



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
la République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique.



جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج
Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi. BBA.
كلية علوم الطبيعة و الحياة و علوم الارض و الكون
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers
قسم العلوم البيولوجية
Département des Sciences Biologiques

Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie

Thème

*Evaluation de l'activité antioxydante des huiles
essentielles de résine des Pinus.*

Présenté par :

Latifi leyla.

Ladjlet maroua.

Devant le jury:

Président: M^{me} BOUTANA Wissem MAB (Univ Mohamed El bachir El Ibrahimi BBA)

Encadrant: M^{me} NASRI Meriem MCB (Univ Mohamed El bachir El Ibrahimi BBA)

Examineur: M^{me} BOUMERFEG Sabah. Pr (Univ Mohamed El bachir El Ibrahimi BBA)

Année universitaire : 2020/2021

Dédicace



*Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans la volonté de DIEU, qui m'a
Offert santé, force, patience et volonté jusqu'au dernier moment.*

Je te remercie ALLAH

Pour ça et pour ton soutien à chaque instant.

C'est avec un cœur remplie de joie et de bonheur, je dédie ce travail :

*A la lumière de ma vie, qui se fond toujours pour éclairer ma route,
L'homme le plus cher du monde, mon père que dieu ait miséricorde sur
lui, pour les encouragements, l'affection et le soutien durant mes
études.*

*A la fleur qui rehausse et aromatise mes jours, à ma très chère mère
pour son soutien et ses sacrifices.*

*À mes très chers frères et ma chère sœur, qui ont été mon ombre durant
toutes les années d'études, et qui ont veillé tout au long de ma vie à
m'encourager, à me donner l'aide.*

*A Ma aimable binôme "MAROUA" ma sœur Qui a partagée avec moi les
moments difficiles de ce travail.*

*A tous mes collègues de la promotion de Biochimie
Vous étiez comme des frères et des sœurs pour moi*

Leyla



Dédicace



Je dédie ce mémoire :

*A ma mère qui m'insuffler la volonté de Toujours aller de l'avant,
son amour et de sacrifice,
D'encouragement, sans laquelle je ne serais
Pas ici aujourd'hui.*

*A mon père pour leur dévouement, leur amour, leur sacrifice et
leur encouragement*

*A mon frère et ma sœur qui m'ont toujours Soutenu en faisant
preuve de grande patience.*

*A tous mes amis exceptionnellement **lilya***

*Mes camarades de promotion de 2eme année master (2020-2021)
sans exception.*

*Enfin, à tous ceux qui ont contribué de près Ou de loin à la
réalisation de ce travail*

MAROUA



Remerciements

Au terme de ce mémoire, nous tenons à exprimer nos remerciements tout d'abord à ALLAH le tout puissant qui nous a donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

*Tous nos infinis remerciements à notre encadrant **M^{me} Nasri Meriem** qui nous a encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique. Sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il nous a accordée.*

*Nous tenons à remercier **M^{me} Boutana Wissem** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance.*

*Nos remerciements s'adressent aussi à **M^{me} Boumerfeg Sabah** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nous exprimons notre gratitude à tous les enseignants rencontrés lors de notre cycle universitaire.

Résumé

La plupart des espèces végétales utilisées dans ce travail sont des plantes médicinales utilisées en phytothérapie traditionnelle dans le monde. Les huiles essentielles qui sont des mélanges de substances aromatiques présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, les écorces des fruits, la résine, les branches et le bois. Ces huiles représentent un groupe très intéressant avec des propriétés antioxydantes.

Ce travail vise à évaluer l'activité antioxydante des huiles essentielles (HEs) des résines de *Pinus* et à déterminer leur composition chimique, L'extraction des huiles a été réalisée par distillation et l'hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger, la composition chimique des huiles essentiels isolées de *Pinus pinea*, *P.brutia*, *P. caribaea*, *P.patula*, *P.radiata* Ont été étudiées par GC/FID.

Les résultats montrent la présence de plusieurs composantes dans les HEs de *Pinus patula*, parmi lesquels le D-limonène (6.5%) et le b-phellandrène (10.2%), Tandis que l'huile de *Pinus caribaea* contient le α -pinène (50.7%). Le β -pinène est le composant majeur de *Pinus radiata* (44.5%), le profil chimique des HEs des résines de *P.pinea* et *P. brutia* comprenait principalement le α -pinène (21.39% et 25.40%) et le β -pinène (9.68% et 9.69%).

L'activité antioxydante des huiles essentielles des résines de *P. pinea*, *P. brutia*, *P. insularis*, *P. oocarpa* et *P. merkusii* à évaluer par la première méthode de DPPH en comparaison avec des antioxydants synthétiques, le α -tocophérol et l'acide ascorbique.

Les résines de *P. brutia* et *P. insularis* ont une activité antioxydante très élevé. Une deuxième méthode de pouvoir réducteur a montré que les huiles essentielles de pinus brutia ont un pourcentage très élève par rapport à la *P. pinea*.

L'étude de l'activité antioxydante nous a permet de conclure que la résine de *Pinus* est une bonne source d'antioxydante naturelle. Les plantes médicinales restent toujours l'origine fiable des principes actifs, connues par leurs propriétés thérapeutiques.

Mots clés : huile essentielle; plante médicinale; activité antioxydante; pinus

Abstract

Most of the plant species used in this work are medicinal plants used in traditional herbal medicine around the world. Essential oils which are mixtures of aromatic substances present in the form of tiny droplets in the leaves, the rinds of the fruits, the resin, the branches and the wood. These oils represent a very interesting group with antioxidant properties.

This work aims to evaluate the antioxidant activity of essential oils of *Pinus* resins and determined their chemical composition; the extraction of oils was carried out by distillation and hydrodistillation in a Clevenger-type, the chemical composition of the essential oils isolated from *Pinus pinea*, *P.brutia*, *P.caribaea*, *P.patula*, and *P.radiata* were studied by GC/FID.

The results show the presence of several components in the essential oils of *Pinus patula*, including D-limonene (6.5%) and β -phellandrène(10.2%) of *Pinus patula*, While pinus caribaea oil contains α -pinène (50.7%). β -pinène is the major component of *Pinus radiata* (44.5%), the chemical profile of the essential oils of the resins of *P.pinea* and *P. brutia* mainly included α -pinène (21.39% and 25.40%) and β -pinène (9.68% and 9.69%).

The antioxidant activity of essential oils of resins of *P.pinea*, *P.brutia*, *P.insularis*, *P.oocarpa* and *P.merkusii* to be evaluated by the first method of DPPH in comparison with synthetic antioxidants α -tocopherol and ascorbic acid.

The resins of *P. brutia* and *P. insularis* have a very high antioxidant activity. A second method of reducing power has shown that the essential oils of pinus brutia have a very high percentage compared to *P. pinea*.

The study of antioxidant activity led us to conclude that *Pinus* resin is a good source of natural antioxidant. Medicinal plants are still the reliable source of active ingredients, known for their therapeutic properties.

Key words: Essential oil; Medicinal plant; antioxidant Activity; pinus

ملخص

معظم أنواع النباتات المستخدمة في هذا العمل هي نباتات طبية مستخدمة في طب الأعشاب التقليدي حول العالم. الزيوت العطرية هي خليط من المواد العطرية الموجودة على شكل قطرات صغيرة في الأوراق وقشور الثمار والراتنج والأغصان والخشب. تمثل هذه الزيوت مجموعة مثيرة للاهتمام لها خصائص مضادة للأكسدة. يهدف هذا العمل إلى تقييم النشاط المضاد للأكسدة للزيوت الأساسية لراتنجات الصنوبر وتحديد تركيبها الكيميائي؛ تم استخلاص الزيوت عن طريق التقطير والتقطير المائي بجهاز من نوع Clevenger، وتمت دراسة التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية المعزولة من *Pinus pinea* و *P.Brutia* و *P.caribaea* و *P.patula* و *P.radiata* بواسطة GC / FID. أظهرت النتائج وجود العديد من المكونات بما في ذلك β -phellandrène (10, 2%) و β -limonène (6, 5%) في *P.Patula*. بينما تحتوي الزيوت الموجودة في *P.Caribaea* على α -pinène (50.7%) و β -pinène هو المكون الرئيسي ل *P.radiata* (44.5%)، وقد تضمنت الخصائص الكيميائية للزيوت الأساسية لراتنجات *P.pinea* و *P.brutia* بشكل أساسي α -pinène (21.39%) و β -pinène (9.68% et 9.69%) و 25.40%. يتم تقييم الفعالية المضادة للأكسدة للزيوت الأساسية لراتنجات *P.Pinea* و *P.brutia* و *P.insularis* و *P.oocarpa* و *P.merkusii* بالطريقة الأولى من DPPH مقارنة بمضادات الأكسدة الاصطناعية α -tocopherol وحمض الأسكوربيك. تحتوي راتنجات *P. Brutia* و *P. insularis* على نشاط مضاد للأكسدة مرتفع جدًا. الطريقة الثانية لخفض الطاقة أظهرت أن الزيوت الأساسية ل *P.Brutia* تحتوي على نسبة عالية جدًا مقارنة بزيت *P. pinea*. أدت دراسة نشاط مضادات الأكسدة إلى استنتاج أن راتنج الصنوبر مصدر جيد لمضادات الأكسدة الطبيعية. لا تزال النباتات الطبية مصدرًا موثوقًا للمكونات النشطة المعروفة بخصائصها العلاجية.

الكلمات المفتاحية: زيت عطري؛ نبات طبي؛ النشاط المضاد للأكسدة؛ صنوبر

Sommaire

Introduction	1
<i>Chapitre I: partie bibliographique</i>	
1. stress oxydant, Radicaux libres et antioxydants	
1.1. Le stress oxydant et ses implications pathologiques	2
1.2. Espèces réactifs oxygénés et radicaux libres	3
1.2.1. Principales espèces réactifs oxygénés (ERO)	4
1.2.2. Sources des espèces réactives oxygénées	5
1.2.3. Principales cibles des espèces réactives oxygénées (ERO)	6
1.3. Les antioxydants	7
1.3.1. Acide Ascorbique (Vitamine C)	9
1.3.2. Vitamine E (α tocophérol)	9
2. Généralités sur la plante	11
2.1. Le pin	11
2.2. Taxonomie	12
2.3. Nom commun	12
2.4. Description botanique	13
2.5. Répartition géographique	14
2.6. Résine de pinus	15
2.6.1. Définition	15
2.6.2. Synthèse de la résine	16
2.6.3. Le gemmage	16
A) L'essence de térébenthine	17
B) La colophane.	18
2.7. Composition chimique	19
2.7.1. Les huiles essentielles	20
A) Définition	20
B) Localisation et lieu de synthèse	21
C) Composés chimiques	21
D) Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles	21
E) Utilisations des huiles essentielles	22
F) Toxicologie des huiles essentielles	23

2.8. Les propriétés pharmacologiques de la plante	23
2.8.1. Usage traditionnel	23
2.8.2. Intérêt thérapeutique	24
<i>Chapitre II : Matériel et Méthode</i>	
1. extraction des huiles essentielles	26
<i>1.1. Extraction des HE de P.penia, P.brutia, P.caribaea, P.radiata, P.patula</i>	<i>26</i>
1.1.1. Hydrodistillation	26
1.1.2. Principe	26
1.1.3. Technique	27
1.2. Extraction des HE de P. merkusii, P.oocarpa, P. insularis	27
1.2.1. Distillation	27
2. Analyse des HES	27
3. Evaluation de l'activité antioxydante des HE	27
3.1. Piégeage du radical DPPH	28
3.1.1. Principe	28
3.1.2. Le test DPPH	29
3.2. pouvoir réducteur	29
3.2.1. principe	29
3.2.2. le test FRAP	30
<i>Chapitre III: résultats et discussion</i>	
1. Composition chimique des huiles essentielles des Pinus étudiés	31
2. Activités antioxydantes	33
2.1. Test de piégeage du DPPH	33
2.2. Pouvoir réducteur	36
Conclusion	38

Liste d'abréviations

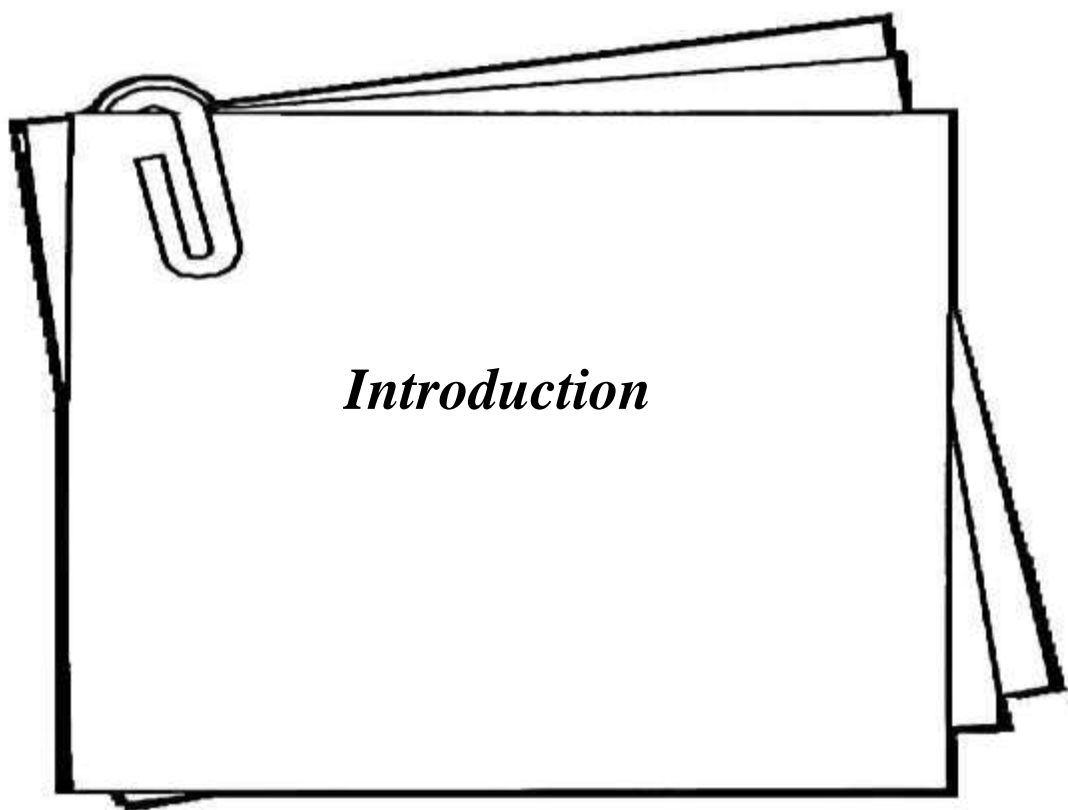
AO	agent oxydant.
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyle.
FeCl₃	Chlorure de fer.
FRAP	Ferric Reducing/Antioxidant power (Teste de la réduction du fer).
GC-FID	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.
HCL	Acide Chlorhydrique.
HEs	Huiles Essentielles.
IC 50	Concentration inhibitrice de 50 %.
IL-2	Interleukine 2.
NF	Facteur nucléaire.
NO	Oxyde nitrique.
OH•	Radical hydroxyle.
<i>P</i>	<i>Pinus</i> .
RL	Radical libre.
RNS	reactive nitrogen species.
ROO•	Radical peroxyde.
ROOH	Peroxyde organique.
ROS	Reactive Oxygen Species.
TNF-α	Facteur de nécrose tumorale.
Vit C	vitamine C.
Vit E	vitamine E.
ERO	espèces réactives de l'oxygène.
ERN	espèces réactives de l'azote.
SOD	superoxyde dismutase.

Liste des Figures

Numéro	Titres	Pages
1	Radicaux libres et antioxydants.	4
2	sources de production des radicaux libres.	6
3	Cibles biologiques et endommagement oxydatifs induits par les espèces oxygénées réactives.	6
4	régulation des ERO par les antioxydantes	8
5	Structure de la vitamine C	9
6	Structure de la vitamine E	9
7	Régénération de la vitamine E et de la vitamine C	10
8	Aire de répartition naturelle des <i>Pinus</i>	15
9	résine de pinus	15
10	(a) Technique de gemmages traditionnels (b) Technique de gemmage en vase clos développée par le programme Biogemme®	17
11	molécules couramment observées dans l'essence de térébenthine	18
12	molécules couramment observées dans la colophane	19
13	technique d'hydrodistillation	26
14	forme libre et réduite de DPPH	28
15	Réaction de la réduction de Fe ³⁺ -TPTZ en Fe ²⁺ -TPTZ de la réduction	29
16	Pouvoir antiradicalaire DPPH des huiles essentielles de <i>P. pinea</i> et <i>P. brutia</i> .	34
17	L'activité antioxydante d'Ic50 des huiles essentielles et le standard utilisé	35
18	le pouvoir réducteur des huiles essentielles de <i>p. pinea</i> et <i>p. brutia</i>	36

Liste des Tableaux

tableaux	Titres	Pages
I	Relations entre les maladies et le stress oxydant	2
II	Principales espèces réactives dans les systèmes biologiques	3
III	Principaux rôles physiologiques des radicaux libres et ces dérivés	5
IV	Localisation et fonction des antioxydants enzymatique et non enzymatique.	7
V	Classification de genre pinus	12
VI	Description botanique des <i>Pinus</i> études	13
VII	Les compositions chimiques de résine	20
VIII	Composition chimique des huiles essentielles	21
IX	Pourcentages des composants chimiques des huiles essentielles de <i>P. pinea</i> , <i>P. brutia</i> , <i>P. caribaea</i> <i>P. patula</i> et <i>P. radiata</i> .	31



Introduction

Introduction

Les plantes médicinales constituent une composante fondamentale pour l'avenir du système de santé dans le monde; elles demeurent une source inépuisable de substances biologiquement actives. La phytothérapie est une discipline qui tend toujours à se renouveler, car la recherche des nouveaux médicaments est continuelle (**Duraffourd C et al., 1997**).

