

Fractions lipidiques obtenues à partir des co-produits de la filière halieutique

Michel LINDER*
Jacques FANNI
Michel PARMENTIER

Laboratoire de science et génie alimentaires,
INPL-ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy
<Michel.Linder@ensaia.inpl-nancy.fr>
Laboratoire de science et génie alimentaires,
INPL - ENSAIA 2, av. Forêt de Haye
54500 Vandœuvre-lès-Nancy
<Michel.Linder@ensaia.inpl-nancy.fr>

Les co-produits de la filière halieutique

Avec 606 000 tonnes de captures (poissons, crustacés, coquillages, céphalopodes, algues) en France métropolitaine [1], les pêcheries françaises se caractérisent par une grande diversité d'espèces de poissons osseux et cartilagineux dont 70 espèces sont potentiellement commercialisables en fonction de la demande.

La consommation de poissons blancs (cabillaud, églefin, merlu, merlan, grenadier...) et de surimi représente un marché de 400 000 tonnes dont 25 % sont couverts par la production nationale. La part de marché du poisson blanc représente 30 % de la consommation avec une baisse notable au profit du marché des salmonidés. Actuellement, le saumon d'Atlantique (*Salmo salar*) reste avec le thon et le lieu d'Alaska le poisson le plus consommé par les ménages français (figure 1). Majoritairement importé des pays nordiques (Norvège 45 % ; Royaume-Uni 25 % ; Irlande 8 % ; États-Unis 8 %) avec près de 120 000 tonnes (2002), il est consommé sous toutes ses formes (frais, congelé, transformé) et contribue pour 9 % en volume à la consommation de poisson en France, avec près de 2 kg par an et par habitant en équivalent saumon entier.

Les industries de transformation de la filière halieutique (saurisserie, conserverie) génèrent près de 50 % de co-produits (viscères, têtes, arêtes et peaux) selon la matière première traitée. Les mareyeurs travaillent principalement le poisson blanc et les cartilagineux. Les salmoni-

* Conférence prononcée dans le cadre de la journée de l'AFECG « Ingrédients bioactifs issus des huiles végétales et marines ». Paris le 25/10/2005.

Abstract: The purpose of this paper was to take stock of the economic situation on the co-products coming from the fish factories. Such co-products contain large amounts of long-chain polyunsaturated fatty acids (LC-PUFA), mainly docosahexaenoic acid (C22 :6 n-3) and eicosapentaenoic acid (C20 :5 n-3). Several extraction processes (thermal treatments, solvent extraction, enzymatic methods) are taking place, considering the importance of these components in human health. Some amphiphilic molecules, which contain high amounts of LC-PUFA may find outlets in nutraceuticals, cosmetics and in the food industry, provided their safety and quality are guaranteed.

Key words: fish factories, co-products, long-chain polyunsaturated fatty acids

dés sont majoritairement transformés par les saurisseurs, alors que les poissons bleus représentent la ressource principale des conserveurs. La gestion de ces co-produits dépend essentiellement de leur fraîcheur et de leur mode de conservation avant traitement [2, 3]. Avec 150 000 tonnes de co-produits générés en 2003 à partir de 320 000 tonnes de produits bruts (soit 47 % du tonnage destiné à la transformation), les voies de valorisation s'orientent principalement vers l'alimentation animale (production de farines et huiles de poisson brutes, hydrolysats protéiques, hachis congelé), collagène, gélatine, extraits et concentrés aromatiques (figure 2).

Bilans lipidiques dans les co-produits

Il est généralement admis de classer en trois groupes les différentes espèces de poisson en

fonction de leur teneur en lipides. La première catégorie comprend les espèces « maigres » chez lesquels les lipides sont inférieurs à 1 % (morue, églefin, merlan, lieu jaune). Un deuxième groupe rassemble les poissons dits « gras » comme le maquereau, le hareng ou l'anguille dont la teneur en lipides dans le muscle est supérieure à 5 % [4] ou 10 % [5]. Entre ces deux classes, il existe un certain nombre d'espèces qui stockent les lipides au niveau du muscle (2 et 10 %) et en d'autres endroits comme le tissu adipeux périsvécéral (cas des salmonidés). Cependant, ce classement reste relatif si l'on prend comme exemple le cas du maquereau considéré comme un poisson « gras » et qui, au printemps, à la même teneur en lipides qu'une sole, habituellement considérée comme poisson « maigre » (tableau 1). Il faut aussi noter une différenciation au niveau

