

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE



*En vue de l'obtention du diplôme
De MASTER II en GENIE DES PROCEDES*

Option : *qualité et conservation des aliments*

Thème

*Evaluation de la résistance à l'oxydation des huiles
et graisse de consommation par test de Swift*

Soutenu le : juin 2017

Présente par : Mme ZITOUN TERKI SELOUA

Mme BOULDJENNET SAFIA

Jury de soutenance

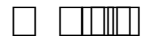
Président	Mr ZIDANI .S	(MCB)	MBB
Examineur 1	Mr MEGDOUD. DJ	(MAA)	MBB
Examineur	Mr SEKOUR. B	(MAA)	MBB
Promoteur	Mr BNAKMOUM.A	(MCA)	MBB

Année universitaire 2016/2017

Résumé

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans notre alimentation. Elles assurent tout d'abord une fonction nutritionnelle ; elles contribuent à l'apport d'énergie, elles sont sources d'acides gras indispensables, en particulier d'acide linoléique, et d'acide alphalinolenique, elles contribuent à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une flaveur spécifique. Enfin que ces éléments assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur les huiles contenant moins d'acides gras saturés et d'acides gras insaturés sont maintenant préférées. Malheureusement les acides gras insaturés sont fragiles et forment pendant la cuisson des produits nocifs pour la santé et perdent par la même occasion tout le bénéfice de leur qualificatif "acides gras essentiels. Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des modifications chimiques des corps gras au cours du chauffage et à l'incidence de ces transformations sur, la valeur nutritionnelle des produits obtenus en relation avec la santé du Consommateur, Cette étude repose sur évaluation de dégradation des huiles et graisse de consommation par le test de Swift.

L'objectif étant d'évaluer l'impact de l'aire et la chaleurs sur les huiles et les graisse par le suivi des paramètres physiques (couleur, le temps d'oxydation) et chimiques (indice d'acide, indice de peroxyde).



الزيوت النباتية ضرورية في نظامنا الغذائي باعتبارها وظيفة غذائية تساهم في إمداد الجسم بالطاقة، فهي مصدر للأحماض الدهنية الأساسية كحمض اليلينيونيك وحمض الفاليلينيونيك، كمت تساهم في تحسين الجودة الحسية للمنتوجات بإعطائها مظهر المع ونكهة معينة. فمنها ما تحتوي على أحماض دهنية مشبعة وأخرى غير مشبعة، وهذه الأخيرة للأسف هشة. ومن خلال الطهي تترتب عنها مركبات ضارة بالصحة تفقد من قيمتها الغذائية، ولهذا تركزت العديد من الدراسات السابقة على كيفية تحديد التغيرات الكيميائية لهذه الدهون أثناء التسخين. ونسعى في هذه الدراسة إلى تحديد التغيرات الفيزيائية والكيميائية على تحاليل (مؤشر الحموضة، مؤشر البيروكسيد، تغير اللون...الخ)، بإعتمادنا على إختبار سويفت.

Abstract

Vegetable oils play an essential role in our diet. They ensure, a nutritional function: they contribute to the supply of energy, they are sources of essential fatty acids, in particular linoleic acid, and alpha-linolenic acid they contribute to the organoleptic quality of the products, giving them a, creamy, melting, a shiny appearance and a specific flavor. Finally, they provide technological functions, in particular as heat transfer means texture unctuous oils containing less saturated fatty acids and unsaturated fatty acids are now preferred. Unfortunately, the unsaturated fatty acids are fragile and form during the cooking of the products harmful to health and lose at the same time all the benefit of their qualifier "essential fatty acids." Many years have been devoted to the study of the Chemical modifications of fatty substances during heating and the impact of these changes on the nutritional value of the products obtained in relation to the health of the Consumer. This study is based on an assessment of the degradation of oils and Swift.

The objective is to evaluate the impact of the area and heat on oils and greases by monitoring the physical parameters (color, oxidation time) and chemical parameters (index of acid, peroxide number)

REMERCIEMENTS

Au terme de se travail, Nous tenons a exprimer mes vifs remerciements à monsieur BEN AKMOUM professeur et chef département de technologie alimentaire, faculté science des ingénieurs, qui nous étions la source d'enraie de l'aide, de soutien des bons conseils optimal orientation.

Mes plus sincères et intense remerciements s' adressent également à ;

Mr BEN CHAMA, Mr ZIDANI, Mme HADERBACHE au prés des quels nous avons trouver des conseils d' aides et encouragements

Nous tenous aussi remercier tous notre amis à qui nous pensons fortement et à tous ceux qui ont contribuer de prés au de loin à la réalisation de se travail a toute département de la technologie alimentaire



DÉDICACES

Je Dédie ce travail à :

Mes chers parents pour leurs amours, soutien et encouragements
durant toutes mes années d'études, que Dieu les protège .

Mon marie Hichem pour sont encouragement .

Mon frère ; Zakaria

Mes sœurs ; Roumaïssa, Bouchra.

Mes chères amies

Ma promotion «Master II qualité et conservation des aliments !

SELOUA

Mes chères amies ; Sihem, Amel, Amína

DÉDICACES

Je Dédie ce travail à :

Mes chers parents pour leurs amours, soutien et encouragements
durant toutes mes années d'études, que Dieu les protège .

Mes frère s; Mouhemmed, Walíd, Amíne, Mourad.

Mes sœurs ; Samía, Sihem, Wiza

Mes chères amies

Ma promotion «Master II qualité et conservation des aliments !