L'essor actuel de la thérapie par des substances d'origine végétale telles que les huiles essentielles offre de nouvelles perspectives thérapeutiques. En effet, depuis quelques années, un intérêt accru est porté sur les huiles essentielles ayant montré des propriétés antioxydantes (**Kempf M et al., 2011**). Qui présentent une activité antiseptique non négligeable connue depuis l'Antiquité, elles sont utilisées dans de nombreux domaines, pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire (**Kaloustrian J et al., 2008**).

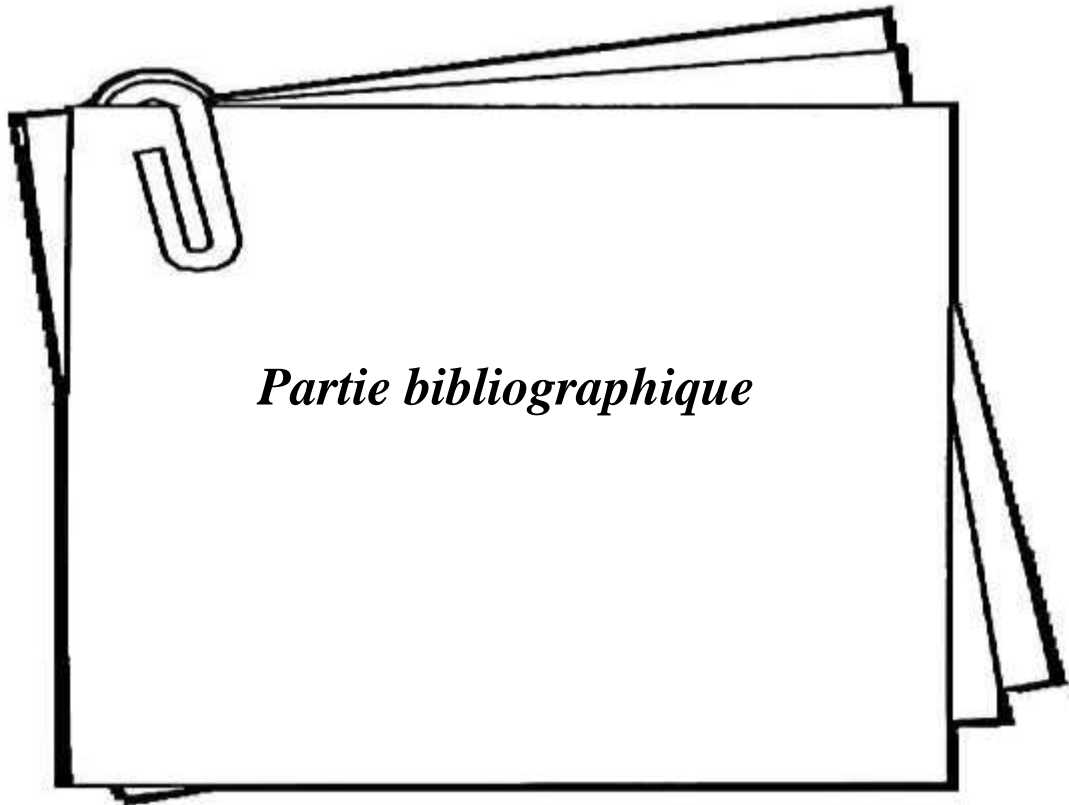
Le pin appartient à la famille des pinacées, a des vertus thérapeutiques connues depuis longtemps. Sa résine qui représentée par une substance spéciale sécrétée par les conifères. Le phénomène similaire se produit, à la fois au métabolisme normal et en cas de dommages de l'écorce des arbres. Utilisés en médecine traditionnelle comme expectorant, balsamique, antiseptique et antirhumatismal (**Bellakhdar, 1997**).

L'objectif de ce travail est la caractérisation de la composition chimique de l'huile essentielle de *Pinus (brutia, pinea, radiata, oocarpa, merkusii, patula, caribaea, insularis)* et l'étude de son activité antioxydante.

Ce mémoire est structuré en 3 chapitres :

- Chapitre 1 : Synthèse bibliographique (étude le stress oxydant, les radicaux libre et les antioxydantes. Une présentation générale sur le genre, la résine de pin et les propriétés pharmacologique de la plante
- Chapitre 2 : Extraction des huiles essentielles à partir des résines des pinus par la distillation et l'hydrodistillation puis analysées par GC/FID, Evaluation de l'activité antioxydante des extraits par le test DPPH, et le pouvoir réducteur (FRAP).
- Chapitre 3 : Comparaison entre les compositions chimiques des HEs, et l'étude du pouvoir antioxydante.

Enfin, cette étude s'achèvera par une conclusion générale.



Partie bibliographique

1. stress oxydant, Radicaux libres et antioxydants

1.1. Le stress oxydant et ses implications pathologiques

Le stress oxydatif se définit comme un déséquilibre de la balance oxydants / antioxydants en faveur des oxydants, entraînant des dommages cellulaires (Atamer et al., 2008). Ce phénomène est associé à une libération massive de radicaux libres (Favier, 2003). Ce stress peut avoir diverses origines : mauvaise alimentation, phénomènes inflammatoires chroniques ou aigues et habitudes de vie inadéquates (tabagisme, consommation excessive d'alcool,...etc.) (Pincemail et Defraigne, 2004).

Le stress oxydatif est lié à plusieurs pathologies (Tableau I) telles que : vieillissement, cancer, maladies cardiovasculaires et neurodégénératives, diabète, ostéoporose, arthrose, cataracte, athérosclérose (Scalbert et Faradet, 2006).

Tableau I : Relations entre les maladies et le stress oxydant (Favier, 2006).

Type de stress oxydant	La maladie
Maladies dues à une production insuffisante de radicaux libres	<ul style="list-style-type: none">• Agranulomatose septique• Psoriasis
Maladies où le stress oxydant est la cause primordiale	<ul style="list-style-type: none">• Cancers• Auto-immunité• dégénérescence musculaire• Sclérose latérale amyotrophique• Photo-vieillissement• Photosensibilisation• Hémochromatose
Maladies où le stress oxydant fait partie des facteurs déclencheurs	<ul style="list-style-type: none">• Maladie d'Alzheimer• Stérilités masculines• Maladies virales : EBV, HVB• Rhumatismes• Athérome• insuffisance respiratoire

1.2. Espèces réactifs oxygénés et radicaux libres

Les espèces réactives de l'oxygène (ERO) sont une famille d'entité chimique qui regroupent des dérivés radicalaires et des dérivés non radicalaires (Goudable et Favier, 1997). Les ERO susceptibles d'être formé dans la cellule sont illustrées dans le **tableau II** suivant :

Tableau II: Principales espèces réactives dans les systèmes biologiques (Yzydorczyk, 2011).

Radicaux libres		Espèces non-radicalaires	
ERO	ERN	ERO	ERN
$O_2^{\bullet -}$: anion superoxide	$\bullet NO$: monoxyde d'azote	$ONOO^-$: anion peroxydinitrite	$ONOO^-$: anion peroxydinitrite
$\bullet H_2O$: radical hydroperoxyl	$\bullet NO_2$: dioxyde d'azote	$OONOO^-$: anion peroxydinitrate	$OONOO^-$: anion peroxydinitrate
$\bullet OH$: hydroxyl	$\bullet NO_3$: nitrate	H_2O_2 : peroxide d'hydrogène	$ONOOH$: acide peroxydinitreux
$RO\bullet$: radical alkoxy		1O_2 : oxygène singulet	$ROONO$: alkyl peroxydinitrate
$ROO\bullet$: radical alkoperoxy		O_3 : ozone	HNO_2 : acide nitreux
$ROOH\bullet$: radical hydroxyperoxy		$HOCl$: acide hypochloreux	NO^+ : cation nitrosyl
		$ROOH$: peroxides organiques	NO^- : anion nitrosyl

un radical libre est une espèce chimique possédant, sur sa couche externe, un ou plusieurs électrons célibataires (Figure 01), cet électron lui confère une certaine instabilité et haute réactivité (Ortiz et al., 2013). Il est caractérisé par un temps de demi-vie extrêmement court (10⁻⁹-10³s). Il peut se former soit par la réaction redox (gain ou perte d'un ou de plusieurs électrons), soit par la fission homolytique (rupture de la liaison covalente par laquelle chaque atome possède un électron) (Koechlin-Ramonatx, 2006).

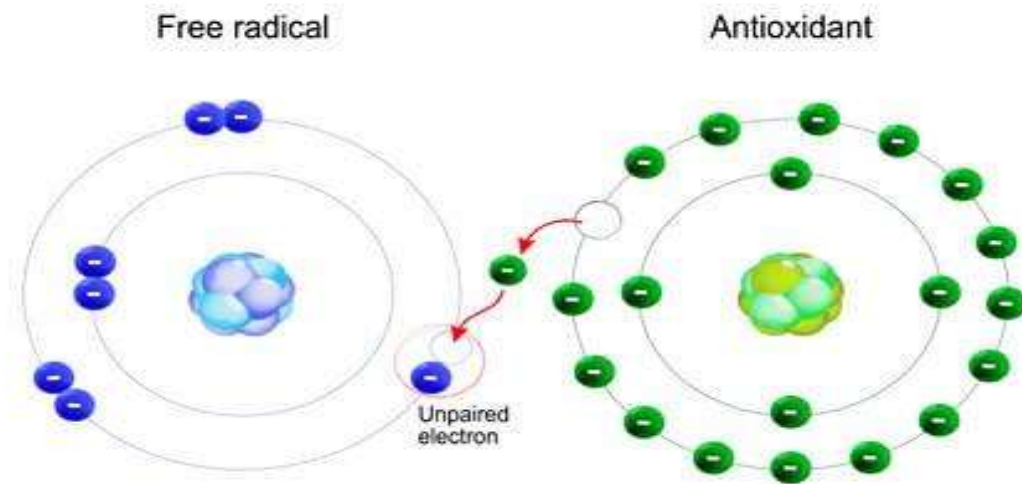


Figure 01 : Radicaux libres et antioxydants (Fossey *et al.*, 1993).

Dans les phénomènes de stress oxydant, les radicaux libres impliqués ont leur électron célibataire sur l'oxygène ou sur l'azote. Les radicaux primaires sont soit des dérivés de l'oxygène, on parle d'espèces réactives de l'oxygène ou ERO, soit des dérivés de l'azote, on parle d'espèces réactives de l'azote ou ERN (monoxyde d'azote $\text{NO}\bullet$, peroxy-nitrites $\text{ONOO}\bullet$).

D'autres espèces réactives non radicalaires peuvent entraîner la formation de radicaux (oxygène singulet $^1\text{O}_2$, peroxyde d'hydrogène H_2O_2).

Les radicaux secondaires sont issus de la réaction des radicaux primaires avec les composés biochimiques de la cellule (Delattre, 2007).

1.2.1. Principales espèces réactifs oxygénés (ERO)

Les espèces réactives oxygénées (ERO) incluant les radicaux libres comme le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$), le radical superoxyde ($\text{O}_2\bullet$) et sa forme protonnée ($\text{HO}_2\bullet$), le radical peroxyde ($\text{ROO}\bullet$) Et les espèces non radicalaires comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) sont des molécules hautement réactives (Chu *et al.*, 2010).

Selon Dröge 2002, les radicaux libres ont les fonctions physiologiques suivantes (Tableau III).

Tableau III : Principaux rôles physiologiques des radicaux libres et ces dérivés (Dröge, 2002).

Espèce	Rôle physiologique
<p>espèces réactives de l'oxygène</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Transduction du signal. ✓ Relaxation du muscle lisse. ✓ Activation du facteur nucléaire (NF-κB) responsable de l'expression du gène de l'interleukine 2 (IL-2). ✓ Activation de la protéine kinase C. ✓ Amélioration des fonctions immunologiques par amplification du signal intracellulaire. dans les lymphocytes T. ✓ Induction de l'adhésion des leucocytes aux cellules endothéliales. ✓ Induction et exécution du phénomène d'apoptose
<p>espèces réactives nitrogènes</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Relaxation des muscles lisses. ✓ Modulation des fonctions des protéines kinases, phosphodiesterases, et des canaux ioniques. ✓ Activation des MAPK des cellules endothéliales et monocytes. ✓ Protection contre l'apoptose par inhibition de certaines cascades.

1.2.2. Sources des espèces réactives oxygénées

Les ERO sont produit par deux sources endogènes et exogènes (Valko *et al.*, 2007). La **figure 02** montre quelques voies de production des radicaux libres.

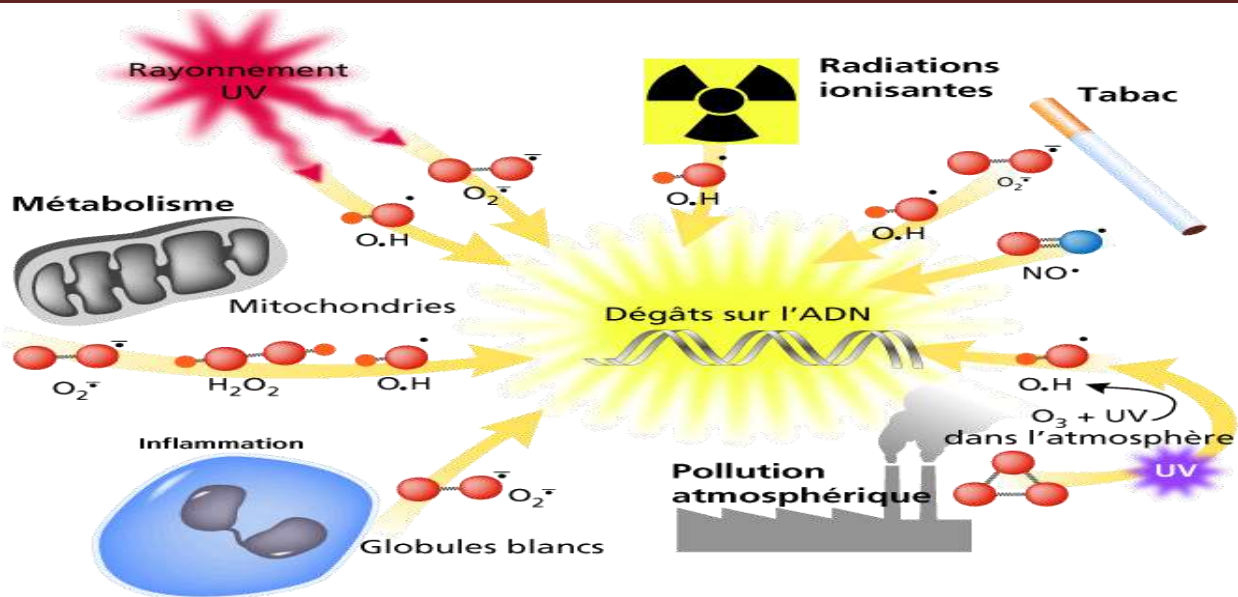


Figure 02 : Sources de production des radicaux libres (Afonso et al., 2007).

1.2.3. Principales cibles des espèces réactives oxygénées (ERO)

Le stress oxydatif, dû aux radicaux libres, entraîne des dégâts tissulaires essentiellement par l'oxydation des protéines, Les acides nucléiques(ADN) ou des lipides (Laight et al., 2000).

La présence d'espèces réactivées de l'oxygène à des conséquences potentiellement graves pour la cellule (Figure 03). (Costa et Moradas-Ferreira, 2001).