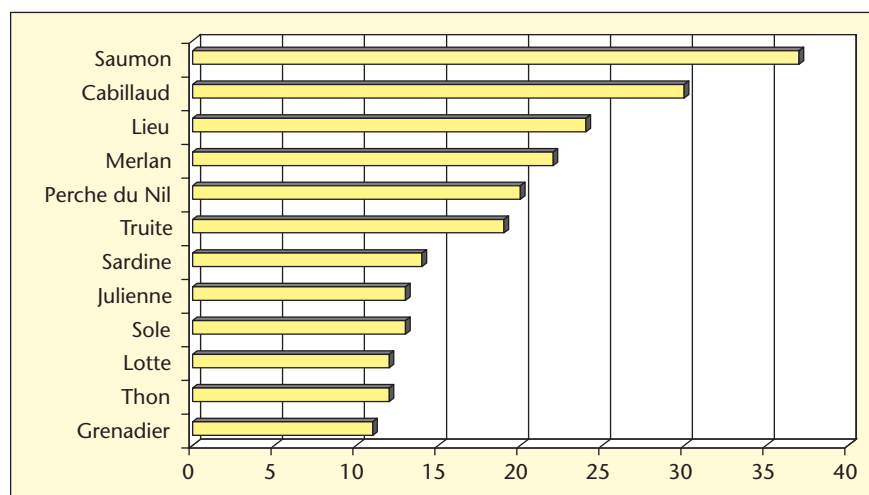


Figure 1. Achat de poissons (%) par les ménages français en 2004 pour leur consommation à domicile (principales espèces de poissons frais. Données Ofimer, 2004).

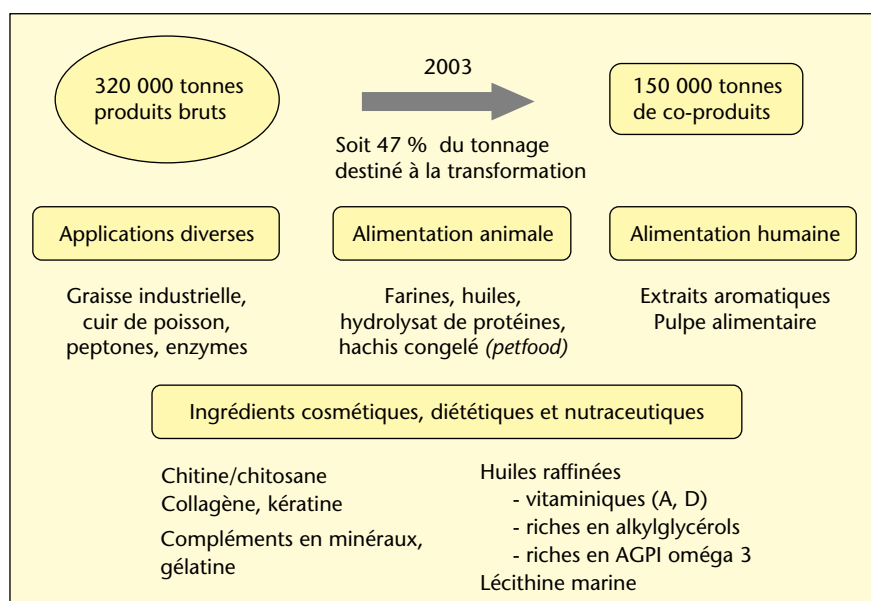


Figure 2. Valorisation des co-produits de la filière pêche et aquaculture.

Tableau 1. Teneur en lipides et proportions d'acides gras des séries n-3 et n-6 de différentes espèces de poissons (d'après Soriguer et al., 1997).

Espèces	Lipides (g/100 g)	n-3	n-6
Sole	0,2-0,6	27,2-30,3	6,6-10,1
Turbot	0,7-1,1	35,1-39,2	4,0-4,2
Colin	0,7-1,8	32,6-37,2	1,8-2,0
Thon	0,9-1,4	13,0-35,6	3,8-4,5
Bar	0,6-3,0	20,2-30,0	2,8-3,9
Saumon	8,3-14,8	33,8-38,3	2,7-5,6
Anchois	2,6-4,3	35,6-43,3	2,6-3,3
Anguille	8,4-9,0	7,8-9,5	7,3-7,9
Maquereau	1,8-17,2	14,4-38,3	2,7-4,9

Tableau 2. Teneur en lipides et en eau de différents tissus chez le saumon d'élevage *Salmo salar* (d'après Aursand et al., 1994).