SAFIA

Sommaire

Interdiction

Revue bibliographique

I) composition des huiles végétale	
1) composition de la fraction saponifiable.....	6
2) composition de la fraction insaponifiable.....	9
3) les pigments coloré.....	10
II) Les huiles alimentaires.....	14
1) Huile de tournesol	14
2) Huile de soja	15
3) Huile d'olive	16
4) Matière Grasses Laitière Anhydre	16
5) La Margarine.....	16
6) Le beurre	17
III) Altération des lipides.....	17
IIIV) Altération thermiques	25
XI) Facteurs influençant l'oxydation des corps gras.....	26
X) Mécanisme réactionnelle de l'oxydation des lipides.....	26
IX) Catalyseurs de l'oxydation	26
IIX) Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides	27
1) Mesure de l'oxygène absorbé	27
2) Test de stabilité de Swift	27
XIII) Les antioxydants.....	29
XIV) Revue littérature sur la toxicité des produits d'oxydation des lipides.....	29
1) Affections associées	29
2) Les radicaux libres et le stress oxydatif engendré peuvent donc être	29
3) Cancer.....	30

Matériels et méthodes

I) réactifs	Error! Bookmark not defined.
1) les huiles	33
2) autres réactif.....	33
II) caractisation physicochimique des huiles	33
1) détermination de l'indice peroxide.....	34
2) détermination de l'indice d'acide.....	35
3) Indice d'acide La couleur lovibond.....	36
II) Le test de stabilité de Swift	37

Discussion et resultat

I) Caractéristiques physico-chimiques des huiles	39
1) Indice de peroxyde	39
2) Indice d'acide.....	41
3) Les histogrammes de l'extinction spécifique	42
4) Les histogrammes du temps d'oxydation des corps gras (en mn) :	47

conclusion

référence bibliographique

Annexes

Liste des abréviations

AG: Acide gras

AGMI : Acide gras momon-insaturé

AGPI : Acide gras polyinsaturé

AGS : Acide gras saturé

I.A : Indice d'acide.

I.P : Indice de peroxyde

Meq : Milliéquivalent

N : Normalité

AV : Avant oxydation

AP : après oxydation

CG : corps gras

Liste des figures

Figure 1:Compositions globale des huiles végétales	4
Figure 2: Les étapes dz raffinage chimique à l'échelle industrielle des huiles végétales.	13
Figure 3: Représentation schématique des principales réactions impliquées dans l'oxydation des lipides	20
Figure 4:Mécanisme des réactions d'oxydation modifié par Zidani (2005).	21
Figure 5: Formation des diène conjugués	22
Figure 6:Dispositif du test de swift.....	28
Figure 7: lovibond.....	36
Figure 8 : dispositif de test du Swift	37
Figure 9: Evolution d'indice de peroxyde des huiles avant après oxydation.....	
Figure 10:Evolution de l'indice de peroxyde pour les matières grasses avant et après oxydation.....	40
Figure 11: Evolution d'indice d'acide pour les huiles avant après oxydation.....	41
Figure 12: Evoution d'un indice d'acide des matieres grasses avant et après oxydation.....	42
Figure 13: Evolution de Do à 232 des huiles avant et après oxydation.	43
Figure 14: Evolution de changement Do avant et après oxydation pour les matières grasses à 232 nm	44
Figure 15: Evolution de chargement de DO à 270 pour les huiles avant et après oxydation	44
Figure 16: Evolution de chargement de DO à 270 pour les matière grasses avant et après oxydation. .	45
Figure 17:Evolution de changement des huiles après oxydation.....	46
Figure 18: Evolution de changement de la matière grasse avant et après oxydation.	46
Figure 19: Evolution de temps des huiles avant et après oxydation.	47
Figure 20: Evolution de temps d'oxydation des matières grasses avant et après oxydation.....	47

Liste des tableaux

Tableau 1: Les principaux acides gras saturés rencontrés dans les huiles végétales.	6
Tableau 2 : Acides gras mono insaturés existant dans les huiles végétales.....	7
Tableau 3: Composition en acides gras par CPG de l'huile d'olive.	7
Tableau 4: Composition en acide gras de l'huile de tournesol classique.	14
Tableau 5: Composition en acide gras de l'huile de soja	15
Tableau 6 : principales altération subies par le corps gras au cours de leur chauffage.	

Introduction

Lorsqu'ils sont extraits de leur contexte de protection naturelle (cellules oléifères pour les graisses et huiles végétales, adipocytes pour les corps gras animaux), tous les lipides subissent au cours de leur conservation ou de leurs utilisations, des altérations de type autoxydatif. Ces altérations plus ou moins marquées au niveau des composés non volatils formés, mais influent négativement lorsque l'aspect sensoriel est pris en considération, en particulier par l'apparition du défaut de rance. Il s'en suit une implication directe du phénomène d'oxydation sur la valeur marchande des huiles et des corps gras et donc sur leurs DLUO (Date Limite Optimale d'Utilisation) [1].

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans notre alimentation. Elles assurent tout d'abord une fonction nutritionnelle : elles contribuent à l'apport d'énergie, elles sont sources d'acides gras indispensables, en particulier d'acide linoléique, et d'acide alpha linoléique. Elles contribuent à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveur spécifique. Enfin, elles

- assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur

Le problème des huiles de friture a fait couler beaucoup d'encre. Certains nutritionnistes vont jusqu'à prôner la quasi-exclusion des produits frits dans le souci de promouvoir une alimentation saine. S'il est vrai qu'une attitude alimentaire responsable passe par le choix d'une alimentation adaptée au bon fonctionnement de notre système biochimique, il n'est pas moins vrai que certaines informations alarmistes masquent la réalité et nous empêchent d'avoir une vue objective par rapport à ce choix.

Les huiles contenant, moins d'acides gras saturés et d'acides gras insaturés sont maintenant préférées. Malheureusement les acides gras insaturés sont fragiles et forment pendant la cuisson des produits nocifs pour la santé et perdent par la même occasion tout le bénéfice de leur qualificatif "acides gras essentiels". Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des modifications chimiques des corps gras au cours du chauffage et à l'incidence de ces transformations sur, la valeur nutritionnelle des produits obtenus en relation avec la santé du consommateur [2].

Cette étude repose sur l'évaluation de la dégradation des huiles et graisses de consommation par le test de Swift.