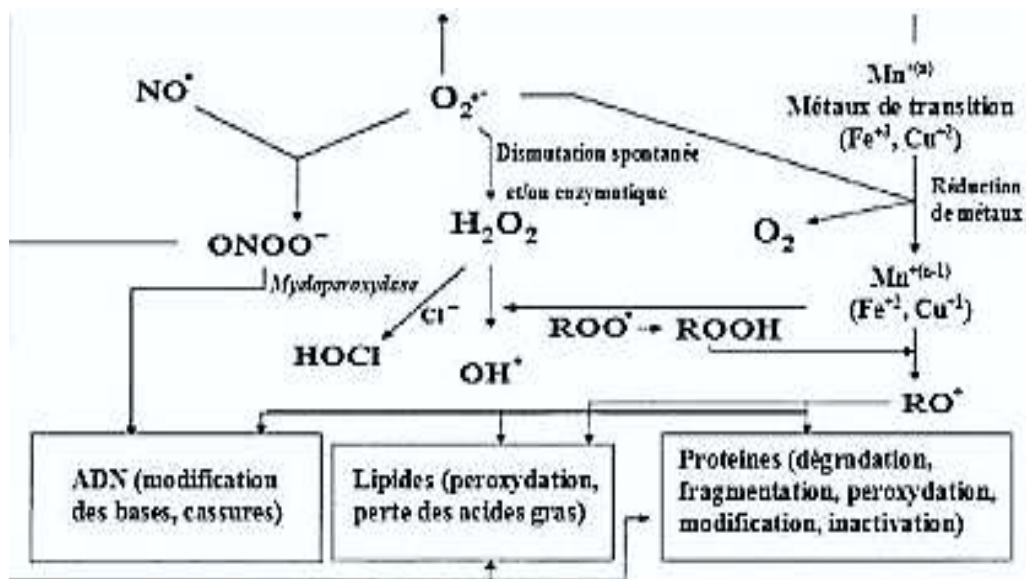


Figure 03 : Cibles biologiques et endommagement oxydatifs induits par les espèces oxygénées réactives (Kohen et Nyska, 2002).

1.3. Les antioxydants :

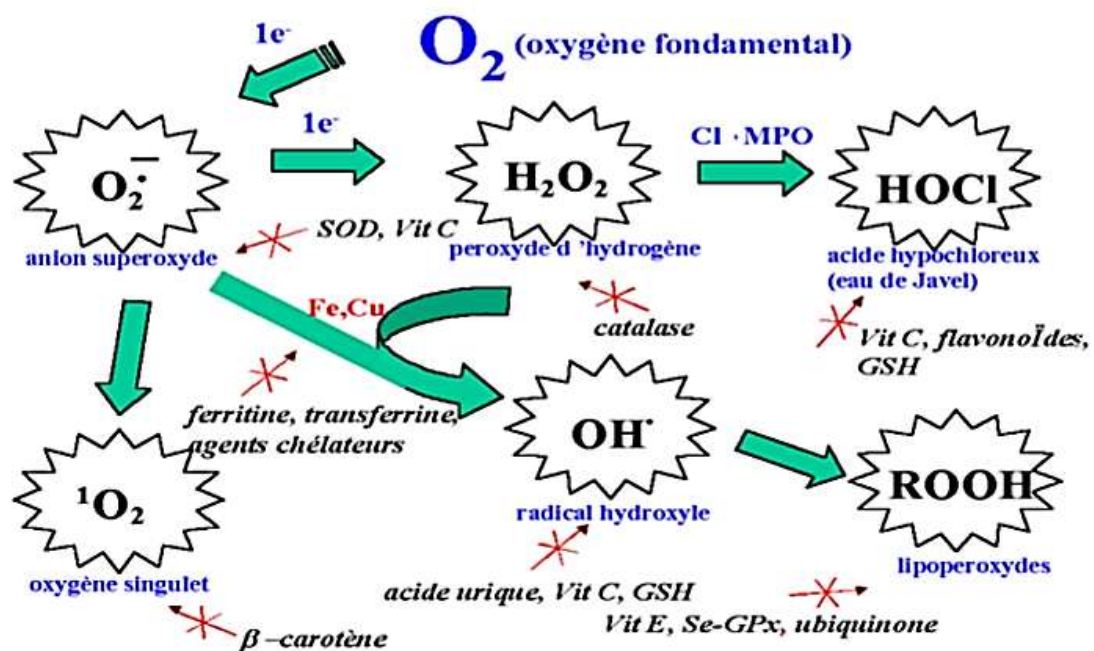
Les antioxydants sont définis par **Halliwell 1999** comme « toute substance qui en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat ». Ils peuvent être classés selon leur mode d'action, leur localisation cellulaire et leur origine (**tableau IV**) en deux grandes classes : les antioxydants endogènes (enzymatiques) et les antioxydants exogènes (non enzymatiques) (**Orban, 2011**).

Tableau IV : Localisation et fonction des antioxydants enzymatique et non enzymatique.

	Antioxydant	Localisation et fonction
Enzymatique	Le superoxyde dismutase (SOD)	localisés dans le cytoplasme, la mitochondrie et les milieux extra cellulaires. , Il catalyse la dismutation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) et en Oxygène.
	Catalase (CAT)	localiser dans la mitochondrie, le peroxysome et le cytoplasme. Elle est capable de transformé le peroxyde d'hydrogène, produit généralement par la SOD en eau et oxygène moléculaire.
	Glutathion peroxydase (GPx)	localise dans le cytosol (cGPx), la matrice Mitochondriale, le plasma (pGPx) et au niveau de la membrane cellulaire (HPGPx).
	La vitamine E	Elle est présente dans tous les organes, à l'exception du cerveau. Elle empêche La réaction de peroxydation lipidique.
	La vitamine C	qui se trouve dans le cytosol et dans le fluide extracellulaire. Elle peut piéger directement l'anion superoxyde (O ₂), le radical hydroxyle (OH) l'oxygène singulier et réduit le peroxyde d'hydrogène en eau, Elle permet la régénération de la forme non radicalaire de la

Non enzymatique		vitamine E.
	Les caroténoïdes	comportent nombreuses doubles liaisons conjuguées, au sien de leur structure, qui lui offre une activité antioxydant. Assurés par trois mécanismes, soit par l'abstraction d'hydrogène, transfère d'électrons et addition de radicale.
	Les polyphénols	Sont des molécules de métabolisme secondaire ils sont capables de piéger des radicaux libres, d'inhiber la peroxydation lipidique en réduise les radicaux libres.
	Les flavonoïdes	Ils ont la capacité de piéger les radicaux libres, comme $O_2^{\cdot-}$, le OH^{\cdot} , peroxyde et alotoxyde, par transfère de l'hydrogène.

Pour se protéger des effets délétères des EOA, l'organisme dispose d'un ensemble complexe de défenses antioxydantes (**Figure 04**) permettant de limiter leur effet toxique.



GSH : glutathion, Cl- : anion chlorure, MPO : myéloperoxydase, SOD : superoxyde dismutase, Se-GPx : glutathion peroxydase séléno-dépendante.

Figure 04 : régulation des ERO par les antioxydantes (pincemail et al., 2002).

1.3.1. Acide Ascorbique (Vitamine C) :

L'acide ascorbique, appelée également vitamine C (**figure 05**), est principalement présent dans les légumes et les fruits. Il possède un effet antioxydant car il :

- Protège efficacement les protéines sans protéger les lipides (**Kraus et al., 1997**).
- Intervient pour régénérer la vitamine E (**Figure 07**), (**Iriti et Faoro-Water, 2008**).
- Piège le superoxyde au niveau du cytoplasme (**Aurousseau, 2002**).

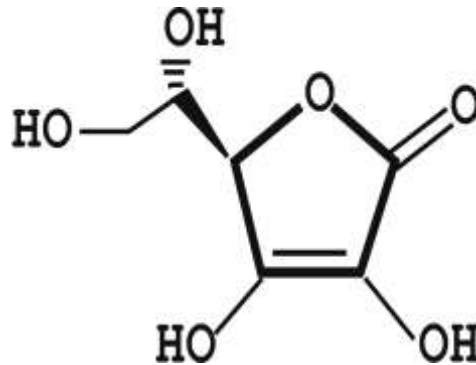


Figure 05: Structure de la vitamine C (**Marc et al., 2004**).

1.3.2. Vitamine E (α tocophérol) :

La vitamine E ou α tocophérol est une vitamine liposoluble membranaire, abondante dans l'alimentation où elle se trouve en quantité importante dans les huiles végétales, et en particulier dans le germe de blé.

L' α tocophérol est un donneur de H, par l'intermédiaire du radical en position 6 du noyau chromane (**Figure 06**), et permet la formation de peroxydes lipidiques (ROOH), ou de produit stable (**Pokorny et al., 2001**).

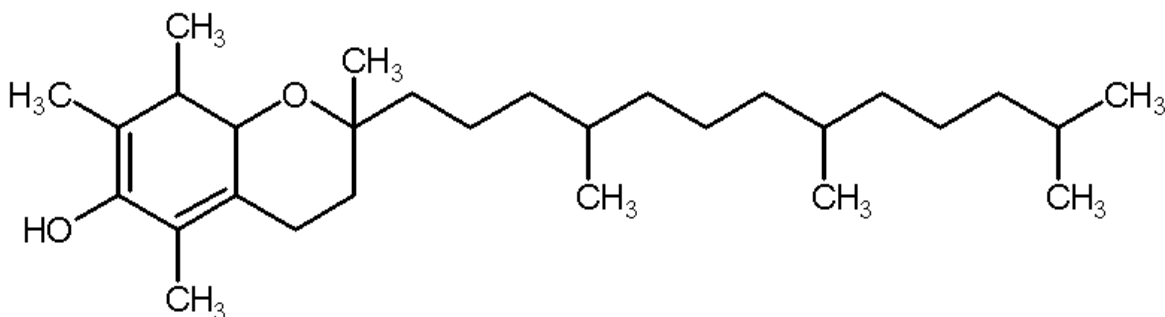


Figure 06 : Structure de la vitamine E (**Marc et al., 2004**).

Par son caractère hydrophobe, la vitamine E est un antioxydant très puissant qui peut s'insérer au sein de la membrane biologique où elle agit :

❖ *De façon directe :*

- ✓ Elle intervient dans la protection des acides gras insaturés, très sensibles à l'oxydation du fait de leur structure.
- ✓ Elle empêche ainsi la formation des radicaux peroxydes.
- ✓ Elle participe également à la protection des structures lipidiques, notamment celles des membranes des cellules et celles des lipoprotéines (**Kraus et al., 1997**).
- ✓ Elle inhibe la peroxydation lipidique par piégeage d'oxygène singulet (**Pokorny et al., 2001**).

❖ *De façon indirecte:*

Du fait de leur grande affinité pour les radicaux libres, les lipides insaturés protègent les protéines en se comportant en piège à radicaux libres, tandis que leur régénération par la vitamine E maintient cette protection (**Cheesman, 1987**).



R* : radicale libre, **RH** : radicale stable, **Vit E*** : vitamine E radicalaire (alpha-tocophéryl), **Vit E** : vitamine E active (alpha-tocophérol, **Vit C*** : vitamine C radicalaire, **Vit C** : vitamine C active, **GSH**: glutathion réduit, **GSSG**: glutathion oxydé.

Figure 07 : Régénération de la vitamine E et de la vitamine C (**Pincemail et al., 1999**).

Les plantes médicinales sont une source intéressante de nouvelles molécules candidates pour la lutte contre différentes pathologies, grâce à leurs richesses en métabolites secondaires.

En particulier, les huiles essentielles qui font l'objet de nombreuses études en raison de leurs nombreuses propriétés biologiques et leur impact bénéfique sur la santé humaine (**Richard et al., 2014**). Parmi ces plantes *pinus*, ce genre de loin le plus important des conifères, comprend de nombreuses espèces dont beaucoup sont des essences forestières importantes. Pour notre part, nous nous sommes intéressés de près par huit espèces: *Pinus Brutia*, *P. Pinea*, *P. Merkusii*, *P. Oocarpa*, *P. Patula*, *P. Radiata*, *P. Insularis* et *P. Caribaea*.

2. Généralités sur le genre *pinus*

2.1. Le pin

Le pin est la désignation générique des arbres appartenant au genre *Pinus*. L'origine de nom *Pinus* provient de mot « pit », c'est un mot Indo –Européen désignant une résine. Il est le plus important de tous les Conifères tant par le nombre de ses espèces (plus de 111) toutes caractérisées par une phyllotaxie unique et prétendue des forêts qu'il constitue plusieurs espèces introduits hors de leur habitat naturel sont localement devenues envahissantes (**Judd et al., 2002 ; Jacues Brosse, 2003**).

Le pin est une gymnosperme de la famille des pinacées (Cèdre, Épicéa, Mélèze, Pin, Sapin), ce sont des résineux à feuilles en aiguilles groupées en faisceaux par 2,3 ou 5 et dont les fructifications sont de caunes constitués d'écailles à l'aisselle desquelles on trouve les graines (« *Pin* » *s. d.*). Réparties dans le monde entier et essentiellement autour des côtes méditerranéennes (**Kheyar-Kraouche et al., 2017**).

2.2. Taxonomie :

Le genre des *Pinus* est lui-même subdivisé en sections et sous sections (**Tableau V**)

Tableau V : classification de genre *Pinus*

Taxonomie	Description
Règne	Plantae
Embranchement	Spermaphytes (Phanérogames)
Sous-embranchement	Gymnospermes
Classe	Pinopsida
Ordre	Pinale
Famille	Pinaceae
Sous –famille	Pinoidée
Genre	<i>Pinus</i>
Sous-genre	<i>Pinus</i>
Espèce	<i>P.pinea, P.brutia, P.oocarpa, P.insularis, P.merkusii, P.radiata, patula, P.caribaea</i>







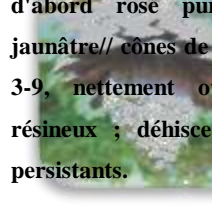


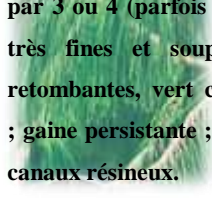

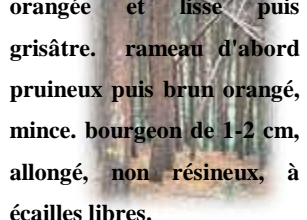



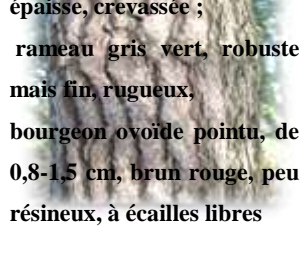
2.3. Nom commun

- **Français :** pin
- **Anglais :** pine
- **Arabe :** صنوبر
- **Locales :** Les *Pinus* sont connus localement sous le nom vernaculaire de صنوبر

2.4. Description botanique :

Tableau VI : Description botanique des *Pinus* études (« Généralités sur le genre *PINUS* » s. d.)