Tissus	% massique humide des différents tissus	Eau (%)	Lipides (%)	% massique de lipides / lipides totaux
Peau	8,0	56,3	18,1	9,1
Nageoires pelviennes	7,6	55,6	28,1	13,7
Muscle rouge	4,6	56,7	27,2	7,8
Muscle blanc	56,3	68,9	9,6	35,4
Arête	5,4	52,7	22,6	7,5
Tête	9,2	62,6	19,3	12,8
Dépôt graisseux de la Région dorsale	0,6	48,3	38,4	1,8

de la nature des classes lipidiques. Dans le cas des poissons maigres comme la morue, chez lesquels la teneur en lipides reste constante au cours de l'année, ceux-ci (0,59 % du muscle blanc) sont majoritairement de type polaire (0,52 %) et contiennent 69 % de phosphati-

dylcholine (PC), 19 % de phosphatidyléthanolamine (PE) et 5 % de phosphatidylsérine (PS). La distribution et l'importance des dépôts lipidiques chez le saumon d'élevage (*Salmo salar*) dépendent de la nature des tissus, avec 38 % de lipides au niveau de la ligne dorsale, 27 %

pour le muscle rouge, 28 % dans la région des nageoires pelviennes et 9,6 % pour le muscle blanc (tableau 2) [6].

Valorisation des fractions lipidiques

Les fractions lipidiques issues de ces co-produits sont généralement valorisées après extraction, raffinage et détoxification d'huiles brutes de poisson ou des huiles de foie de certaines espèces [7, 8]. Le tableau 3 présente quelques compositions d'huiles à teneur plus ou moins élevée en AGPI-LC (acide eicosapentaénoïque EPA, acide docosahexaénoïque DHA), d'huiles naturellement riches en vitamines A et D et d'huiles riches en alkylglycérols, telles que les huiles de requin.

Il faut rappeler que la biodisponibilité d'un acide gras dépend essentiellement de sa répartition sur la molécule qui le transporte (monoacylglycérol, diacylglycérol, triacylglycérol). Les huiles de poisson présentent une localisation préférentielle des AGPI-LC en position *sn-2*, contrairement aux huiles de mammifères marins [9, 10]. Le DHA est estérifié majoritairement en position *sn-2* chez le saumon d'Atlantique (72,6) et dans l'huile de foie de morue (74,4 %), alors que l'EPA est distribué aléatoirement sur les trois positions du glycérol. Pour l'huile de phoque (*Pagophilus groenlandica*), le DHA est estérifié à 96,8 % en position *sn-1* [11]. Cette localisation des AGPI-LC (EPA, DHA) en position *sn-2* leur confère une meilleure résistance à l'hydrolyse enzymatique. En effet, la présence de 5 ou 6 liaisons éthyléniques de conformation *cis* au sein de la molécule d'acide gras entraîne un repliement de la chaîne hydrocarbonée sur elle-même (figure 3). Le groupement méthyle terminal de la chaîne carbonée se retrouve alors très proche de la liaison ester, ce qui entraîne un encombrement stérique et empêche de ce fait le clivage de la fonction ester.

Le cas particulier des lipides polaires

La concentration naturellement élevée en lécithine très riche en AGPI-LC dans des co-produits tels que les têtes de thon, de saumon, le krill, de même que dans les œufs et la laitance de poissons, représente un atout nutritionnel particulier par rapport aux triacylglycérols. De nombreux procédés industriels permettent l'extraction de lipides polaires très riches en AGPI-LC par des procédés faisant intervenir des solvants (acétone, acétate d'éthyle, éthanol). Il est ainsi possible d'obtenir à partir de krill une fraction de lipides polaires (40 %), riche en DHA (24,9 %) et en EPA (27,3), principalement portés par la phospho-

Tableau 3. Composition (%) en acides gras de différentes espèces de poisson.