Pour cela notre travail a été réparti comme suit :

- La première partie : Synthèse bibliographique dans laquelle nous rapportons des généralités sur les corps gras.
- La deuxième partie nous décrivons, d'altérations des huiles sur les réactions de dégradation Test de Swift.
- La troisième partie réalisée pour la détermination des caractéristiques physico-chimiques des huiles (Indice d'acide, indice, indice de peroxyde, indice de la couleur, spectrophotomètre UV).
- La quatrième partie nous discuterons les résultats obtenus, et enfin nous terminerons ce manuscrit par une conclusion qui retracera les résultats obtenus par rapport aux objectifs tracés.

I) Composition des huiles végétales

Les corps gras, provenant du règne végétal, correspondent à la partie « graisse neutre » de la fraction lipidique totale. Ces graisses neutres s'accumulent sous forme de microgouttelettes dans certains tissus dans les graines oléagineuses ou dans les fruits oléagineux et constituent ainsi des réserves énergétiques très importantes. Les triglycérides, triesters d'acides aliphatiques supérieurs ou acides gras, sont les constituants essentiels de ces graisses neutres. Ils doivent aux longues chaînes hydrocarbonées des acides gras leurs propriétés physiques principales comme la polarité et l'hydrophobie. Les techniques d'extraction des corps gras à partir des fruits ou des graines provoquent une destruction partielle des cellules oléifères. Ainsi des constituants cellulaires liposolubles sont entraînés dans les triglycérides.

Ces constituants sont dits mineurs et sont toujours présents dans les corps gras bruts et raffinés. Parmi ces constituants on rencontre les phospholipides, les phosphatides les stérols, les alcools gras, les pigments colorés, les cires, les hydrocarbures [3]. Les techniques d'extraction provoquent également une hydrolyse partielle des triglycérides avec la formation de mono et di glycérides et des acides gras libres. L'hydrolyse partielle des triglycérides peut se produire aussi au cours du stockage du corps gras. On peut ainsi parler de deux fractions dans les corps gras : $\frac{3}{4}$ une fraction saponifiable représentant un pourcentage massique de 98 à 99% ; $\frac{1}{4}$ une fraction insaponifiable représentant un pourcentage massique de 1 à 2%.

La composition de chacune de ces deux fractions est donnée dans la figure 1.