Arbre	Taille	Feuille	Cônes mâles/ Cônes femelles	Ecorce, rameaux, bourgeons
<i>P. pinea</i> <i>pin parasol</i>	20-35 m pour un tronc de 1,5 m de diamètre, mais 8-10 m en culture ; tronc souvent court et un peu tortueux ; cime en forme de parasol ; les jeunes ont une cime en boule.	10-20 cm sur 1,5 mm ; vert, falquées, souples, non piquantes, bord denticulé	10-20 mm, jaune-orangé // cônes de 7-13 cm sur 5-11 d'épaisseur ; très court pédoncule, déhiscents mais persistants, globuleux, lourds, d'abord verts puis brun luisant	écorce brun rouge écailleuse, puis avec grandes plaques gris clair orangé ; bourgeon cylindrique pointu, de 6-12 mm, à non résineux. rameaux brun verdâtres, rendus rugueux.
<i>P. brutia</i> <i>pin de calabre</i>	atteint 20 m (35 m) ; d'abord conique puis en dôme.	10-18 cm sur 1 mm ; vert jaune foncé; plusieurs canaux résinifères marginaux ; non groupées en pinceau ; gaine persistante.	cônes mâles ovoïdes de 7 mm // cônes de 6-10 cm, sessiles ou sur un pédoncule très court, souvent en groupe, étalés ou orientés vers l'extrémité du rameau	écorce de la partie basse du tronc épaisse, rougeâtre foncé, écorce de la partie haute fine, écailleuse et orangée tout en haut ; rameaux fins, à brun rougeâtre, ; bourgeons ovoïdes pointus, de 1,5 cm, non résineux.
<i>P. merkusii</i> <i>pin de sumatra</i>	15 m (atteint 50 m pour un tronc de 2 m de diamètre) ; cime large, conique puis ronde	17-25 cm ; fines, plutôt rigides, à gaine persistante	4-5 cm de long, jaune orangé// cônes de 5-12 cm ; pédoncules très courts.	écorce gris brun, rugueuse, très fissurée en plaques. rameau brun foncé, glabre, rugueux. ; bourgeon de 1-2 cm, non résineux
<i>P. insularis</i> <i>P. kesiya</i>	30 m mais atteint 45 m pour un tronc de 1 m de diamètre ; port en dôme ; branches robustes inclinées vers le bas.	12-25 cm sur 0,7-1,2 mm, souples, fines, à section triangulaire ; par (2-) 3 (-4) ; vert gris ; 3-6 canaux résineux marginaux ; gaine persistante	2-3 cm, en amas, brun jaunâtre// cônes de 5-8 cm sur 3,5 ; groupés par 1 à 3 ; persistants plusieurs années sur l'arbre	écorce épaisse, brune très foncée, fissurée ; rameaux brun rouge, bourgeons de 1,5-2 cm, brun rouge, coniques, non résineux

<p><i>P. caribaea</i></p> 	<p>30-45 m ; tronc jusqu'à 1 m de diam. ; cime ovoïde souvent irrégulière</p>	<p>15-30 cm sur 1,5 mm ; persistent 2-3 ans; vert foncé ; 3-4 canaux résineux</p> 	<p>2-4 cm, brun jaunâtre à nuance rouge// cône de 5-12 cm sur 4-6 cm ovoïde-cylindrique</p> 	<p>écorce grise ou brun rouge pâle. rameaux d'abord verts et glauques puis brun orange, bourgeons de 15-25 mm, peu résineux,</p> 
<p><i>P. oocarpa</i></p> 	<p>12-15 m, parfois jusqu'à 55 m, pour un tronc de 1,2 m de diamètre ; cime compacte et arrondie ; branches étalées</p>	<p>15-30 cm x 0,8-1,4 mm ; par 5 triangulaire ; droites, épaisses, peu flexibles 4-8 canaux résinifères marginaux</p> 	<p>cône mâle petit (1,5-2 cm), d'abord rosé puis brun-jaunâtre// cônes de 3-8 cm x 3-9, nettement ovoïdes ; résineux ; déhiscent mais persistants.</p> 	<p>écorce gris sombre, fissurée, avec fines plaques rectangulaires ; jeunes rameaux glauques puis bruns, rugueux puis écailleux, bougeons de 12-25 mm, ovoïdes, non résineux</p> 
<p><i>P. patula</i></p> 	<p>20-30 m ; atteint 40 m pour un tronc de 1 de diamètre ; port conique large ; a souvent plusieurs troncs et des branches dès la base</p>	<p>15-30 cm sur 1 mm ; par 3 ou 4 (parfois 5) ; très fines et souples, retombantes, vert clair ; gaine persistante ; 1-4 canaux résineux.</p> 	<p>cônes mâles de 15-20 mm, brun-jaune// cônes de 7-10 cm sur 3 ; brun clair, persistant plusieurs années</p> 	<p>écorce brillante, claire, orangée et lisse puis grisâtre. rameau d'abord pruineux puis brun orangé, mince. bourgeon de 1-2 cm, allongé, non résineux, à écailles libres.</p> 
<p><i>P. radiata</i></p> 	<p>25 m (atteint 40 m en Californie pour un tronc de 2 m de diamètre.) ; tronc droit ou tordu ; port en cône large et dense ; branches persistant longtemps</p>	<p>8-20 cm sur 1,3-2 mm ; par 3 ; droites, vert foncé brillant, persistent 4 ans.</p> 	<p>jaune brun// cônes de 10-15 cm sur 5-11 ; ovoïdes, à pédoncule de 1 cm ; groupés par 3 à 6 ; persistants 6-20 ans</p> 	<p>écorce brun rouge sombre, épaisse, crevassée ; rameau gris vert, robuste mais fin rugueux, bourgeon ovoïde pointu, de 0,8-1,5 cm, brun rouge, peu résineux, à écailles libres</p> 

2.5. Répartition géographique :

Le genre *Pinus* se répartie dans le monde. Nous l trouvons dans des régions assez variées et essentiellement autour des cotes méditerranéenne plus particulièrement en Afrique du nord et en Espagne (figure 08) (seladji, 2014).

En Algérie, les *Pinus* font partis de la richesse floristique à cause de la nature du climat et du sol qui s'y prête bien. En effet, ils aiment les zones à climat tempéré-froid de l'hémisphère septentrional, où ils occupent tous les étages de végétation, du niveau de la mer jusqu'à la limite supérieure des forêts, même en terrain en permanence gelé (Liston et al., 2003).



Figure 08: Aire de répartition naturelle des *Pinus*

2.6. Résine de *pinus* :

2.6.1. Définition :

La résine est une mixture complexe de terpènes et d'acides résiniques de la famille des abiétanes dont les proportions varient suivant l'espèce et la provenance géographique (figure 09). (Joye and Lawrence, 1967).



Figure 09 : résine de *pinus*

2.6.2. Synthèse de la résine :

Synthétisée et stockée par l'arbre, elle peut être considérée comme un système de défense lors des ruptures mécaniques du bois (**Luchi et al., 2005**) et afin de le protéger contre des attaques extérieures, comme par exemple des champignons ou des insectes (**Franceschi et al., 2005**).

La production de résine par arbre et par année peut varier d'environ 1 kg à 6 kg en fonction des arbres et de leur région géographique. Certaines caractéristiques dendrométriques de l'arbre peuvent augmenter sa production, tels que le diamètre et la fréquence des canaux résinifères (0,4 à 1,1 canal/mm²). Le gemmage débute sur des pins âgés d'une trentaine d'années (**Rodríguez et al., 2014**).

1.1.1. Le gemmage :

La technique de gemmage dite « traditionnelle » a été inventée. Auparavant, la technique utilisée consistait à réaliser une blessure au niveau de l'écorce de l'arbre afin qu'il sécrète de la résine de manière à la collecter. Lors d'un gemmage traditionnel, une care est réalisée à l'aide d'un outil spécial appelé le hapchòt (**Eshete et al., 2012**). La résine coule de cette blessure vers un pot en terre cuite placé en bas de la care et coincé entre une lamelle de zinc et un clou (**Figure 10 a**). Un produit acide, classiquement de l'acide sulfurique, est placé sur la plaie afin d'empêcher la cicatrisation, de stimuler la production de résine et d'augmenter la durée de l'écoulement limitée à quelques jours en condition naturelle (**Rodrigues et al., 2014**).

Le gemmage moderne s'oriente vers l'utilisation de techniques de récolte en vase clos, c'est-à-dire sans contact direct entre la résine et l'environ extérieur (**Holiste, 2018**). La pique est réalisée à l'aide d'une perceuse équipée d'une scie à cloche, puis un récipient en plastique est fixé au niveau de l'entaille (**Figure 10 b**). Un activateur chimique de type acide organique naturel est utilisé en remplacement de l'acide sulfurique.



Figure 10 : a) Technique de gemmages traditionnels b) Technique de gemmage en vase clos développée par le programme Biogemme® (**Société Holiste**).

Par un processus de distillation, la résine est séparée en deux fractions. D'un côté la colophane correspondant à la fraction solide (70-80 %) et, de l'autre, l'essence de térébenthine (20-30 %), considérée comme la fraction liquide et volatile de la résine (**Cabaret, 2018**).

A) L'essence de térébenthine :

L'essence de térébenthine est un liquide incolore, dont l'odeur est caractéristique des forêts de pin (**Sainte-Claire Deville, 1841**). C'est un mélange de composés terpéniques ($C_{10}H_{16}$) qui représente, après distillation, environ 20-30 % de la masse de la résine.

Peut être analysée par chromatographie en phase gazeuse et sa composition peut varier en fonction de l'espèce, de la position géographique et de la technique de distillation.

Deux des principales molécules sont l' α -pinène et son isomère le β -pinène qui sont des monoterpènes bicycliques. D'autres molécules telles que le camphène, myrcène, le limonène et le Δ -3-carène (**Figure 11**) (**Ghanmi et al., 2007**).

L'essence de térébenthine possède une activité antimicrobienne et antifongique (**Ulukanli et al., 2014**). Elle peut être utilisée comme solvant, médicament ou produits de bien-être (**Holiste, 2018**) ou encore comme additif dans les carburants (**Dubey and Gupta, 2018**).

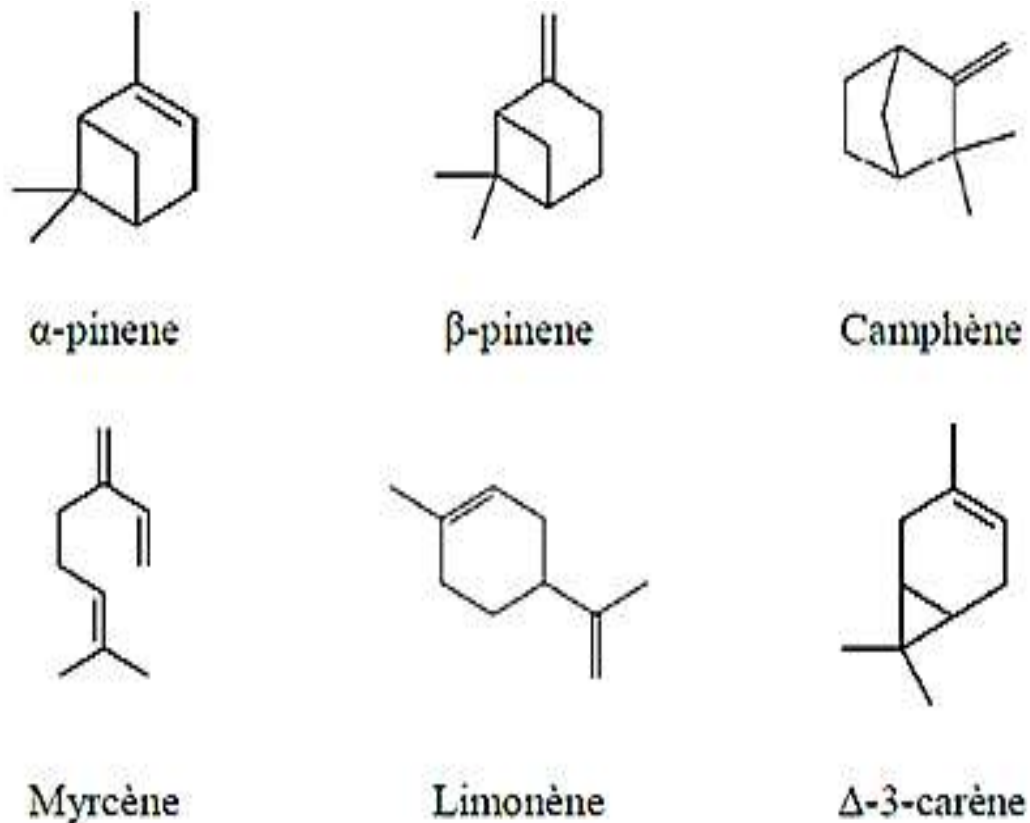


Figure 11 : molécules couramment observées dans l'essence de térébenthine.

A) La colophane :

La colophane est la fraction solide et non volatile de la résine. se présente sous forme d'un mélange composé en partie d'acides di-terpéniques dont la formule brute est $C_{20}H_{30}O_2$ (**figure 12**) (**Baldwin et al., 1958**). Généralement translucide donc la couleur peut varier du jaune clair au marron foncé Insoluble dans l'eau mais peut être solubilisée dans différents solvants organiques, comme l'acétone, l'éthanol, le méthanol...etc. (**Coppen and Hone, 1995**).

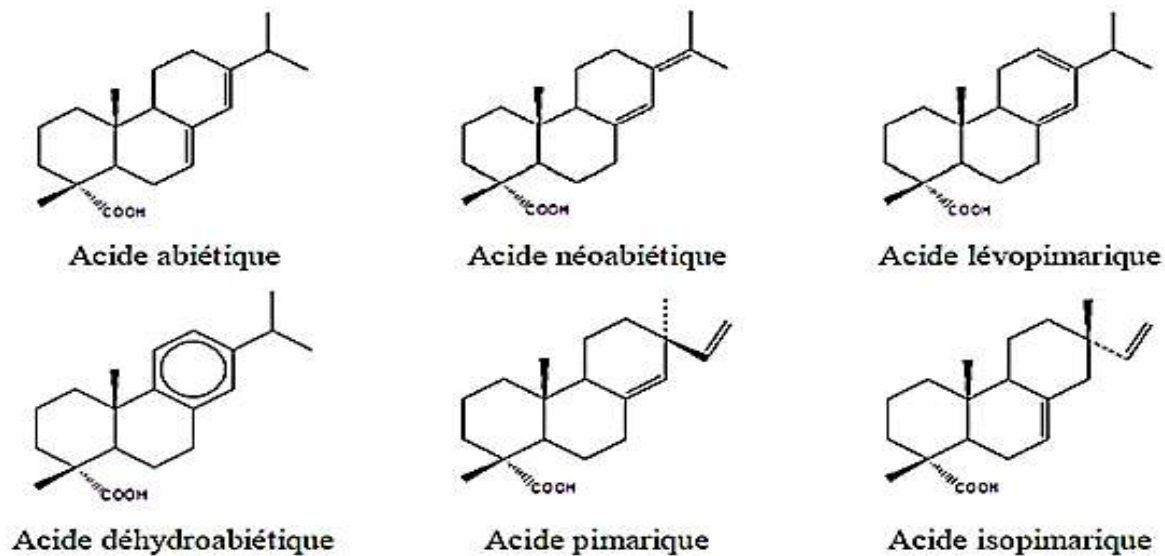


Figure 12 : Molécules couramment observés dans la colophane

Le nombre de publications scientifiques concernant la colophane augmente chaque année, passant d'environ 340 en 2007 à environ 1440 en 2017. Il existe différents domaines d'application de la colophane :

- Peintures, vernis et revêtements (**Echard et al., 2010; Tirat et al., 2016**).
- Polymères et adhésifs (**Arrieta et al., 2017**) utilisés comme plastifiant en mélange avec des polymères, pour en améliorer la stabilité thermique.
- Dans le domaine pharmaceutique (**Barabde et al., 2005**) peut être polymérisée pour être utilisée comme micro-vésicules afin de délivrer les molécules actives dans l'organisme.

1.2. Composition chimique :

Elles correspondent à des mélanges liposolubles de composés terpénoïdes volatils et/ ou non volatils et de composés phénoliques (**tableau VII**) qui sont sécrétés dans les structures spécialisées localisées à l'intérieur ou à la surface des organes de la *plante* (**Langenheim, 2003**).

Tableau VII : la composition chimique de résine.

Famille chimique	Constituants
Huile essentielle (0,2-0,5%)	Carbures monoterpéniques α -pinène (10 - 50%). camphène 12%, β - pinène (10-25%), β -myrcène, terpinolène, acétate de bornyle, β - phellandrène, β -caryophyllène (Chalchat et al., 1985, Weissmann and Lange, 1990).
Flavonoïdes (0,5à 0,7%)	-Dihydroflavonol : C-6, O-7-diméthylaromadendrine, Chalcone et dihydropinosylvine (Fliegmann et al., 1992, Sinkkonen et al., 2005).
Terpénoïdes	Monoterpènes : α -pinène, β -pinène et limonène, 3 carène, myrcène et terpinolène. Acides diterpéniques : acides abiétique et déhydroabiétique (Schales et al., 1993).
Tanins	Tanins condensés (catéchiques) (Roitto et al., 2005).

1.2.1. Les huiles essentielles

Les plantes produisent naturellement des substances actives permettant de se protéger des insectes, de maladies ou d'attaques extérieures de celles-ci ont été tirées les huiles essentielles. De nos jours, l'utilisation des huiles essentielles est de plus en plus répandue que ce soit dans les Pharmacies, ou dans divers commerces. (**Mayer, 2012**).

A) Définition :

Une huile essentielle selon la pharmacopée est un produit de composition complexe renfermant des principes volatils contenus dans les végétaux. Selon l'AFNOR, elle désigne un produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques : soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des plantes contenant des citrals, soit par distillation sèche. Une huile Essentielle contient en moyenne soixante-quinze molécules actives (**Florence, 2012**).

B) Localisation et lieu de synthèse :

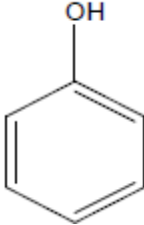
Dans la plante, les huiles essentielles peuvent être stockées dans des cellules spécialisées des plantes, généralement des cellules sécrétrices ou des conduits (les conduits à résine), des glandes ou trichomes (poils glandulaires) et peuvent être extraites des feuilles, fleurs, bourgeons, graines, fruits, racines, bois ou de l'écorce des plantes.

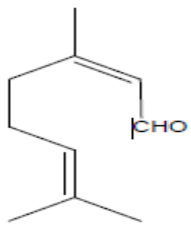
La synthèse de ces huiles se fait par l'intermédiaire des structures histologiques spécialisées situées généralement sur la surface de la plante (les poils, les canaux et les poches sécrétrices) (deschepper, 2017).

C) Composés chimiques :

Les propriétés des huiles essentielles proviennent de leur composition biochimique (**tableau VIII**). Les composés qui les constituent peuvent être classés en six groupes distincts, ayant chacun des caractéristiques spécifiques (Isabelle G, 2005).

Tableau VIII : composition chimique des huiles essentielles.