Acides gras	Huile de foie de morue [19]	Huile de sardine [20]	Huile de tête de thon [21]	Huile d'anchois [22]	Huile de foie de requin [23]	Menhaden [24]	Saumon (Ecosse) [25]	Tête de saumon <i>Salmo salar</i>	Saumon (Norvège) [25]
14:0	4,7	9,8	5,8	2,7	3,0	10,4	3,6	5,33	3,5
16:0	13,7	20,5	30,3	12,5	22,7	25,0	7,0	15,82	6,4
16:1n-7	8,0	10,3	6,4	6,1	3,4	16,7	6,6	7,00	4,8
18:0	2,5	3,8	7,9	2,3	8,4	4,1	2,1	3,50	2,3
18:1n-9	16,9	12,4	16,5	7,3	10,9	5,9	13,4	17,35	10,8
18:1n-7	4,6	-	-	2,7	2,8	-	0,0	3,85	2,4
18:2n-6	2,2	2,1	2,0	0,7	1,3	11,6	4,4	6,46	2,8
18:3n-3	1,0	1,0	0,6	0,4	3,1	1,7	-	0,37	-
18:4n-3	2,2	2,1	2,0	1,1	-	2,3	-	1,84	-
20:1n-9	10,4	0,4	2,0	1,4	-	-	12,5	6,52	11,5
20:4n-6	0,6	0,8	0,1	0,8	2,2	-	-	0,59	-
20:4n-3	1,0	-	-	0,5	-	1,5	-	1,71	-
20:5n-3	9,5	14,5	5,1	9,8	5,1	10,6	13,4	8,43	7,4
22:5n-3	1,7	1,2	-	1,7	-	1,5	1,0	3,09	3,4
22:6n-3	10,3	12,5	18,8	9,1	25,0	6,4	10,2	12,10	14,3

tidyléthanolamine et la phosphatidylcholine [12]. Hiratsuka *et al.* (2003) utilisent un mélange d'éthanol, méthanol et propanol pour extraire à partir de viscères de bonite une phase phospholipidique (70 %) contenant 11,05 % de PS (DHA : 50,2 %, EPA : 1,1 %) et 31,9 % de PE (DHA 49 %, EPA : 2,1 %) [13]. Leigh *et al.* (2004) obtiennent par extraction au CO₂ supercritique (40 kg/h, 300 bars, 40 °C, 4 h) une fraction de lipides polaires constituée de 70 % de PC contenant 30 % d'AGPI-LC à partir d'œufs lyophilisés de capelin [14]. Une hydrolyse enzymatique de têtes de saumon (tableau 4) permet d'extraire un complexe phospho-lipo-peptidique contenant une forte proportion de phospholipides riches en AGPI-LC (50,4 %) [15]. Des travaux sur la vectorisation métabolique des AGPI-LC par ces molécules amphiphiles semblent montrer que la forme « acylphosphoglycérol » favorise l'absorption intestinale par rapport à la forme « acylglycérol » [16]. Ces molécules amphiphatiques présentent par ailleurs des propriétés particulières de résistance à l'oxydation. En 1997, Song et ses collaborateurs [17] montrent que la résistance à l'oxydation d'huiles contenant du DHA sous forme de phosphoacylglycérol reste maximale pendant une durée de 10 semaines de stress oxydatif, alors que le DHA soumis aux mêmes conditions, mais sous forme de TAG se dégrade à 90 % pendant la même durée (tableau 5).

Il est important de signaler que les travaux actuels portant sur l'effet de ces AGPI-LC vectorisés sous forme de phosphoacylglycérols, semblent mettre en évidence des effets positifs sur les maladies neurodégénératives [18].