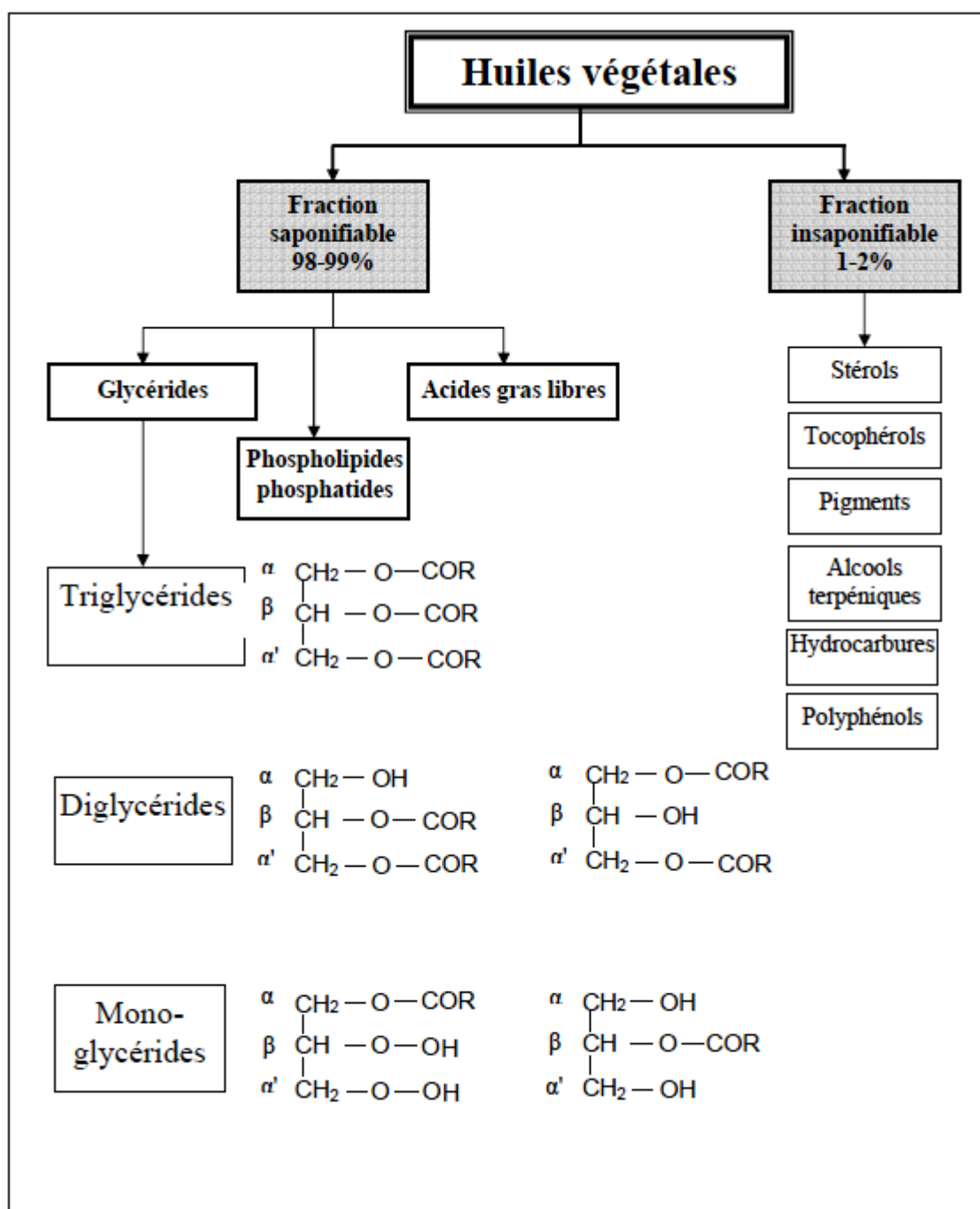


Figure 1: Compositions globale des huiles végétales

1) Composition de la fraction saponifiable

A) Les triglycérides

Les corps gras sont constitués par des mélanges de triesters entre les acides gras et le glycérol. Le nombre élevé des acides gras présents dans chaque corps gras et les multiples possibilités de leurs combinaisons avec les molécules de glycérol font que les corps gras sont des mélanges très complexes de composés dont les structures et les propriétés varient de façon minime d'un triglycéride à son isomère le plus proche. La nature et les proportions de chacune des chaînes grasses présentes dans un corps gras sont des facteurs importants quant aux propriétés physiques, à la réactivité chimique et au comportement physiologique de celui-ci. La manière dont les acides gras sont associés pour former les diverses molécules de triglycérides, c'est à dire la structure glycéridique du corps gras, joue également un grand rôle en effet deux corps gras renfermant qualitativement et quantitativement les mêmes acides gras, auront si ces acides sont repartis différemment dans les triglycérides, des caractéristiques physiques, chimiques ou physiologiques différentes. Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à trois molécules d'un même acide gras, le triglycéride formé est dit « homogène ». Dans le cas contraire, le triglycéride est dit « mixte ou hétérogène » [2, 3,4].

B) Glycérides partiels

L'acylation du glycérol par une ou deux chaînes grasses seulement conduit aux glycérides partiels : monoacylglycérol ou monoglycéride et diacylglycérol ou diglycéride. Les monoglycérides, résultant de l'estérification d'une molécule de glycérol par une seule molécule d'acides gras, existent sous deux formes isomères de position selon que la chaîne grasse est portée par la fonction alcool primaire ou par la fonction alcool secondaire (monoglycéride 2). Les esters sur une fonction alcool primaire existent sous deux formes isomères optiques. L'estérification d'une molécule de glycérol par deux molécules d'un même acide gras entraîne la formation d'un diglycéride dont deux isomères de position existent :

les deux chaînes grasses étant portées par les deux fonctions alcool primaires (diglycéride 1,3) ; une chaîne grasse étant portée par une fonction alcool primaire et l'autre chaîne grasse par la fonction alcool secondaire.

Dans ce dernier cas deux stéréoisomères sont possibles. Si deux acides gras différents sont combinés au glycérol, les diglycérides 1,3 existent sous forme de deux stéréoisomères et les diglycérides 1,2 se présentent sous forme de deux isomères de position.

Les glycérides partielles ne sont pas des composants naturels des corps gras. Ils existent uniquement dans les corps gras ayant subi une hydrolyse partielle des triglycérides (figure 1) [2].

C) Les acides gras

Les acides gras sont les composants pondéralement majoritaires des triglycérides. Ils représentent 90 à 96% de la masse molaire du corps gras. Les acides gras connus sont extrêmement nombreux, en particulier dans le règne végétal. Plusieurs acides différents sont présents dans un même corps gras et des acides identiques se retrouvent dans de nombreux corps gras[2]. La chaîne hydrocarbonée d'un acide gras peut être saturée, mono-insaturée ou poly-insaturée.



Tableau 1: Les principaux acides gras saturés rencontrés dans les huiles végétales.

Symbole	Nom usuel	Nom systématique
C ₁₀ :0	caprique	décanoïque
C ₁₂ :0	laurique	dodécanoïque
C ₁₄ :0	myristique	tétradécanoïque
C ₁₆ :0	palmitique	hexadécanoïque
C ₁₈ :0	stéarique	octadécanoïque
C ₂₀ :0	arachidique	eicosanoïque
C ₂₂ :0	béhenique	docosanoïque
C ₂₄ :0	lignocérique	tétracosanoïque

D) Les acides gras mono-insaturés

Ce sont des monoacides aliphatiques dérivant des hydrocarbures mono éthyléniques. L'existence d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée donne lieu à deux types d'isomères : l'isomère cis et l'isomère transe. Le principal composant de l'huile d'olive et l'huile de grignon d'olive est l'acide oléique. C'est un acide mono éthylénique à 18 atomes de carbone de configuration cis noté C₁₈ Δ⁹. Les acides gras mon insaturés que l'on rencontre dans les corps gras naturels sont sous la forme cis et sont liquides dans les conditions ordinaires [2 ,6] Les principaux acides gras mon insaturés, rencontrés dans les huiles végétales, sont regroupés dans le tableau (2).

Tableau 2 : Acides gras mono insaturés existant dans les huiles végétales.

Symbole	Nom usuel	Nom systématique
C ₁₆ Δ ₉ cis	palmitoléique	hexadécénoïqueΔ ₉
C ₁₈ Δ ₉ cis	oléique	octadécénoïqueΔ ₉
C ₂₀ Δ ₉ cis	gadoléique	eicosénoïqueΔ ₉
C ₂₂ Δ ₁₃ cis	érucique	docosénoïqueΔ ₁₃
C ₂₄ Δ ₁₅ cis	nervotique	tétracosénoïqueΔ ₁₅

E) Les acides gras polyinsaturés

Ce sont des acides gras à 2, 3 ou 4 doubles liaisons qui se trouvent dans les huiles végétales avec des proportions variables. L'acide linoléique, appelé aussi acide octadécadiénoïque et noté C18Δ₉Δ₁₂cis, se trouve en quantité importante dans les huiles polyinsaturées [2].

L'acide linoléique qui présente des insaturations sur les positions 9, 12 et 15, de forme géométrique cis se trouve également en quantité très importante dans les huiles végétales polyinsaturées appelées huiles siccatives.

Tableau 3: Composition en acides gras par CPG de l'huile d'olive.