Les terpènes naturels	<p>Ce sont des hydrocarbures cycliques et volatils de formule $C_{10}H_{16}$ composés d'unités isoprènes.</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ </div>
Les alcools	<p>Les alcools présents dans les huiles essentielles sont issus de terpènes et d'hydroxyles (ex : le menthol $C_{10}H_{14}O$) Les principaux composants résultant de ces liaisons sont les monoterpénols, les sesquiterpénols et les diterpénol.</p>
Les phénols	<p>Dans les essences étudiées, ces constituants ont une action plus importante que les alcools.</p> <div style="text-align: center;">  </div>

<p>Les aldéhydes</p>	<p>Formés par l'oxydation des alcools, les aldéhydes dégagent en général un arôme puissant. Ils présentent aussi de nombreuses propriétés communes aux phénols et aux cétones.</p>	
<p>Les cétones</p>	<p>Les quantités de cétones dans les huiles essentielles sont négligeables ; certaines d'entre elles sont des neurotoxiques.</p>	
<p>Les acides et les esters</p>	<p>Les acides organiques et les esters jouent un rôle important dans les essences végétales. Ce sont des dérivés oxygénés des terpènes.</p>	

D) Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles :

Les huiles essentielles forment un groupe très homogène en ce qui concerne leurs propriétés physico- chimiques qui sont les suivantes (**Toumache et Cherad, 2019**) :

- Elles sont généralement liquides à température ambiante.
- Elles n'ont pas le toucher gras et onctueux des huiles fixes.
- Elles sont volatiles et rarement colorées.
- Elles sont solubles dans les alcools à titre alcoométrique élevé et dans la plupart des solvants organiques mais peu solubles dans l'eau.
- Elles sont douées d'un pouvoir rotatoire puisqu'elles sont formées principalement de composés asymétriques.
- Les huiles essentielles sont très altérables, sensibles à l'oxydation et ont tendance à se polymériser donnant lieu à la formation de produits résineux.

Pour les propriétés chimiques, elles sont neutres, mais acquièrent peu à peu une acidité. Elles s'oxydent à la lumière et se résinifient en absorbant de l'oxygène en même temps que leur odeur modifie, leur point d'ébullition augmente, leur solubilité diminue. Les huiles essentielles absorbent le chlore, le brome, l'iode avec dégagement de chaleur. Elles peuvent se combiner l'eau pour former des hydrates (**Durrafourd., 2002**).

E) Utilisations des huiles essentielles :

Les huiles essentielles interviennent dans la fabrication des produits alimentaires (jus de fruits, crèmes glacées, bonbons, etc....), des produits d'hygiène et de beauté, des parfums et autres produits

de désinfection. Les huiles essentielles sont utilisées également pour leurs différentes propriétés et effets thérapeutiques divers (**deschepper., 2017**) :

- a) Les effets anti-infectieux ; notamment sur les souches résistantes à des antibiotiques récents. Parmi ces molécules antibactériennes les plus puissantes, nous pouvons citer : le carvacrol, le thymol, l'eugénol, le géraniol, le linalol, le térpineol, le menthol, etc.
- b) Des effets calmants et antispasmodiques ; les aldéhydes (citral de la verveine,...), les esters (salicylate de méthyle,...).
- c) Des effets antiparasitaires ; surtout les phénols.
- d) Des effets anti-inflammatoires ; selon le type de douleurs, on peut utiliser des esters, des alcools (menthol) ou des aldéhydes (cuminal).
- e) Les huiles essentielles possèdent aussi des propriétés antioxydantes, expectorantes, diurétiques, et antifongiques.
- f) Elles possèdent également des propriétés insecticides et insectifuges

F) Toxicologie des huiles essentielles :

Les substances naturelles peuvent présenter des effets néfastes pour l'homme au même titre que certaines substances synthétiques. Les huiles essentielles contenant surtout des phénols et des aldéhydes peuvent irriter la peau, les yeux et les muqueuses, provoquer des réactions cutanées allergiques (**Meynadier., 1997**).

1.3. Les propriétés pharmacologiques de *Pinus*

1.3.1. Usage traditionnel

Les *Pinus* sont utilisés en médecine traditionnelle algérienne. Ils sont le plus souvent utilisés comme :

- ✓ Antiseptique puissant à action dynamisant; recommandé dans toutes les infections des Voies respiratoires, les infections urinaires, les calculs biliaires.
- ✓ Rubéfiant et balsamique, efficace dans les affections pulmonaires: la grippe, la sinusite, les rhumatismes (**Seladji., 2014**).

1.3.2. Intérêt thérapeutique

Plusieurs études visant à évaluer le potentiel biopharmaceutique de différentes espèces de pins ont été rapportées dans la littérature. Ces travaux se penchent particulièrement sur le potentiel antioxydant, antibactérien et antifongique. Il existe aussi quelques études sur le potentiel anticancéreux des extraits de pins et de composés provenant du genre *Pinus* (**Kadari, 2012**). En particulier :

- **Affection gastro-intestinale** : Les maladies gastriques comme les ulcères de l'estomac et d'autres affections liées aux inflammations du revêtement gastro-intestinal.

- **Suppression de l'appétit**: L'huile de pin fournit un moyen naturel pour diminuer la sensation de la faim. Ceci conduit à une réduction de la consommation calorique et à l'absorption de graisses. Donc elle peut être prescrit pour les personnes obèses sans avoir des effets secondaires, rencontrés avec la prise des produits chimiques.

- **Maladies cardio-vasculaires** :L'huile contient de l'acide pinolénique, un acide gras polyinsaturé, isomère positionnel de l'acide gamma linoléique (GLA), qui régule le taux des lipides totaux du sang, en réduisant la consolidation des plaquettes, ce qui aboutit à une diminution de la pression sanguine.

- **Activité antioxydante** : L'oxydation est à l'origine de la détérioration des propriétés mécaniques des polymères, du rancissement des corps gras alimentaires ou de diverses pathologies. Cela fait appel à l'utilisation des antioxydants, qui sont capables de piéger les radicaux responsables de ces anomalies (**figure 13**) L'activité antioxydante des extraits de *pinus*. a été démontrée clairement au cours des dix dernières années la présence de composés phénoliques explique en grande partie ce fort potentiel antioxydant (**Kadari, 2012**).

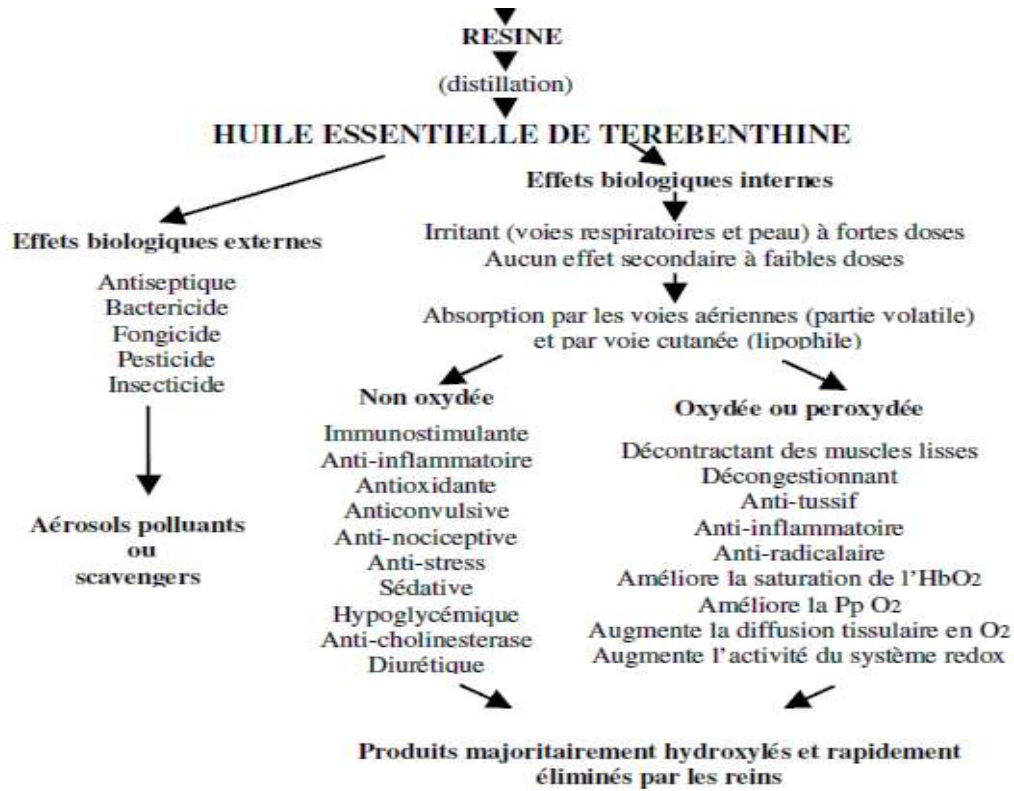


Figure 13 : Origine, impact et élimination de l'huile essentielle de *térébenthine* (mercier et al., 2009)



Matériel et Méthodes

Méthodes

1. Extraction des huiles essentielles :

1.1. Extraction des HEs des *P.penia*, *P.brutia*, *P.caribaea*, *P.radiata* et *P.patula* :

Les résines des *Pinus* (*pineae*, *brutia*, *caribaea*, *radiata*, *patula*) collectées, séchées puis conservées sont soumises au protocole d'extraction utilisant la méthode d'hydrodistillation décrite ci-dessous :

1.1.1. Hydrodistillation : C'est une technique d'extraction dans laquelle le solvant est de la vapeur d'eau. Elle peut être utilisée pour extraire des espèces insolubles dans l'eau (Seladji., 2014).

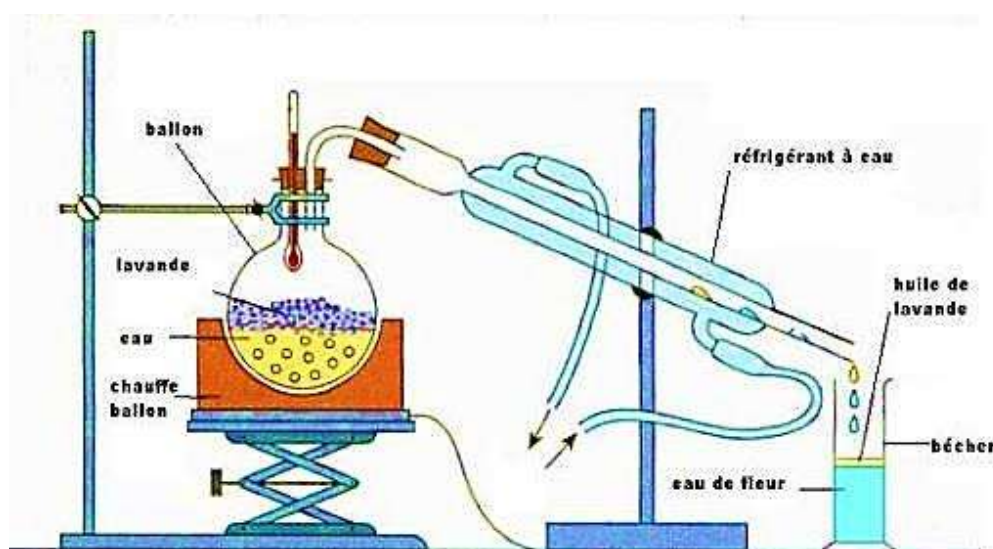


Figure 13 : technique d'hydrodistillation.

1.1.2. Principe de l'hydrodistillation : Son principe est le suivant (Bagard, 2008) :

- La substance contenant l'espèce volatile à extraire est mélangée avec de l'eau et l'ensemble est porté à ébullition. En utilisant de l'acétate d'éthyle et enfin en utilisant du méthanol (MeOH).
- La phase gazeuse, contenant l'espèce volatile et la vapeur d'eau, arrive en haut de la Colonne, passe dans le réfrigérant et se condense

1.1.3. Le résultat de l'hydrodistillation est le distillat. Ce dernier comporte alors deux phases liquides, que nous pouvons séparer par décantation.

1.1.4. Technique : La méthode d'extraction est décrite ci-dessous :

On place une quantité de résine dans un volume d'eau distillée définie en utilisant un appareil de type Clevenger (**figure 16**), les huiles d'essai ont été séchées sur le sulfate de sodium anhydre puis filtrés.

1.1. Extraction des HE des *p.merkusii*, *p.oocarpa* et *insularis* :

La résine des *Pinus* (*merkusii*, *oocarpa*, *insularis*) conservées sont soumises au protocole d'extraction utilisant la méthode de distillation (**Tillah et al., 2017**).

1.1.1. Distillation:

il s'agit d'une méthode d'extraction des huiles essentielles caractéristique des végétaux, Dans le domaine de l'extraction végétale, la distillation sèche consiste à chauffer de façon très modérée les plantes ou parties de plantes sans ajout d'eau ni de solvants organiques, puis à condenser les substances volatiles. L'avantage de cette méthode est la température à laquelle se déroule l'extraction : inférieure à 100°C, ce qui évite la dénaturation de certaines molécules thermosensibles (**Liston, 2005**).

2. Analyses des huiles essentielles :

Les analyses qualitatives et quantitatives des huiles essentielles ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec détecteur GC/FID à détection d'ionisation de flamme (FID) et chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur sélectif de masse GC/MS (**El Babili et al., 2011**).

Les analyses quantitatives des constituants étaient situées sur les données de pourcentage de surface du FID. De plus, une comparaison directe entre les données de spectres de masse des huiles de test et les données antérieures des bases de données GC/MS des données de la bibliothèque (**adams, 2009**).

3. Evaluation de l'Activité antioxydante des HEs:

Beaucoup de tests sont utilisées pour évaluer l'activité antioxydante des huiles essentielles. La plupart de ces tests sont basées sur la coloration ou la décoloration d'un réactif dans le milieu réactionnel. Les tests les plus fréquemment utilisées sont le DPPH et le FRAP (**Saidi, 2019**).

3.1. Piégeage du radical DPPH :

3.1.1. Principe:

Le 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH ; $C_{18}H_{12}N_5O_6$; $PM=394.33$), est un radical libre stable soluble dans le méthanol (ou l'éthanol). D'une couleur violette intense, il présente un maximum d'absorbance à 517 nm. Lorsque une molécule antioxydante réduit le radical DPPH, la couleur violette disparaît rapidement pour donner une couleur jaune pâle (Pokorny et al., 2001 ; Roginsky et Lissi, 2005), selon la réaction suivante :



Où $(AH)_n$: représente une molécule capable de réduire (céder un atome d'hydrogène au radical DPPH[°]).

le radical DPPH[°] violet au DPPH-H (DPPH réduit) d'une couleur jaune pâle (Figure 17).

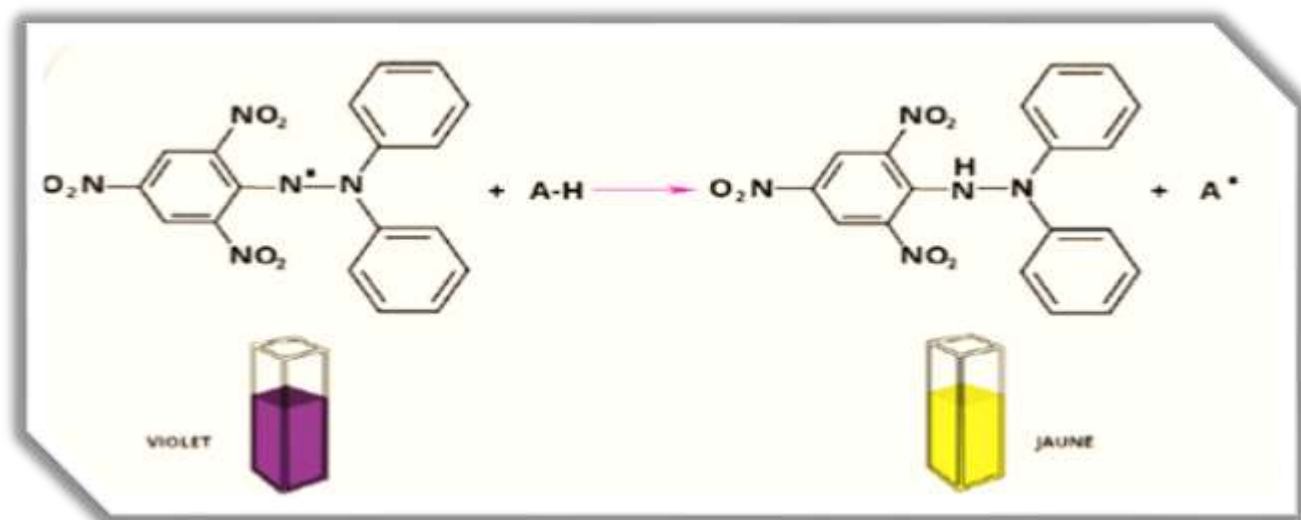


Figure 14 : forme libre et réduite de DPPH (Teixeira, J et al., 2013).