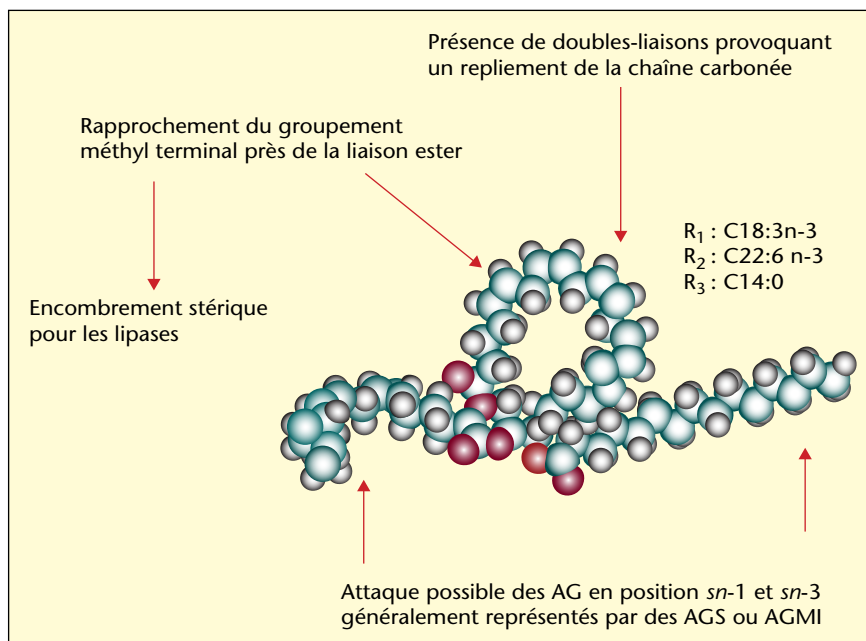


Figure 3. Mécanisme de résistance aux lipases des AGPI-LC des huiles marines.

Tableau 4. Composition physicochimique de la tête de saumon *Salmo salar* prélevée immédiatement après étêtage [26].

Composition (%)	Tête de saumon	Filet de saumon
Protéines (NT x 6,25)	13,1 ± 0,4	18,3 ± 0,5
Lipides	23,8 ± 0,5	14,5 ± 1,5
Matière sèche	67,8 ± 1,3	36,8 ± 0,5
Cendres	2,6 ± 0,6	1,3 ± 0,1

En conclusion, il est clair que les co-produits issus de la filière halieutique représentent une source lipidique non négligeable, naturelle-

ment riche en AGPI-LC. Leurs applications dans les domaines de la nutraceutique, de la cosmétique et de l'industrie alimentaire sont poten-

Tableau 5. Composition en acides gras (%) des différentes classes lipidiques du complexe phospholipopeptidique extrait de têtes de saumon *Salmo salar* par procédé enzymatique sans solvant.

Acides gras	Lipides polaires	Triacylglycérols
14:0	1,59	5,18
16:0	12,80	15,00
18:0	4,90	2,60
16:1n-7	3,20	6,60
18:1n-7	0,60	3,76
18:1n-9	14,13	14,03
20:1n-9	4,46	12,14
22:1n-11	1,68	0,86
18:2n-6	1,50	3,08
20:2n-6	0,82	1,61
20:3n-6	0,35	0,57
20:4n-6	3,19	0,65
18:3n-3	0,34	0,28
18:4n-3	0,59	0,87
20:3n-3	3,01	12,44
20:4n-3	1,08	1,59
20:5n-3 (EPA)	10,31	6,94
22:5n-3	2,83	2,66
22:6n-3 (DHA)	33,10	9,14

tiellement très élevées. Toutefois, pour que ces objectifs soient atteints, il est indispensable de s'assurer de leur traçabilité et de leur qualité, qui doivent être identiques à celles des produits transformés.

