, 21,65% pour l'huile de pépin de citron et 24,31% pour l'huile de pépin de Bigarade. L'acide linolénique (C18:3) ou oméga 3 est classé en quatrième rang avec des valeurs de 10,70%, 10,64% et 7,57% pour les huiles de pépins de Clémentine, Citron et Bigarade respectivement. Nos résultats sont similaires à ceux présentés par Yilmaz et al (2017) et Firestone (2013).

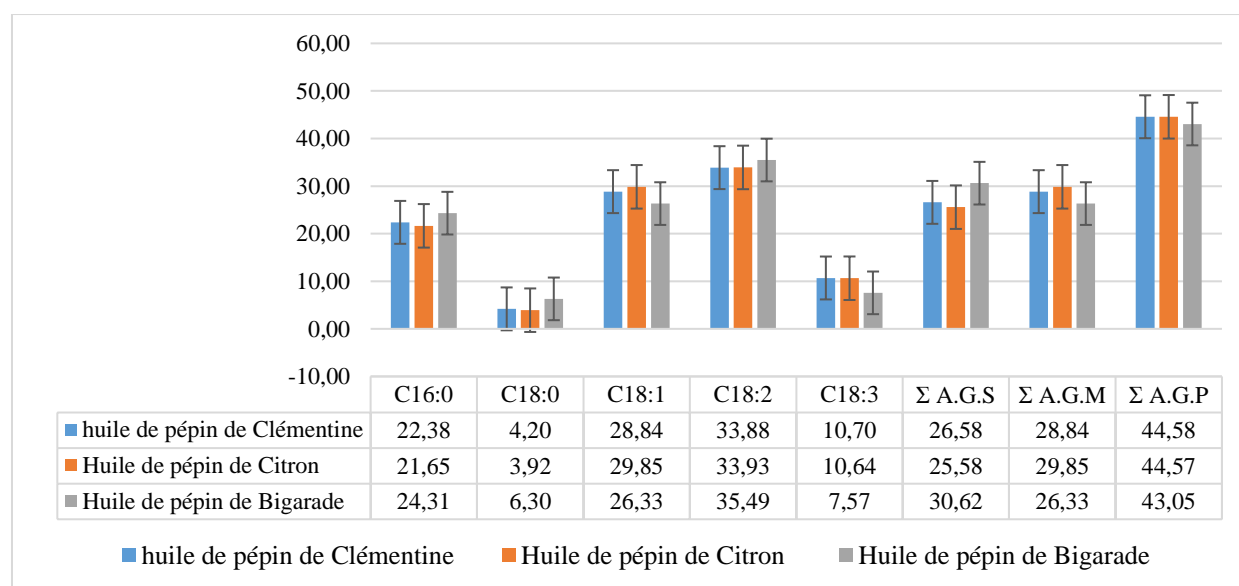


Figure 1 : Profil des acides gras des 3 espèces agrumicoles étudiées. ΣA.G.S : La somme des acides gras saturés ; ΣA.G.M : La somme des acide gras mono-insaturés ; ΣA.G.P : La somme des acide gras polyinsaturés. C16 :0 : acide palmitique ; C18 :0 : acide stéarique ; C18 :1 : acide oléique ; C18 :2 : acide linoléique ; C18 :3 : acide linolénique.

Les trois huiles de pépin d'agrumes sont riches en acides gras polyinsaturés avec des valeurs de 44,58%, 44,57% et 43,05% (figure 1). L'huile des pépins d'agrumes de Fathollahi et al (2021) et Anwar et al (2008) sont caractérisés par la dominance des acides gras polyinsaturés ce qui correspond à nos résultats. Il faut noter que la composition en acides gras des pépins d'agrumes est influencée par le climat dans lequel elles sont cultivées (Yilmaz et al., 2017).

De nos jours, il existe un intérêt nutritionnel croissant pour les huiles saines riches en oméga 3. Ce dernier est particulièrement connu pour jouer un rôle préventif dans les maladies cardiovasculaires et favoriser la réduction du cholestérol total et LDL (Ajayi & Ajayi, 2009).

Conclusion

Dans le présent travail, une évaluation physico-chimique de l'huile des pépins de 3 espèces agrumicoles a été réalisée. Les résultats montrent que les pépins du citron et de la bigarade contiennent des huiles de qualité extra vierge alors que l'huile de la clémentine est de qualité vierge.