Le test peut s'effectuer par :

- ✓ bioautographie sur des plaques chromatographie sur une couche mince (CCM) en utilisant le DPPH comme pulvérisateur (identification qualitative).
- ✓ ou par un dosage spectrophotométrie (test quantitatif).

Les standards utilisés pour tester l'activité antioxydante sont l'acide ascorbique et α -tocophérol.

3.1.2. Le test DPPH :

Le dosage des radicaux DPPH de *P.pinea* et *P. brutia* a été appliqué selon (Erdogan et al., 2011). Préparé dans l'éthanol, les échantillons ont été dilués avec 200 μ l de la même solution, puis bien mélangés avec 2,3 ml de solution radicalaire DPPH et laissés dans l'obscurité pendant 30 min, après l'incubation, les absorbances à 520 nm ont été mesurées par rapport à l'éthanol.

Le test d'activité antioxydante de piégeage des radicaux libres (DPPH) de *p.merkusii*, *p. oocarpa*, *p. insularis* utilisant à la fois un dosage quantitatif spectrophotométrique selon (Batubara et al., 2009). et méthode bioautographie antioxydante qualitative selon (Salazar-Aranda et al., 2011). L'acide ascorbique utilisé comme standard. La capacité antioxydante des huiles essentielles a été mesurée.

3.2. pouvoir réducteur :

Le fer est un élément essentiel pour le bon fonctionnement physiologique, mais l'excès de cet élément peut causer des dommages à la cellule. En raison de sa forte réactivité, le fer est connu pour son grand rôle pro-oxydant vis-à-vis de l'oxydation des lipides (Gülçin et al., 2012).

3.2.1. Principe :

L'analyse du pouvoir réducteur est basée sur la réduction du fer ferrique (Fe^{3+}) du complexe ferricyanure Fe^{3+} en fer ferreux (Fe^{2+}) (figure 18), en présence d'antioxydants réducteurs (Bijoy et al ; 2008). La forme réduite donne une couleur verte qui est proportionnelle au pouvoir réducteur de l'extrait (Gülçin et al., 2003).

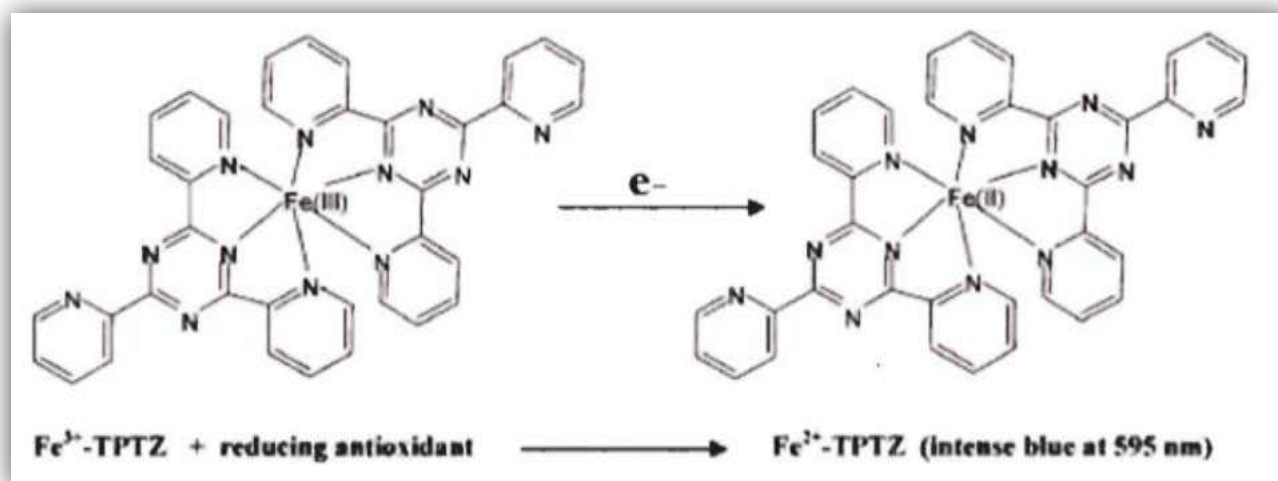
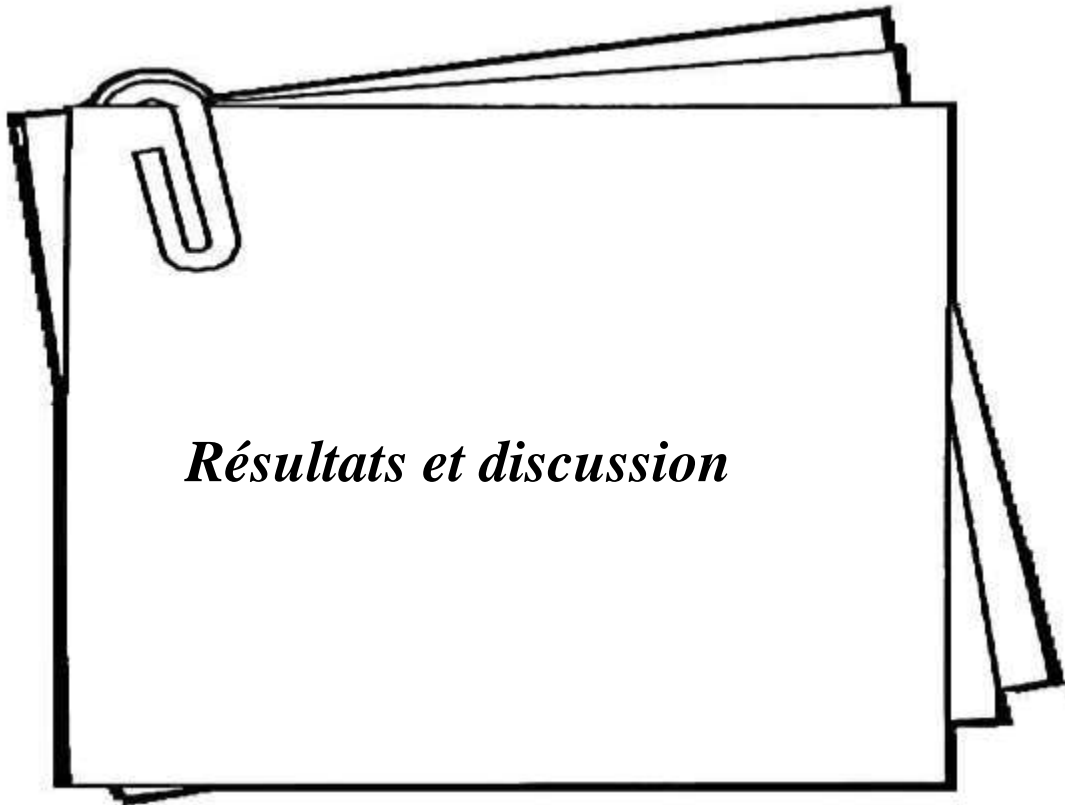


Figure 15 : Réaction de la réduction de Fe^{3+} -TPTZ en Fe^{2+} -TPTZ de la réduction (Prior et al., 2005).

3.2.2. Le test FRAP :

Le test FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) de *p.pinea* et *p.brutia* à été appliqué selon la méthode (**d'Oyaizu., 1986**), 1 ml d'extrait est additionné dans un tube à essai avec 1 ml d'un tampon phosphate à (pH 6,6) et 1 ml de ferricyanure de potassium [K_3Fe]. On met le mélange au bain marie à 50°C pendant 20 min, puis on lui ajoute 1 ml d'acide trichloracétique TCA et on centrifuge à 3000 g pendant 10 min. Un ml du surnageant est prélevé puis additionné à 1ml d'eau distillée et 0,3ml de chlorure ferrique ($FeCl_3$), enfin on mesure l'absorbance à 700 nm.



Résultats et discussion

Résultats et discussion :

1. Composition chimique des huiles essentielles des *Pinus* étudiés

Selon (Dagne et al., 1999) et (ulukanlı et al., 2014) les constituants chimiques des huiles essentielles de résine de *P. pinea* et *P. brutia* *P. caribaea* *P. patula* et *P. radiata* situés dans le tableau suivant (tableau IX).

Tableau IX: Pourcentages des composants chimiques des huiles essentielles de *P. pinea*, *P. brutia*, *P. caribaea* *P. patula* et *P. radiata*.

Composantes	<i>Pinus pinea</i> (%)	<i>Pinus brutia</i> (%)	<i>Pinus caribaea</i> (%)	<i>Pinus patula</i> (%)	<i>Pinus radiata</i> (%)
3-Carene	0.05	0.16	-	-	-
α -Pinene	21.39	25.40	50.7	5.3	38.6
Camphene	1.30	2.16	2	-	1.9
β -Pinene	9.68	9.69	8.2	2.4	44.5
β -Myrcene	0.98	0.11	-	-	-
α -Phellandrene	0.58	0.05	-	1.6	-
1, 5, 8- <i>p</i> -Menthatriene	0.39	0.12	-	-	-
D-Limonene	5.80	2.18	1.2	6.5	1.7
β -Phellandrene	1.57	0.21f	8.9	10.2	1.4
1, 3, 8- <i>o</i> -Menthatriene	0.47	0.20	-	-	-
1, 3, 8- <i>p</i> -Menthatriene	0.18	0.18	-	-	-
α -Terpinolene	-	0.02	-	2.6	-
4-Carene	0.77	0.33	-	-	-
<i>trans</i> -Islimonene	0.10	-	-	-	-
Verbenene	0.57	0.96	-	-	-
Camphanone	0.75	1.21	-	-	-
<i>trans</i> -Chrysanthenone	0.02	-	-	-	-
Thujone	-	0.02	-	-	-
<i>trans</i> -Pinocarveol	0.08	0.09	-	-	-
<i>trans</i> -Verbenol	1.76	2.90	-	-	-
Borneol	0.34	1.04	-	-	-
α -Phellandren-8-ol	1.25	1.88	-	-	-
<i>trans</i> -Carveol	-	0.11	-	-	-
β -Isfenchol	0.07	0.16	-	-	-

<i>trans</i> -3-Caren-2-ol	0.37	-	-	-	-
<i>p</i> -Cymen-8-ol	0.21	-	-	5.2	-
Nothosmyrnlol	0.03	-	-	-	-
Thymol	-	0.09	-	-	-
α -Campholenic acid	-	0.08	-	-	-
Acid α -Cubebene	0.21	0.19	-	-	-
1, 4- Methenoazulene	8.63	0.91	-	-	-
Caryophyllene	9.12	4.81	-	-	-
α -Caryophyllene	2.33	1.26	-	-	-
α -Farnesen	-	-	-	33.2	-
α -Muurolele	0.19	0.16	-	-	-
α -Bisabolene	0.10	0.06	-	-	-
Methanoazulene	0.25	0.1	-	-	-
α -Cedrane	0.08	-	-	-	-
Caryophyllene oxide	3.26	1.54	-	-	-
Aromadendrene oxide	0.63	0.49	-	-	-
1, 3, 6-Octatriene	0.21	-	-	-	-
2, 4, 6-Octatriene	-	0.31	-	-	-
α -Campholene	-	-	-	-	-
Seychelleme	0.43	0.10	-	-	-
Anthracene	0.08	0.02	-	-	-
γ -terpinene	-	-	-	0.8	-
Longipinene	-	-	1.7	5.3	-
Pinacarveol	-	-	1.1	1.5	3.8
4-terpineol	-	-	-	5.5	-
Anisol, <i>p</i> -allyl	-	-	3.6	3.6	-
Longicyclene	-	-	-	3.6	-
(+)-sativene	-	-	-	2.7	-
Bornyl acetate	-	-	20.1	2.0	-
α -farnesene	-	-	-	33.2	-

(-) Non mentionné

Les composants des huiles essentielles de la résine de *P. pinea* et *P. brutia* *P. caribaea* *P. patula* et *P. radiata* sont indiqués dans le tableau.

L' α -pinène est le principal composé des huiles essentielles de résine de *P. caribaea* et *P. radiata* (50.7%) (38.6%) respectivement, le pourcentage le plus faible de ce constituant correspond à la *P. patula* (5.3%).

Les huiles essentielles de résines de *Pinus radiata* sont caractérisées par la prédominance de β - pinène (44.5%) par rapport aux autres espèces :

- *P. pinea*, *P. brutia* : (9.68%), (9.69%) respectivement.
- *P. caribaea* : (8.2%).
- *P. patula* : (2.4%).

Les pourcentages de camphène des cinq espèces est faible, *P. pinea* (1.30%), *P. brutia* (2.16%), *P. caribaea* (2%), *P. radiata* (1.9%).

Selon les résultats obtenus, ces espèces contiennent des pourcentages faibles de camphène, *P. pinea* (1.30%), *P. brutia* 2.16%, *P. caribaea* 2%, *P. radiata* 1.9%).

Le D- limonène est le constituant le plus prédominant dans les huiles essentielles de la résine de *P. patula* (6.5%), *P. pinea* (5.8%) par rapport à la *P. caribaea* et *P. radiata*.

P. patula et *P. caribaea* ont des pourcentages élevés de β -phellandrène (10.2%), (8.9%) respectivement par rapport à la *P. brutia*, qui a le pourcentage le plus faible (0.21%).

La différence entre la composition chimique des huiles essentielles des résines des différentes espèces (*P. pinea* et *P. brutia*, *P. caribaea*, *P. patula* et *P. radiata*) pourrait être attribuée aux habitats de l'espèce, aux parties de l'espèce, au moment de l'échantillonnage et à la méthode utilisée (Référence).

2. Activités antioxydantes :

Les deux types de tests que nous avons utilisés pour évaluer l'activité antioxydante des huiles essentielles sont: le piégeage du radical DPPH et le test de pouvoir réducteur.

a. Test de piégeage du DPPH :

Le test au DPPH est largement utilisé pour évaluer l'activité de piégeage des radicaux libres par les huiles essentielles des plantes et leur capacité de défense contre le stress oxydatif.

❖ *Pinus pinea* et *pinus brutia* :

Dans cet essai, le α -tocophérol a été utilisé comme standard pour la comparaison avec les activités de piégeage de DPPH des huiles essentielles. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure 19**.

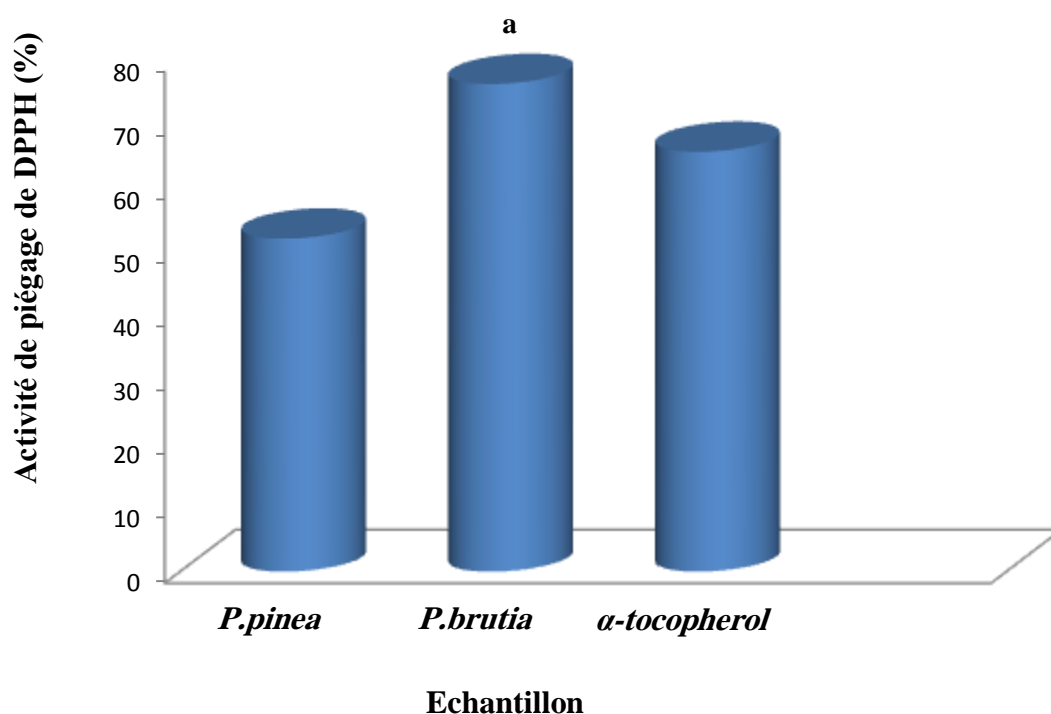


Figure 16: Pouvoir antiradicalaire DPPH des huiles essentielles de *P. pinea* et *P. brutia*.

Comme montre le graphique (**figure 19**), l'activité de piégeage des radicaux DPPH des de *P. pinea* et *P. brutia* et α -tocophérol est 52,10%, 76,33% et 65,7%) respectivement.

Les résultats indiquent que l'activité de piégeage des radicaux des huiles essentielles de *pinus brutia* est élevée que *pinus pinea*.