Nom usuel	Symbole	(%) m/m d'esters méthyliques
Myristique	C ₁₄	≤ 0.05
Palmitique	C ₁₆	7.5-20.0
Palmitoléique	C ₁₆ Δ ₉ cis	0.3-3.5
Héptadécanoïque	C ₁₇	≤ 0.3
Héptadécénoïque	C ₁₇ Δ ₉ cis	≤ 0.3
Stéarique	C ₁₈	0.5-5.0
Oléique	C ₁₈ Δ ₉ cis	55.0-83.0
Linoléique	C ₁₈ Δ _{9,12} cis	3.5-21.0
Linolénique	C ₁₈ Δ _{9,12,15} cis	≤ 1.0
Arachidique	C ₂₀	≤ 0.6
Gadoléique	C ₂₀ Δ ₉ cis	≤ 0.4
Béhénique	C ₂₂	≤ 0.3
lignocérique	C ₂₄	≤ 0.2

F) Les phosphatides

Les phosphatides présents dans les corps gras bruts sont essentiellement des phosphoglycérides, c'est-à-dire des dérivés du 3-phosphoryl glycérol, autre fois nommé acide L- α -glycérophosphorique :

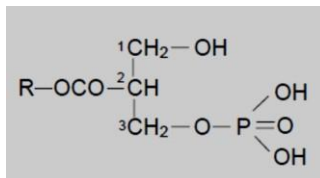


Figure 2: La structure d'un phosphatide

Les acides phosphatidiques ne sont pas normalement présents dans les huiles brutes, mais peuvent occasionnellement y être rencontrés comme conséquence d'une hydrolyse enzymatique des phosphoglycérides dans la graine.

Les acides phosphatidiques, par l'intermédiaire de la seconde fonction acide de leur reste ortho phosphorique forme des esters soit avec des aminoalcools (phosphatidyl-aminoalcools) soit avec les polyols (phosphatidyl-polyols). Ces esters sont les constituants principaux des phosphatides présents dans les corps gras bruts [2]. Les phospholipides constituent la partie essentielle des mucilages. Certains d'entre eux s'hydratent et précipitent en milieu neutre. D'autres sous l'action de réactifs comme NaCl, le phosphate de soude, ou des traces d'acides minéraux (HCl ou HNO₃), précipitent également. Ces composés sont éliminés au cours du raffinage des huiles végétales par l'opération de démulagination [6].

II) Composition de la fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale comprend les constituants qui, sont recueillis après saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique [7]. Le fractionnement de l'insaponifiable par chromatographie sur couche mince (CCM) a fait l'objet de nombreux travaux et mises au point [8, 9,10]. Cette méthode, utilisant des couches de silice et des mélanges de solvants de polarités ajustées (hexane/oxyde d'éthyle 50:50 V/V, hexane: acétate d'éthyle 80:20 V/V), permet de séparer la plupart des familles de constituants des insaponifiables. Parmi ces constituants, on peut citer en particulier, les hydrocarbures aliphatiques, les vitamines (tocophérols), les stérols, les alcools terpéniques, les pigments (carotènes et chlorophylles) et les composés phénoliques [10]. D'après la norme commerciale internationale, l'huile de

grignon d'olive doit contenir une teneur en insaponifiable inférieure à 30g par Kg d'huile [11].

1) Les hydrocarbures

Les hydrocarbures présents dans les huiles végétales sont à chaînes linéaires ou cycliques, saturées ou insaturées.

Le représentant essentiel des hydrocarbures est le squalène ($C_{30}H_{50}$) 4 (poly terpène). On distingue aussi parmi les hydrocarbures insaturés les caroténoïdes dont les α , β et γ -carotènes.



Figure 3: La structure des hydrocarbures

2) Les stérols

Les stérols sont des alcools tétra cycliques en C_{27} , C_{28} et C_{29} possédant un groupe OH en C3 et une chaîne aliphatique greffée en C11 5 [2]

Les stérols sont présents dans l'huile de grignon d'olive brute et raffinée sous forme libre ou estérifiée avec les acides gras. La teneur en stérols totaux est généralement supérieure à 250 mg pour 100g d'huile de grignon d'olive brute et elle est supérieure à 180 mg pour 100g d'huile de grignon d'olive raffinée. Les limites de la composition en stérols par rapport aux stérols totaux sont récapitulées dans le tableau3. [11].

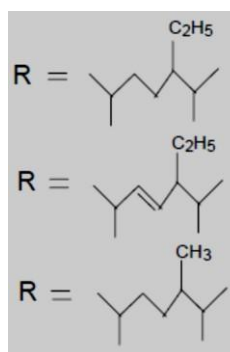
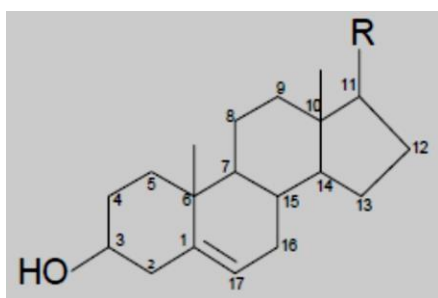


Figure 4: la structure d'un stérol

3) Les pigments colorés

Les principaux pigments colorés présents dans l'huile végétale sont : les chlorophylles et leurs produits de dégradation, ainsi que les caroténoïdes.