En plus, ces huiles sont caractérisées par leur richesse en matière d'éléments nutritive et saine. En effet, les huiles de pépin des 3 espèces agrumicoles cultivées au niveau de l'oriental du Maroc sont riches en acide gras essentiels comme l'oméga 3, 6 et 9 en plus de leurs teneurs élevées en polyphénols et leur importante activité antioxydante. Ce qui leur permet d'être une source nutritionnelle et thérapeutique importante. D'autres analyses méritent d'être prises en considération comme celle de la vitamine E et des phytostérols pour compléter et évaluer davantage la qualité de ces huiles végétales.

Remerciements

Nous exprimons notre reconnaissance à Mme Mousadak Nezha présidente de la coopérative « NOUR » pour son aide et sa collaboration. Nous remercions également Messieurs Hamid Mahyou Chef du Centre Régional de la Recherche Agronomique d'Oujda et Karim Andich Coordinateur de l'Unité pour leur précieuse aide et leur collaboration.

Conflit d'intérêt

Les auteurs déclarent qu'il n'y a pas de conflit d'intérêt.

Références Bibliographiques

- Ajayi O. B., Ajayi D. D. (2009). Effect of oilseed diets on plasma lipid profile in albino rats. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8. p. 116–118.
- Anwar F., Naseer R., Bhanger M. I., Ashraf S., Talpur F.N. (2008). Physico-Chemical Characteristics of Citrus Seeds and Seed Oils from Pakistan. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85. p. 321–330.
- AOCS Cd 8-53 (1997). Peroxide Value—Acetic Acid-Chloroform Method
- Burits, F. Bucar Y. (2000). Antioxidant activity of *Nigella sativa* essential oil. *Phytotherapy research*, 14(5). p. 323-328.
- EEC. Characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods EEC Regulation 2568/91. Off. J. Eur. Commun., L248 (1991). p. 1-82.
- El-Adawy T. A., Rahma E. H., El-Bedawy A. A., Gafar A. M. (1999). Properties of some citrus seeds. Part 3. Evaluation as a new source of protein and oil. *Nahrung*, 43. p. 385– 391.
- Fathollahi I., Farmani J., Kasaai M. R., Hamishehkar H. (2021). Some physical properties of Persian lime (*Citrus Latifolia*) seeds and physicochemical properties of the seed oil as affected by solvent extraction and cold pressing methods. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 15. p. 1169–1178.
- Firestone D. (2013). Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes. Third Edition. AOCS Mission Statement.
- ISO 3657 (2002). Corps gras d'origines animale et végétale — Détermination de l'indice de saponification. Edition: 3. P. 6.
- James C.S. (1995). Analytical Chemistry of Foods: Determination of fat by the Soxhlet methods. Blackie Academic and Professional, ed., C.S. James, London.
- Jorge N., Carolina A., Caroline d. S., Aranha P.M. (2016). Antioxidant activity of oils extracted from orange (*Citrus sinensis*) seeds. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 88(2). p. 951-958.
- Maroc Citrus. (2020). Statistique de la Filière Agrumicole. Consulté en juin 2020. <http://maroc-citrus.com/statistiques-2/>
- Olayanju T.M.A., Akinoso R., Oresanya M.O. (2006). Effect of Wormshaft Speed, Moisture Content and Variety on Oil Recovery from Expelled Beniseed. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript FP06 008. Vol. VIII. July, 2006.
- Ollivier D., Boubault E., Pinatel C., Souillol S., Guérère M., Artaud J. (2004). Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique, 2ème Semestre, 965. p. 169-196.
- Rossell J.B. (1991). Vegetable oil and fats. In: Rossell JB, Pritchard JLR (eds) *Analysis of oilseeds, fats and fatty foods*. Elsevier Applied Sciences, New York. P. 261–319.

Savoire R. (2008). Etude multi - échelles de la séparation solide - liquide dans la trituration du lin oléagineux. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de Université Technologique de Compiègne, France.

Tchiégang C., Ngo O-M., Dandjouma A-A., Kapseu C. (2004). Qualité et stabilité de l'huile extraite par pressage des amandes de *Ricinodendron heudelotii* (Bail) Pierre ex Pax pendant la conservation à température ambiante. *Journal of Food Engineering*, 62. p. 69-77.

Trémolières J., Serville Y., Jacquot R., Dupin H. (1980). Manuel d'alimentation humaine. Les bases de l'alimentation, tome 1. Paris (France) : ESF. p. 553.

Wolff J-P. (1991). Analyse et dosage des lipides. In *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires*. IV : analyse des constituants alimentaires. Lavoisier, Paris (France) : Tec et Doc.

Yilmaz E., Güneser B. A. (2017). Cold pressed versus solvent extracted lemon (*Citrus limon* L.) seed oils: yield and properties. *Journal of Food Science and Technology*, 54. p. 1891–1900.