L'analyse des résultats du test DPPH a montré une différence significative entre les huiles essentielles des deux plantes testées ($P < 0.05$).

Un test qualitatif d'huile essentielle de résine de pin, a été réalisé pour déterminer les composants des extraits qui ont une activité antioxydante. Ce test qualitatif a été effectué par la chromatographie sur couche mince et le réactif DPPH comme pulvérisateur pour détecter les composés qui ont la capacité de réduire le DPPH, et donne des spots de couleur jaune.

Bioautographie montre la résine de *P. insularis* à une forte activité antioxydante par rapport à la résine de *P. merkusii* et *P. oocarpa*.

Selon (Hobi et Eddouks., 2016), Plus la valeur d'IC₅₀ (la concentration inhibitrice nécessaire pour réduire 50% du radical libre DPPH) est basse, plus l'activité antioxydante d'un composé est grande.

D'après les résultats présentés dans le graphique (figure 20), l'IC₅₀ obtenue pour l'acide ascorbique (0.0052 mg/ml), qui est utilisé comme standard, est plus inférieure à celles des HEs des trois plantes (*P. merkusii*, *P. oocarpa*, *P. insularis*), donc il a une activité antioxydante très élevée (Tillah et al., 2017).

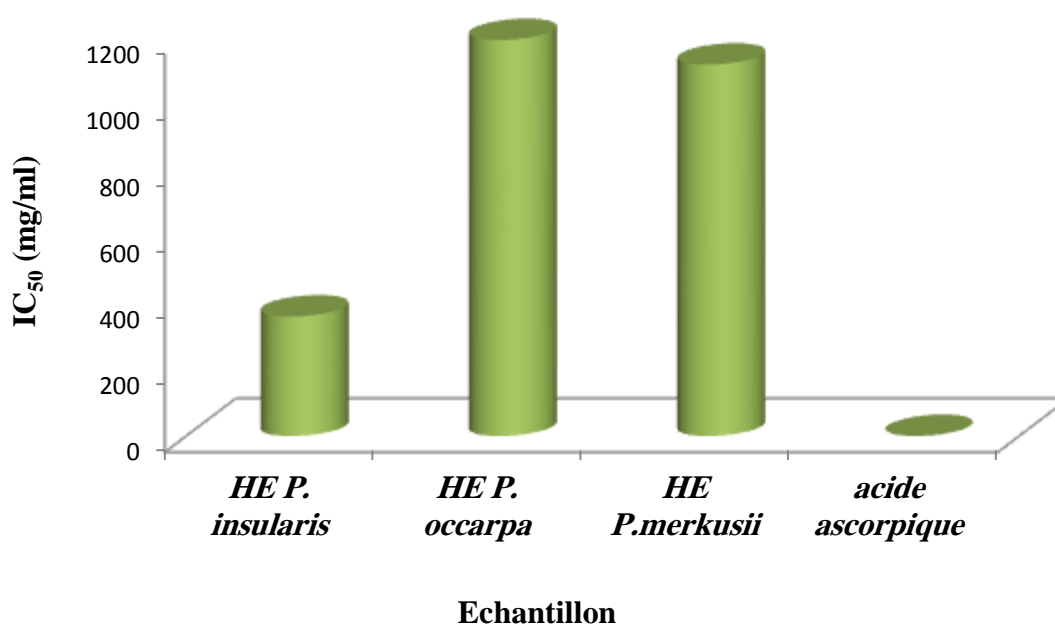


Figure 17: L'activité antioxydante d'IC₅₀ des huiles essentielles et le standard utilise.

La comparaison des résultats obtenus, a montré que l'activité antiradicalaire des HEs de *pinus insularis* est la plus faible avec une IC₅₀ de l'ordre 359,687 mg /ml. Donc, elle a une activité antioxydante très élevé. Par contre, l'activité antiradicalaire la plus faible a été identifiée dans les HE de *pinus oocarpa* (IC₅₀ = 1194.250 mg/ml), qui est supérieur à celle de *pinus merkusii* (IC₅₀ = 1119,960).

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que *P. brutia* et *P. insularis* à une activité antioxydante plus élevé par rapport aux autres espèces.

b. Pouvoir réducteur :

Les métaux de transition comme le fer sont des catalyseurs importants pour la génération des radicaux et peuvent ainsi stimuler la peroxydation lipidique, donc tous les ions des métaux de transition ayant deux ou plusieurs états de valence sont de puissants prooxydants (Pitchaon, 2011).

Le pouvoir réducteur C'est un test rapide, reproductible est facile à exécuter pour évaluer l'activité antioxydant, l'antioxydant est capable de donner un électron et à réduire le fer ferrique en fer ferreux. De nombreux auteurs considèrent la capacité réductrice d'un composé comme indicateur significatif de son pouvoir antioxydant (Li et al., 2009).



La couleur jaune de la solution de ferricyanure de potassium vire vers une couleur bleue verte dont l'intensité dépend du pouvoir réducteur de chaque HE. L'augmentation de l'absorbance indique une augmentation du pouvoir réducteur (Ozsoy et al., 2008).

Les résultats de l'étude de la capacité des huiles essentielles de *P.pinea* et *P.brutia* à réduire le fer ont été présentés dans le graphique (figure 21).

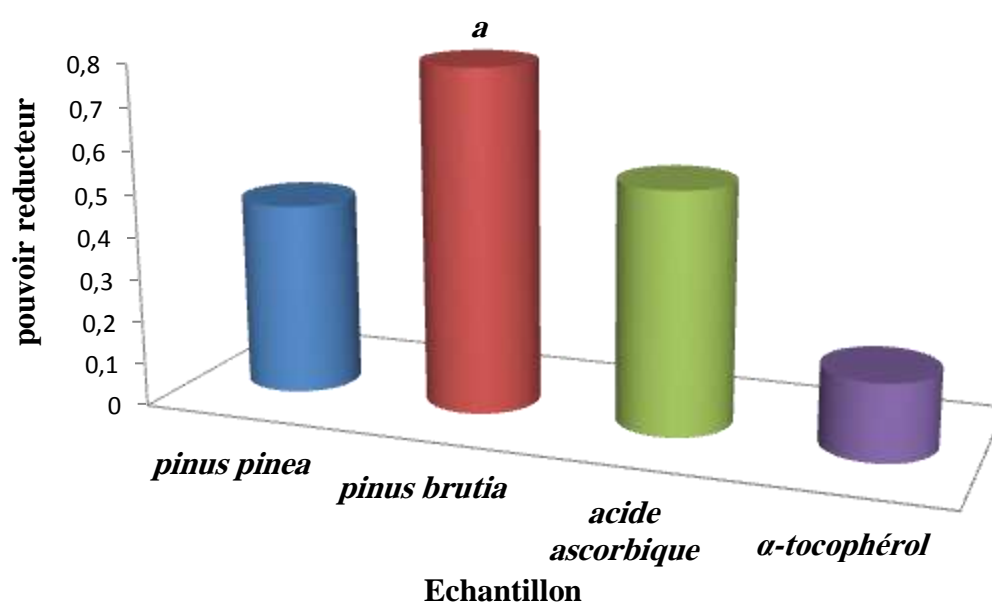
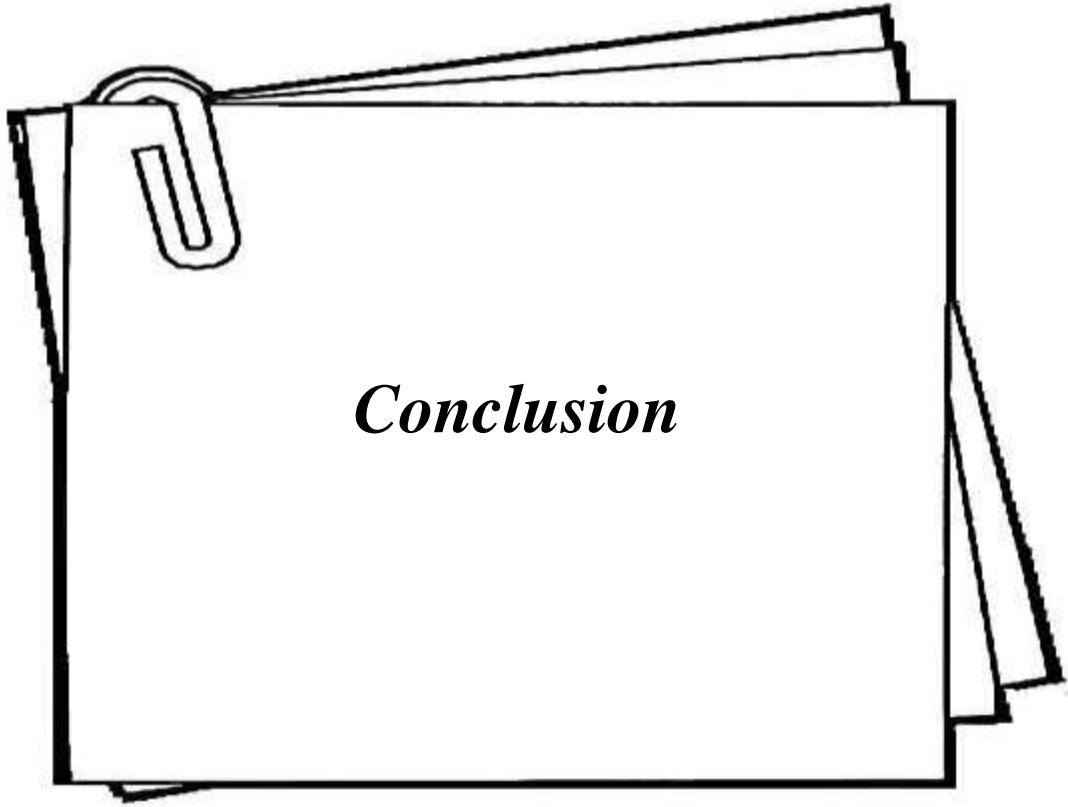


Figure 18 : le pouvoir réducteur des huiles essentielles de *p. pinea* et *p. brutia*.

Le pouvoir réducteur des huiles essentielles de *P.pinea* et *P.brutia* est supérieur à celui de l' α -tocophérol. De même, les huiles essentielles de *P. brutia* ont un pouvoir réducteur plus élevé que celui de l'acide ascorbique (*ulkanli et al., 2014*).

Les résultats obtenus par la méthode de FRAP confirment le potentiel antioxydant des Huiles essentielles des résines de *P.pinea* et *P.brutia*.

En effet, les tests montrent que les huiles de *P.brutia* possèdent une bonne affinité pour les ions Fe^{3+} .



Conclusion

Conclusion

De nos jours, un grand nombre de plantes aromatiques et médicinales possède des propriétés biologiques très importantes qui trouvent de nombreuses applications dans divers domaines à savoir en médecine et cosmétologie. Ce regain d'intérêt vient d'une part du fait que les plantes médicinales représentent une source inépuisable de substances bioactives, et d'autre part les effets secondaires induits par les médicaments inquiètent les utilisateurs qui se retournent vers des soins moins agressifs pour l'organisme.

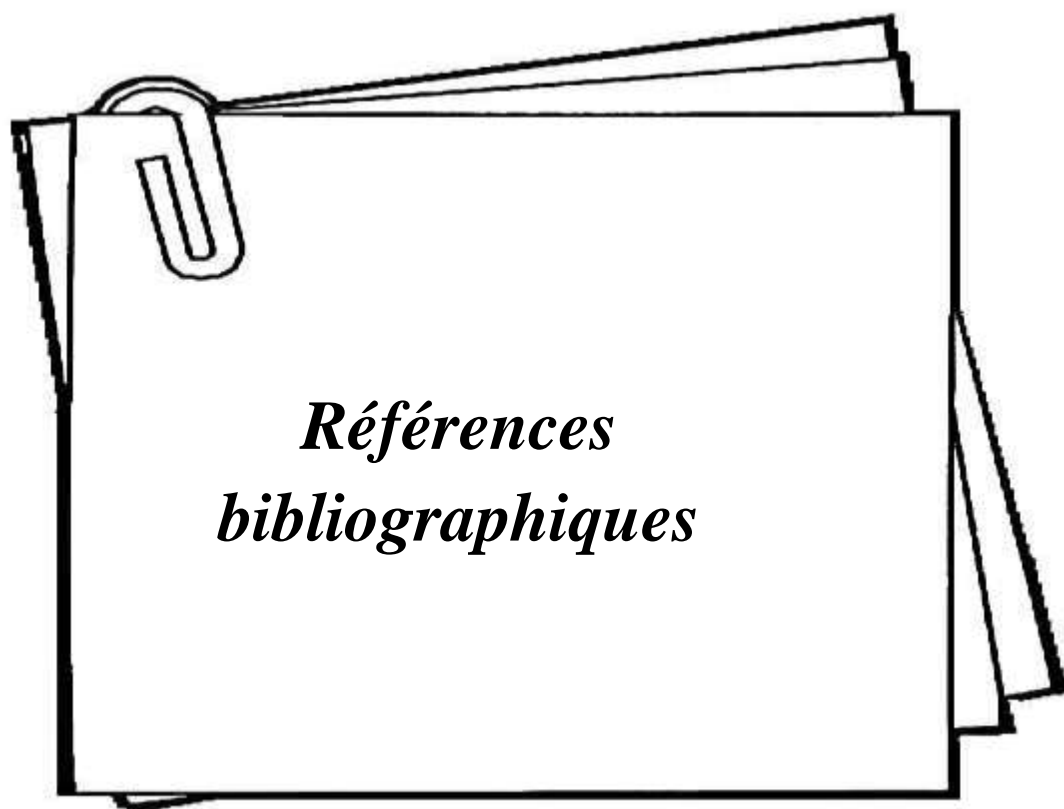
L'objectif principal des auteurs, dans ce contexte est l'étude de la composition chimique des huiles essentielles de *résine de pinus* de cinq espèces, qui sont *P. pinea* et *P. brutia* *P. caribaea* *P. patula* *P. radiata*. Les travaux indiquent la présence de α -pinène, β - pinène, camphène, D-limonène, β -phellandrène .est les plus prédominants dans les huiles essentielles de ses espèces

Les huiles essentielles sont considérées comme une matière première destinée à divers secteurs d'activités, elles jouent un rôle important et varié dans la relation des plantes avec leur environnement, , les principales méthodes pour extraire les huiles essentielles sont basées sur l'entraînement à la vapeur d'eau et leurs analyses quantitatives et qualitatives, elles font appel aux techniques de séparation et d'analyse des structures chimiques .

Le potentiel antiradicalaire des huiles essentielles de *résine de pinus pinea* et *P.brutia* *P. merkusii*, *P. oocarpa*, *P. insularis* a été déterminé par la méthode anti radicalaire DPPH. Qui utilise deux standards l'acide ascorbique et la vitamine E (α -tocophérol).La comparaison des résultats obtenus, a montré que de *pinus insularis* est *P.brutia* à une activité antioxydant la plus élevé par rapport les autres espèces.

Les extraits des HEs *P.brutia* a montrent les résultats par la méthode de pouvoir réducteur qui possèdent une bonne activité antioxydant par rapport de *P. pinea*. Donc la résine contient des molécules considérées comme des agents antioxydants potentiels.

Les plantes médicinales restent toujours la source fiable des principes actifs, connues par leurs propriétés thérapeutiques. Une étude antioxydant nous permet de conclure que la résine de pin est de bonne source en antioxydants.