A) Les chlorophylles

Les chlorophylles se trouvent sous les formes a 8 et b 9. Elles sont constituées de quatre noyaux pyrroliques formant un système cyclique plan chélatant un atome de magnésium, responsable de la couleur verte des huiles. Ces pigments se dégradent facilement sous l'action de la lumière, en phosphatines a et b de couleur marron suite à la perte de l'atome de Magnésium responsable de la couleur verte de ces composés [12] Les chlorophylles et phosphatines correspondantes peuvent être dosées directement dans le corps gras par spectrophotométrie visible. La méthode AOCS (American Oil Chemists' Society) recommande de faire les mesures à 630, 670 et 710 nm [6]

Ces pigments doivent être éliminés en raison de leur effet négatif sur la stabilité des huiles végétales notamment à l'oxydation [13]. Plusieurs travaux de recherche [14, 15,16, 17] ont montré en effet que ces pigments sont dotés d'un pouvoir pro oxydant lorsque l'huile est exposée à la lumière et d'une action antioxydants à l'obscurité [12] Il est donc nécessaire, lors de l'évaluation de la stabilité photo oxydative de l'huile étudiée, de tenir compte des teneurs totales en chlorophylles et en phéophytines produits de leur décomposition [18, 19, 20]

B) Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des composés terpéniques très conjugués, de formule brute $C_{40}H_{56}$. Ils absorbent fortement dans le domaine du visible [21]

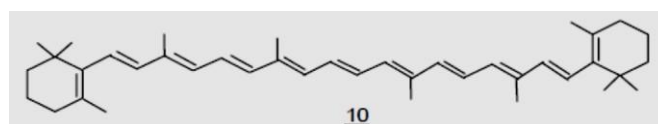


Figure 5: La structure de carotène

Elles se présentent sous plusieurs types (α , β et γ), le plus abondant est le β carotène 10, précurseur biochimique de la vitamine A. Ce composé est bien connu comme étant un

désactivant de l'oxygène et de ce fait, il est considéré parmi les inhibiteurs les plus efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens [14]. L'effet protecteur du β -carotène ne se manifeste qu'à des teneurs supérieures à 1mg par Kg d'huile, soit 1 ppm [22].

C) Les tocophérols

Les tocophérols sont des composés importants dans les huiles végétales en raison de leur contribution à la stabilité oxydative et aux qualités nutritionnelles de l'huile (provitamine E) [23]. Sur le plan structural, ces composés de nature terpénique analogue aux stéroïdes, se présentent essentiellement sous quatre formes α , β , γ et δ . La forme α est majoritaire et représente 95% des tocophérols présents dans l'huile d'olive.

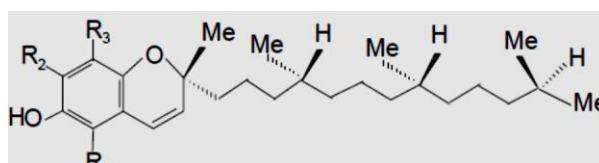


Figure 6: La structure d'un tocophérol

Ces composés se trouvent le plus souvent à l'état libre non estérifié. Le rapport tocophérols/acides gras polyinsaturés diffère d'une huile à une autre. Celui de l'huile d'olive est bien supérieur à ceux des autres huiles de graines, ce qui confère à cette huile des propriétés particulières aussi bien sur le plan nutritionnel que sur le plan de la conservation.

L'effet protecteur des tocophérols à l'oxydation est d'autant plus important que la concentration de ces composés est plus élevée. Cet effet protecteur se manifeste essentiellement dans les premières heures de la photo-oxydation. Les tocophérols sont donc rapidement décomposés pour former des quinones et des époxyquinones [24]. La teneur en tocophérols dans l'huile d'olive est variable entre 5 et 300 ppm et elle est supérieure à 100 ppm dans les huiles de bonne qualité [25, 26].

4) Les alcools terpéniques

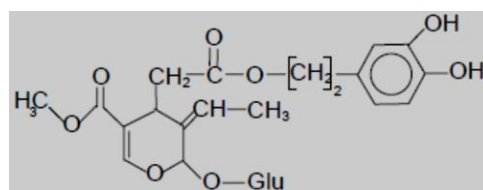
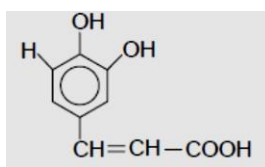
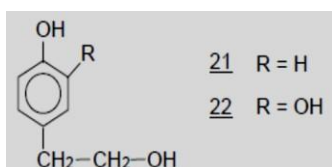
Les alcools terpéniques les plus fréquents dans l'huile d'olive et l'huile de grignon d'olive sont le cycloarthénol, le 24-Méthylène-cycloarthénol, l' α -amirine 15 et le β -amirine 16. Dans les conditions du raffinage chimique, les alcools peuvent subir des modifications, notamment l' α -amirine se transforme par oxydation en acide ursolique 17 qui conduit après réduction à un alcool triterpénique bifonctionnel

5) Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont d'une grande diversité. On rencontre des phénols acides mono-di-tri hydroxylés, des phénols neutres (esters, éthers...) mais les plus connus sont le tyrosol (4-hydroxyphényléthanol) 21, l'hydroxytyrosol (3,4dihydroxyphényléthanol) 22, l'acide caféique (acide 3,4-dihydroxycinnamique) 23 et l'oleuropéine 24 qui est le composé phénolique principal de la graine d'olive [27, 28]. Des études du pouvoir anti-oxydant de divers composés phénoliques ont montré qu'à concentrations molaires égales dans l'huile d'olive, l'hydroxytyrosol possède le pouvoir antioxydant le plus élevé [29].

Hydroxytyrosol > acide caféique > oleuropéine > tyrosol .

En plus de son pouvoir anti-oxydant assez important, l'hydroxytyrosol possède des propriétés hypotensives cicatrisantes, anti-inflammatoires et hypoglycémiantes [5,27].