RÉFÉRENCES

- OFIMER. Bilan annuel production en 2004.
- OFIMER. La consommation des ménages français en 2004.
- ANDRIEUX G. 2003. La filière française des co-produits de la pêche et de l'aquaculture : Etat des lieux et analyse. DESS Exploitation des Ressources Vivantes Côtières. Université de Caen. Pp 62, OFIMER.
- SÉBÉDIO J-L. Huiles marines. In : Karleskind A, ed. *Manuel des corps gras*. Londres Tec & Doc, 1992 : 260-70.
- CORRAZE G, KAUSHIK S. Les lipides des poissons marins et d'eau douce. *OCL* 1999 ; 6 : 111-5.
- AURSAND M, BLEIVIK B, RAINUZZO JR, JORGENSEN L, MOHR V. Lipid distribution and composition of commercially farmed Atlantic Salmon (*Salmo salar*). *J Sci Food Agric* 1994 ; 64 : 239-48.
- LINDER M, FANNI J, PARMENTIER M. Extraction, fractionnement et concentration des huiles marines. *OCL* 2004 ; 11 : 123-30.
- AIDOS I, KREB N, BOONMAN N, LUTEN JB, BOOM RM, VAN DER PADT A. Influence of production parameters on fish oil quality in a pilot plant. *J Food Sci* 2003 ; 68 : 581-7.
- NWOSU CV, BOYD LC. Positional distribution of fatty acids on triacylglycerols of menhaden (*Brevoortia tyrannus*) and salmon (*Salmo salar*) oils. *J Food Lipids* 1997 ; 4 : 65-74.
- BROCKERHOFF H, HOYLE R, HWANG P, LITCHEFIELD C. Positional distribution of fatty acids in depot triglycerides of aquatic animals. *Lipids* 1967 ; 3 : 24-9.
- AURSAND M, JORGENSEN L, GRASDALEN H. Positional Distribution of ω 3 fatty acids in marine lipid triacylglycerols by high-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1995 ; 72 : 293-7.
- SAMPALIS F. Natural Marine source Phospholipids comprising Flavonoids, polyunsaturated fatty acids and their applications. *US Patent* 2004 ; (0234587 A1).
- HIRATSUKA S, SUZUKI T, HASHIDUME M, et al. Method for extracting lipid mixture containing phospholipids comprising PUFA from viscera of fish, method for preserving viscera prior to extraction, and lipid mixture extracted thereby. *US Patent* 2003 ; (0190392 A1).
- LEIGH S, KUNG E, VAN HOOGVEST P, TIEMESSEN H. Marine lipid compositions. *PCT patent* : WO 2004 ; (047554 A1).
- LINDER M, FANNI J, PARMENTIER M, REGNAULT P. Procédé d'obtention d'une huile et d'un hydrolysate de protéines à partir d'une source marine de tissus protéiques et huile et hydrolysate de protéines obtenus par mise en oeuvre de ce procédé. Brevet 02 01540/ 2 835 703. 2002.
- CANSELL M, NACKA F, COMBE N. Marine lipid-based liposomes increase in vivo FA bioavailability. *Lipids* 2003 ; 38 : 551-9.
- SONG J-H, INOUE Y, MIYAZAWA T. Oxidative stability of docosahexaenoic acid-containing oils in the form of phospholipids, triacylglycerols, and ethyl esters. *Biosci Biotechnol Biochem* 1997 ; 61(12) : 2085-8.
- BOUGNOUX P, DE PONCHEVILLE L, GERMAIN E, et al. Augmentation Sélective de la Sensibilité des Tumeurs à la Chimiothérapie par les Acides Gras Polyinsaturés n-3. *OCL* 2000 ; 7 : 603.
- INDARTI E, ABDUL MAJID M, HASHIM R, CHONG A. Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. *J Food Composition and Analysis* 2005 ; 18 : 161-70.
- GAMEZ-MEZA N, NORIEGA-RODRIGUEZ JA, MEDINA-JUAREZ LA, et al. Concentration of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from fish oil by hydrolysis and urea complexation. *Food Research International* 2003 ; 36 : 721-7.
- CHANTACHUM S, BENJAKUL S, SRIWIRAT N. Separation and quality of fish oil from precooked and non-precooked tuna heads. *Food Chem* 2000 ; 69 : 289-94.
- SHOZEN KI, OHSHIMA T, USHIO H, TAKIGUCHI A, KOIZUMI C. Effects of antioxidants and packing on cholesterol oxidation in processed anchovy during storage. *Lebensm Wiss u-Technol* 1997 ; 30 : 2-8.
- NAVARRO-GARCIA G, PACHECO-AGUILAR R, VALLEJO-CORDOVA B, RAMIREZ-SUAREZ JC, BOLANOS A. Lipid composition of the liver oil of shark species from the Caribbean and gulf of California waters. *J Food composition and analysis* 2000 ; 13 : 791-8.
- ROBLES MEDINA A, MOLINA GRIMA E, GIMÉNEZ GIMÉNEZ A, IBANEZ GONZALEZ MJ. Downstream processing of algal polyunsaturated fatty acids. *Biotechnol Adv* 1998 ; 16 : 517-80.
- AURSAND M, MABON F, MARTIN GJ. Characterization of farmed and wild salmon (*Salmo salar*) by a combined use of compositional and isotopic analyses. *J Am Oil Chem Soc* 2000 ; 77 : 659-66.
- GBOGOURI GRODJI A, LINDER M, FANNI J, PARMENTIER M. Influence of the hydrolysis degree on the functional properties of salmon by-products hydrolysates. *J Food Sci* 2004 ; 69(8) : C615-C622.