***Références
bibliographiques***

Références bibliographique

- Adams, (2009). Identification of essential oils components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy. [RP]. Allured Publishing Co Carol Stream Illinois.
- Afonso, V., Champy, R., Mitrovic, D., Collin, P., & Lomri, A. (2007). Radicaux libres dérivés de l'oxygène et superoxydes dismutases: rôle dans les maladies rhumatismales. *Revue du rhumatisme*, 74(7), 636-643. and Pinus. *Acta Horticulturae* 2003, 615:107–114.
- Arrieta, M.P., Samper, M.D., Jiménez-López, M., Aldas, M., López, J., (2017). Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. *Ind. Crops Prod.* 99, 196–204.
- Atamer A., Bilici A., Yenice N., Selek S., Ilhan N., Atamer Y. (2008). The importance of paraoxonase I activity, nitric oxide and lipid peroxidation in hepatosteatosis, *J In Med Res* 36, 771-776.
- Arousseau (2002). Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage conséquence sur la reproduction la physiologie et la qualité de leurs produits. *INRA Prod. Anim.*, 15, 67–82.
- Bagard S., Simon N., physique-chimie, Tout-en-un, Bréal, (2008); p. 128.
- Baldwin, D.E., Loeblich, V.M., Lawrence, R.V., (1958). Acidic Composition of Oleoresins and Rosins. *Ind. Eng. Chem.* 3, 342–346.
- Barabde, U.V., Fulzele, S.V., Satturwar, P.M., Dorle, A.K., Joshi, S.B., (2005). Film coating and biodegradation studies of new rosin derivative. *React. Funct. Polym.* 62, 241–248.
- Batubara, I., Mitsunaga, T., & Ohasi, H. (2009). Screening antiacne potency of Indonesian medicinal plants; antibacterial, lipase inhibition, and antioxidant activities. *J Wood Sci*, 55(3), 230-235.
- Bellakhdar J., (1997). La pharmacopée marocaine traditionnelle. Ed. Ibis Press. 759p.
- Bijoy, Thompson, Gnanaseelan, C., Parekh, Anant, et al. North Indian Ocean warming and sea level rise in an OGCM. *Journal of earth system science*, (2008), vol. 117, no 2, p. 169-178.
- Cabaret, T. (2018). L'exsudation de la résine dans le bois de pin maritime (pinus pinaster): étude et mise en place d'un système de prévention (Doctoral dissertation, Pau).
- Chalchat et al, (1985). J. C. Chalchat, R. P. Garry, A. Michet, and A. Remery, *Phytochemistry*, 24, 443 (1985).
- Cheeseman D., (1987). Vitamin E protects proteins against free radical damage in lipid environments. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 148, 1277-1282, cité par Arousseau, 2002.
- Chu, H. C., Hwang, G. J., Tsai, C. C., & Tseng, J. C. (2010). A two-tier test approach to developing location-aware mobile learning systems for natural science courses. *Computers & Education*, 55(4), 1618-1627.
- Costa, V., & Moradas-Ferreira, P. (2001). Oxidative stress and signal transduction in *Saccharomyces cerevisiae*: insights into ageing, apoptosis and diseases. *Molecular aspects of medicine*, 22(4-5), 217-246.
- Dagne, E., Bekele, T., Bisrat, D., Alemayehu, M., Worku, T., & Elokaokich, J. P. (1999). Essential oils of resins from three *Pinus* species growing in Ethiopia and Uganda. *SINET: Ethiopian Journal of Science*, 22(2), 253-257.
- Delattre, J. (2007). Radicaux libres et stress oxydant : aspects biologiques et pathologiques, 2 ed. Tec & doc. Medicales internationales, Londres, Paris, New York.
- Deschepper R, (2017). Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie. Thèse de doctorat en pharmacie. Univ aix marseille ., p (14-110).
- Droge W. (2002) Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiological reviews*, 82; 47-95.
- Dubey, P., Gupta, R. (2018) Influences of dual bio-fuel (Jatropha biodiesel and turpentine oil) on single cylinder variable compression ratio diesel engine. *Renew. Energy* 115:1294–1302.

- Duraffourd C., Lapraz J-C. et Chemli R., (1997). La plante médicinale de la tradition à la science. Ed. Grancher. Paris. 538p.
- Duraffourd C., Lapraz J.C. Traité de phytothérapie clinique, 3ème édition, *Elsevier Masson*, (2002); p.7.
- Echard, J.-P., Bertrand, L., von Bohlen, A., Le Hô, A.-S., Paris, C., Bellot-Gurlet, L., Soulier, B., Lattuati-Derieux, A., Thao, S., Robinet, L., Lavédrine, B., Vaiedelich, S., (2010). The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's Instruments. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 197–201.
- El Babili F, Bouajila J, Souchard JP, *et al.* Oregano: Chemical analysis and evaluation of its antimalarial, antioxidant, and cytotoxic activities. [J]. *J Food Sci*, (2011), 76 (3): 512-518.
- Erdogan S, Ates B, Durmaz G, *et al.* Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from Anatolia propolis and their radical scavenging capacities. [J]. *Food Chem Toxicol*, (2011), 49 (7) : 1592-1597.
- Eshete, A., Sterck, F.J., Bongers, F., (2012). Frankincense production is determined by tree size and tapping frequency and intensity. *For. Ecol. Manag.* 274, 136–142.
- Favier A. (2003). Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité Chimique novembre décembre*, p108-11- 15. P
- Favier, A. (2006). Stress oxydant : Stress oxydant et pathologies humaines. Département de biologie intégrée du Chu de Grenoble, F 38700 La Tronche, et SCIB-LAN Centre nucléaire de Grenoble, F 38054 Grenoble, 64 : 390-396.
- Fliegmann J, Schroder G, Schanz S, Britsch L (1992) Molecular analysis of chalcone and dihydropinosylvin synthase from Scots pine (*Pinus sylvestris*), and differential regulation of these and related enzyme activities in stressed plants. *Plant Mol Biol* 18(3): 489–503.
- Fossey, J., Lefort, D., & Sorba, J. (1993). Les radicaux libres en chimie organique. Issy les Moulineaux (Hauts-de-Seine): Masson.
- Franceschi, V.R., Krokene, P., Christiansen, E., Krekling, T. (2005) Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests. *New Phytol.* 167:353–376.
- G. Weissmann and W. Lange, *Phytochemistry*, 29, 2897 (1990).
- Ghanmi, Mohamed, Badr Satrani, Abdelaziz Chaouch, Abderrahman Aafi, Abdelhak El Abib, Moulay Rchid Ismail, and Abdellah Farah. (2007). "Composition Chimique et Activité Antimicrobienne de l'Essence de Térébenthine du Pin Maritime (*Pinus pinaster*) et du Pin d'Alep (*Pinus halepensis*) du Maroc: Acta Botanica Gallica: Vol 154, No 2." *Acta Botanica Gallica* 145 (2): 293–300.
- Goudable, J & Favier, A. (1997). Radicaux libres oxygénés et antioxydants. *Nutr Clin Mdtabol* ; 11,115- 120.
- Gülçin, I. (2012). Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of toxicology*, 86(3), 345-391.
- Gülçin, İ., Oktay, M., Kireççi, E., & Küfrevioğlu, Ö. İ. (2003). Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts. *Food chemistry*, 83(3), 371-382.
- Hobi M .&Eddouks M. (2016). Evaluation de l'activité antioxydante de *Steviarebaudiana*. *Phytothérapie* 14, 17 – 22.
- Holiste, Laboratoire et développement [WWW Document], (2018).
- Iriti M. et Faoro-Water F, (2008). Oxidative Stress, the Paradigm of Ozone Toxicity in Plants and Animals. *Air Soil Pollut.*, 187, 285–301.
- Isabelle G. Les huiles essentielles, Projet génie industries alimentaires, lusson-gaucher, (2005).
- Jacques brosse, (2003). Larousse des arbres dictionnaire des arbres et des arbustes, Edition Rustica/ FLER, N°de l'éditeur ; 48396N1 (F12062). Paris, 325p.

- Joye, N. M., and R. V. Lawrence. (1967). "Resin Acid Composition of Pine Oleoresins." *Journal of Chemical and Engineering Data* 12 (2): 279–81.
- Judd W.S., Campbell C.S., Kellog E.A., Stevens P. (2002). Relation phylogénétique entre les principaux groups de trachéophytes à l'exclusion des angiospermes « Spermatophytes non angiospermes ». In : « Botanique système ». Ed. De Boeck. ISBN, Paris. , 152, pp.2-7445-0123-9.
- Kadari A., (2012) : Etude exploratoire des acides gras polyinsaturés des aiguilles de pin, université aboubakr.
- Kaloustrian J., Chevalier J., Mikail C., Martino M., Abou L. et Vergnes M-F., 2008. Etude de six huiles essentielles: composition chimique et activité antibactérienne, *Phytothérapie*, Vol. 06,160-164.
- Kempf M., Eveillard M., Kowalczyk F., Rossines E., Panhelleux G. et Joly-Guillou M.L., (2011). Étude de la sensibilité de 224 bactéries isolées d'infections hospitalières vis-à-vis des composés JCA 250 et JCA 251 à base d'huiles essentielles issus de la recherche Aroma Technologies, *Pathologie Biologie*, Vol. 59(1), 39-43.
- Kheyar-Kraouche, N. E., Amari, M., & Mechouche, K. (2017). Contribution à l'étude des activités biologiques de la résine de *Pinus halepensis* Mill.
- Koechlin-Ramonatxo, C. (2006). Oxygène, stress oxydant et suppléments antioxydantes ou un aspect différent de la nutrition dans les maladies respiratoires. *Nutrition clinique et métabolisme*, 20, 165-177.
- Kohen R, Nyska A (2002). Oxidation of biological systems : oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions and methods for their quantification. *Toxicologic Pathology*, 30, 620-650.
- Kraus A., Roth H.P. et Kirchgessner M., (1997). Supplémentation with vitamin C, vitamin E or b-carotène influences osmotic fragility and oxidative damage of erythrocytes of zinc-deficient rats. *J. Nutr.*, 127, 1290-1296 cité par Aurousseau, 2002.
- Laight, D.W. Carrier, M.J. Anggards, E.E. (2000). Antioxidants, diabetes and endothelial function. *Cardiovasc Res.* 47, 457-464.
- Langenheim, J.H. (2003). Plant resins - *Chemistry, Evolution, Ecology and Ethnobotany*. Edition p. 24-24.
- Li, X., Xing, Y., Jiang, Y., Ding, Y., & Li, W. (2009). Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. *International journal of food science & technology*, 44(11), 2161-2168.
- Liston A., Gernandt D.S., Vining T.F. Campbell C.S., Pinero D. Molecular phylogeny of Pinaceae Lucchesi, Marie-Elisabeth. Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles. Diss. Université de la Réunion, (2005).
- Luchi, N., Ma, R., Capretti, P., Bonello, P. (2005) Systemic induction of traumatic resin ducts and resin flow in Austrian pine by wounding and inoculation with *Sphaeropsis sapinea* and *Diplodia scrobiculata*. *Planta* 221:75–84.
- Marc F., Davin A., Deglène-Benbrahim L., Ferrand C., Baccaunaud M. et Fritsch P., (2004). Méthodes d'évaluation du potentiel antioxydant dans les aliments. *MEDECINE/SCIENCES*; 20, 458-463.
- Mayer, F. (2012). *Utilisations thérapeutiques des huiles essentielles: Etude de cas en maison de retraite* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine)
- Mercier, Beatrice, Prost, Josiane, et Prost, Michel. L'huile essentielle de térébenthine et sa partie la plus volatile (α - et β -pinènes): Une revue bibliographique. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 2009, vol. 22, no 4, p. 331-342.
- Meynadier J.M., N. Raison-Peyron. Allergie aux parfums. *Revue Française d'Allergologie*, 1997; 3(5): 641-650.
- Orban, J. (2011). Oxygène, stress oxydant. *Désordres métaboliques et réanimation*. P 428-435.
- Ortiz, G.G., Pacheco-Moisés, F.P., Bitzer-Quintero, O.K., Ramírez-Anguiano, A.C., Flores-Alvarado, L.J., Ramírez-Ramírez, V., Macias-Islas, M.A., Torres-Sánchez, E.D., 2013. Immunology and oxidative stress in multiple sclerosis: clinical and basic approach. *Clin. Dev. Immunol.* (2013), 708659.

- Oyaizu M. Antioxidative activities of browning products of glucosamine fractionated by organic solvent and thin layer chromatography [J]. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, (1988), 35 (23):
- Ozsoy, N., Can, A., Yanardag, R., & Akev, N. (2008). Antioxidant activity of Smilax excelsa L. leaf extracts. *Food chemistry*, 110(3), 571-583.
- Pincemail J., Meurisse M., Limet R. et Defraigne J.O., (1999). Mesure et utilisation des antioxydants en médecine humaine MEDISPHERE, 1-4.
- Pincemail, J., and Defraigne, J.(2004). "Les antioxydants: un vaste réseau de défenses pour lutter contre les effets toxiques de l'oxygène." Presented at Symposium «antioxydants et alimentation», Institut Danone, Bruxelles.
- Pincemail, Joël, Bonjean, Karine, Cayeux, Karine, et al. Mécanismes physiologiques de la défense antioxydante. *Nutrition clinique et métabolisme*, (2002), vol. 16, no 4, p. 233-239.
- Pitchaon, M. (2011). Antioxidant capacity of extracts and fractions from mango (*Mangifera indica* Linn.) seed kernels. *International Food Research Journal*, 18(2).
- Pokorny J, Yanishlieva N et Gordon M. H., (2001). Antioxidants in food: practical applications. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. New York, USA p. 108- 109.
- Prior R.I., WU X.L., Schaich K., (2005)- Standardisez methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric FoodChem*, 53 (10): 4290-4302. retraite, 2012, p. 7-10.
- Richard, T., Tamsamani, H., Delaunay, J.C., Krisa, S. and Mérillon, J.M. (2014). Stilbénes : de la chimie à la neuroprotection. *Cahiers de nutrition et de diététique*, 49 173-180.
- Rodríguez-García, Aida, Rosana López, Juan Antonio Martín, Felix Pinillos, and Luis Gil. (2014). "Resin Yield in Pinus Pinaster Is Related to Tree Dendrometry, Stand Density and Tapping-Induced Systemic Changes in Xylem Anatomy." *Forest Ecology and Management* 313: 47–54.
- Roginsky V. et Lissi E., (2005). Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, 92, 235–254.
- Roitto, M., Rautio, P., Julkunen-Tiitto, R., Kukkola, E., & Huttunen, S. (2005). Changes in the concentrations of phenolics and photosynthates in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) seedlings exposed to nickel and copper. *Environmental Pollution*, 137(3), 603-609.
- Saidi, I. (2019). Caractérisation et valorisation d'une plante de la famille des Fabaceae: *Gleditsia triacanthos* de la région de Sidi Bel Abbès: extraction des substances bioactives. Thèse de doctorat en Science biologique, Option Enzyme, Microorganismes et Bio-industries. Université Djillali Liabès – Sid Bel Abbés. pp 4-29.
- Sainte-Claire Deville, H. (1818-1881) A. du texte, (1841). Études sur l'essence de térébenthine. Faculté des sciences de Paris.
- Salazar-Aranda, R., Pérez-Lopez, L. A., Lopez-Arroyo, J., Alanís-Garza, B. A., & Waksman de Torres, N. (2011). Antimicrobial and antioxidant activities of plants from northeast of Mexico. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2011.
- Scalbert, A. and Fardet, A. (2006). stress oxydant et antioxydants à la recherche d'un nouveau paradigme. *NAFAS*, 4(1), 3-10.
- Schales, C., Gerlach, H., & Kösters, J. (1993). Investigations on the antibacterial effect of conifer needle oils on bacteria isolated from the feces of captive Capercaillies (*Tetrao urogallus* L., 1758). *Journal of Veterinary Medicine, Series B*, 40(1-10), 381-390.
- Seladji., (2014). Seladji, dalila. Compositions chimiques, propriétés antimicrobiennes et antioxydantes des huiles essentielles des racines de trois pinaceae d'algerie.

- Sinkkonen et al., (2005). Sinkkonen J, Liimatainen J, Karonen M, Pihlaja K (2005) A new dihydroflavonol from *Pinus sylvestris* L. *Magn Reson Chem* 43(4): 348–349 *Symposium on Medicinal and Aromatic Plants*. 853:435-438.
- Teixeira, J., Gaspar, A., Garrido, E. M., Garrido, J., & Borges, F. (2013). Hydroxycinnamic acid antioxidants: an electrochemical overview. *BioMed research international*, 2013.
- Tillah, M., Batubara, I., & Sari, R. K. (2017). Antimicrobial and antioxidant activities of resins and essential oil from pine (*Pinus merkusii*, *Pinus ocarpa*, *Pinus insularis*) and *Agathis* (*Agathis loranthifolia*). *Biosaintifika: Journal of Biology & Biology Education*, 9(1), 134-139.
- Tirat, S., Degano, I., Echard, J.-P., Lattuati-Derieux, A., Lluveras-Tenorio, A., Marie, A., Serfaty, S., Le Huerou, J.-Y., (2016). Historical linseed oil/colophony varnishes formulations: Study of their molecular composition with micro-chemical chromatographic techniques. *Microchem. J.* 126, 200–213.
- Toumache A., et Cherad S.(2019). Investigations phytochimiques sur l'espece aromatique *Anethum graveolens*. Mémoire Master en chimie analytique. Univ des sciences et technologie Houari boumediene., p (6-8).
- Ulukanli, Z., Karabörklü, S., Bozok, F., Burhan, A. T. E. S., Erdogan, S., Cenet, M., & Karaaslan, M. G. (2014). Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean *Pinus brutia* and *Pinus pinea* resin essential oils. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 12(12), 901-910.
- Valko M, Leibfritz D, Moncol J, Cronin MT, Mazur M and Telser J (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int J Biochem Cell Biol*, 39(1), 44-84.
- Yzydorczyk, C. (2011). *Rôle du stress oxydant en période néonatale dans l'hypertension artérielle et la dysfonction vasculaire et métabolique de l'adulte* (Doctoral dissertation, Université d'Auvergne-Clermont-Ferrand I; Université de Montréal).
- [http://www.sylviculture.wikibis.com/pin_\(plante\).php](http://www.sylviculture.wikibis.com/pin_(plante).php).
- http://jeanlouis.helardot.free.fr/page_pins/generalites.htm.
- [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pin_\(plante\)&oldid=181959360](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pin_(plante)&oldid=181959360).