6) Les cires

Ce sont des mélanges complexes d'esters d'acides gras et d'alcools gras (C18 à C30). Chez les végétaux, elles contribuent à la formation des pellicules protectrices des graines et des fruits. [2]

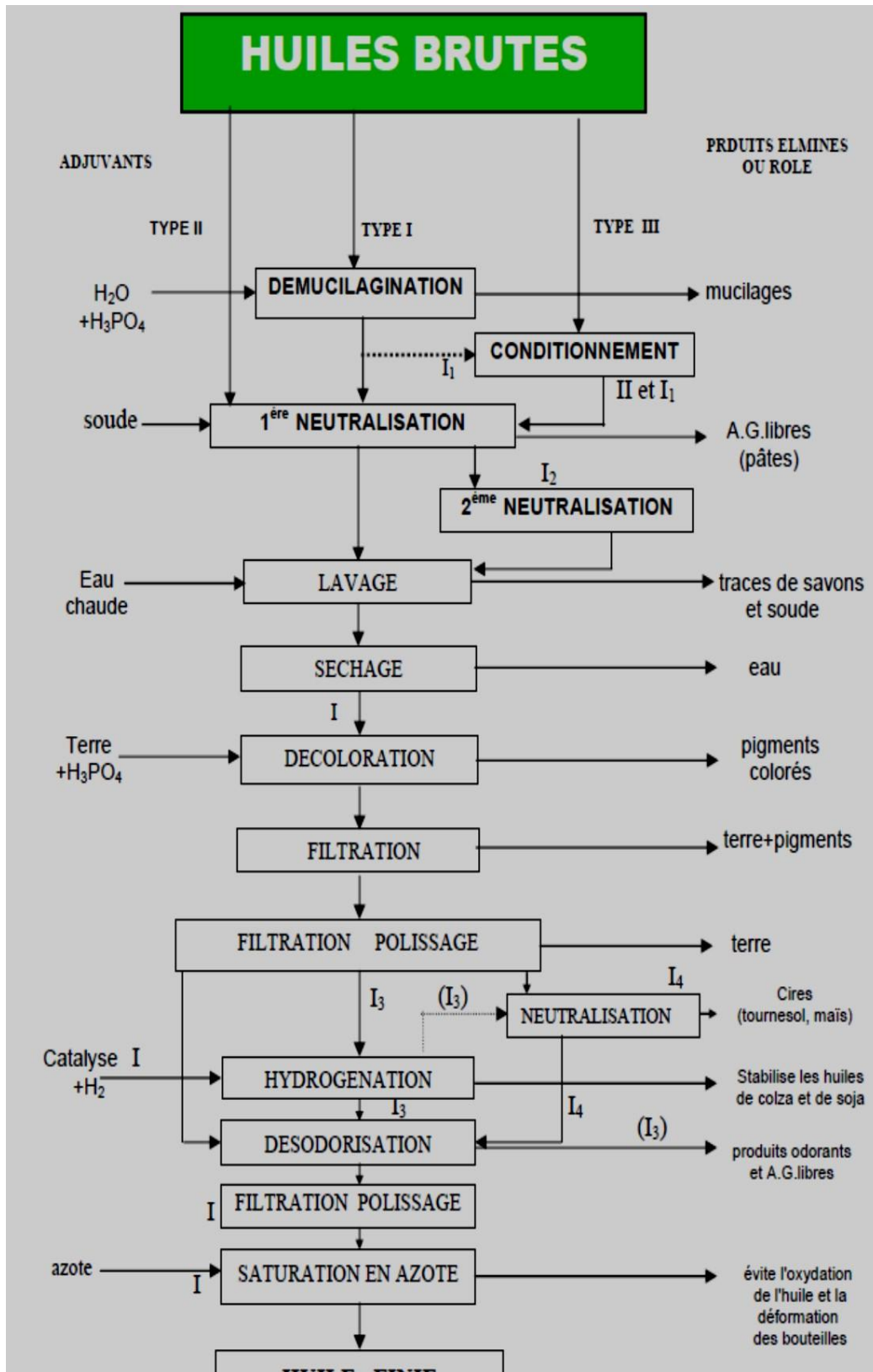


Figure 7: Les étapes dz raffinage chimique à l'échelle industrielle des huiles végétales.

II) Les huiles alimentaires

Ce sont les huiles végétales utilisées en cuisine comme huiles de cuisson ou pour des Fritures. Pour chaque huile, il existe une température critique ou (point de fumage) au-dessus de laquelle il ne faut pas la chauffer. Quand l'huile atteint la température critique, ses Composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. C'est pour cela que Certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont Déconseillées pour la cuisson. Dans la catégorie des huiles, nous trouvons principalement l'huile d'olive, de noix, d'arachide, de tournesol, de soja, de colza, des germes de ble, de maïs et des pépins de raisin. [30] a subdivisé les huiles et les graisses Alimentaires en plusieurs classes: Huiles végétales fluides : huile d'arachide, de colza, de germes de maïs, de tournesol, de soja et d'olive.

1) Huile de tournesol

Le tournesol est plante oléagineuse annuelle dont le nom scientifique est *Helianthus annuus* L. L'appellation provient de sa tendance à se tourner vers le soleil pendant la journée, alors que son nom scientifique fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée, ou capitule, en grec *Helios* signifie soleil et *Athos* signifie fleur, l'appellation anglaise et allemande est quand à elle la traduction littérale du nom scientifique avec *sunflower* et *sonnenblume*, alors que l'appellation espagnole *girasol* est la même que l'appellation française [31].

Tableau 4: Composition en acide gras de l'huile de tournesol classique.

Acides gras	Teneur totale (%)					
C16 :0	,6,8	5 – 7	6	7	4,4 – 5,7	6,4
C18 :0	4,7	4 – 6	5	4	5,6 – 7,5	5,0
C18 :1	18,6	15 – 25	20	20	7,3 -41,3	29,3
C18 :2	68,2	62 – 70	58	68	46-68,2	58,3
Autres	1,6 (C12 :0, 0.5 ; C14 :0, 0.2 ; C18 :3, 0.5 ; C20 :0, 0.4)	<3 (C18 :1≤0.4 ; C17 :0≤0.2 ; C20 :0 <1 ; C20 :1<0.5 ; C22 :0<1)	1		<1 C18 :3	1 (C20 :0,0.3 ; C22 :0, 0.7)

2) Huile de soja

L'huile de soja est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Elle est recommandée pour les assaisonnements. sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer [32].

- Composition de l'huile de soja

La principale différence de l'huile de soja par rapport aux autres huiles végétales, c'est qu'elle se situe au niveau de la forme d'insaturation et de la présence d'acide linoléique (C18:2) en quantité appréciable (tableau 4). Cet acide gras étant très sensible à l'oxydation, il conviendrait d'éviter au maximum le contact de l'huile avec l'oxygène de l'air. L'huile brute de soja est définie en termes d'humidité, impuretés, teneur en phosphatines, en acides gras libres et aussi en termes de couleur, caractéristiques d'oxydation et de traces métalliques [33]

Tableau 5: Composition en acide gras de l'huile de soja

Types d'acides gras	Pourcentage (%)
Acide palmitique (C16:0) 11,5	11.5
Acide stéarique (C18:0)	4.0
Acide oléique (C18:1)	25.0
Acide linoléique (C18:2) 51,5	51.5
Acide linolénique(C 18:3)	7.5
Acide arachidique (C20:0)	0.5

3) Huile d'olive

L'huile d'olive fait partie de la culture méditerranéenne, si l'huile d'olive est constituée pour l'essentiel d'acide gras liés au glycérol (> 95 %), c'est-à-dire de triglycérides elle contient par ailleurs, un grand nombre d'autres composants dits « mineurs » n'en – sont pas moins très importants : certains ont des effets bénéfiques sur la santé humaine, d'autres renforcent la stabilité de l'huile.

- Composition

- 99% de matières grasses réparties en
- Triglycérides.
- Acides gras
- 1% restant composé essentiellement
- Stérols, Phénols;
- Dialcools triterpéniques;
- Vitamines : A, D, E, K;
- Cires; Matières volatiles
- Métaux lourds: Fer (Fe) 3 mg/kg;
- Cuivre (Cu) 0,1 mg/kg.

4) Matière Grasses Laitière Anhydre

La matière grasse laitière anhydre et l'huile de beurre sont des produits constitués de matière grasse plus ou moins pure. Même si ce sont des produits industriels modernes, leurs racines traditionnelles sont anciennes. Le Ghee, un produit à base de matière grasse du lait avec plus de protéines et un arôme plus prononcé que la MGLA, est connue en Inde et dans les pays arabes depuis des siècles. Les produits basés de matière grasse laitière anhydre sont fabriqués dans trois qualités, spécifiées par la norme internationale.

5) La Margarine

La margarine est une émulsion du type eau dans l'huile, qui comprend deux phases essentielles :

Une phase continue : la phase grasse

Une phase dispersée : la phase aqueuse.

Elle contient aussi des additifs (lécithines, mono glycérides, sel, colorant, anti oxydants, conservateurs, vitamines) répartis en partie dans la phase grasse (solubles ou dispensables dans les corps gras) et en partie dans la phase aqueuse (solubles ou dispensables dans l'eau et/ou le lait). [34].

- Composition de la margarine

En général, toutes les margarines ont une composition globale identique :

- 80% à 82% de lipides, qu'on appelle phase grasse.
- 16% à 18% d'eau et/ou lait, qui constitue la phase aqueuse.
- 2% d'additifs, obligatoires ou facultatifs.

6) Le beurre

C'est un produit laitier, de type émulsion d'eau dans la matière grasse, obtenu par des procédés physiques, dont les constituants sont d'origine laitière. Il est obtenu à partir de crèmes pasteurisées, congelées et surgelées.

- Composition du beurre (pour 100g)

Le beurre est riche en vitamine A. Il contient également de la vitamine D et de la vitamine E. Avec plus de 755 kcal pour 100 g, le beurre est très énergétique. Il contient 63% d'acides gras saturés, 26% d'acides gras mono-insaturés et 3,7 % d'acides gras polyinsaturés.

7) Huile de coprah

L'huile de coprah est aussi appelée « huile de noix de coco », cette huile obtenue à partir de la chair de la noix de coco est solide à température ambiante. Des noix de coco, on extrait l'huile de Coprah riche en un corps gras : le triester du glycérol et de l'acide laurique, particulièrement utilisé en cosmétique, est un composant utilisé dans de nombreux produits bio. L'huile de coprah est réputée pour son taux élevé de chaînes courtes C8, C10, C12, ...

III) Altération des lipides

Tous les corps gras subissent au cours de leur conservation ou de leur utilisation des altérations oxydatives. Les principaux composés oxydables sont les acides insaturés, à l'état libre ou estérifiés en triglycérides. D'autres composés de nature lipidique sont par ailleurs oxydables : vitamines liposolubles, stérols....le phénomène d'oxydation des acides gras

conduit à une dégradation organoleptique ,avec apparition d'un flaveur caractéristique « rance »qui modifier la qualité marchande du produit.

IV) Oxydation des lipides

Le rancissement oxydatif des acides gras est un phénomène chimique, spontané, évolutif, irréversible et altératif. Il peut entraîner deux conséquences majeures :

- La dégradation des qualités nutritionnelles, sensorielles et physiques des aliments.
- Le développement de plusieurs pathologies, telles que des désordres intestinaux chroniques, l'artériosclérose, l'athérogenèse, les maladies neurodégénératives et divers types de cancer, si les produits issus de l'oxydation sont consommés pendant longtemps ([36, 37,38]

L'oxydation se caractérise par l'attaque des acides gras insaturés portés par les molécules lipidiques (Figure I.1), par l'oxygène atmosphérique. Cette réaction implique :

- Un substrat : les acides gras insaturés avec des hydrogènes en positions allylique et bisallylique (Figure I.1), se trouvant généralement estérifiés au sein des triglycérides et des phospholipides qui sont les principales classes de lipides alimentaires.
- Un réactif : l'oxygène atmosphérique.

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'oxydation des lipides [39] Ils peuvent être classés en :

- Facteurs intrinsèques : composition en acides gras des lipides, présence d'espèces pro-oxydantes (ions métalliques, enzymes) ou d'antioxydants naturels (tocophérols).
- Facteurs extrinsèques : température, lumière, pression partielle en oxygène, présence de pro-oxydants exogènes.

L'oxydation des lipides, ou rancissement oxydatif des acides gras, est classiquement décomposée en trois étapes principales, initiation, propagation et terminaison, généralement décrites comme étant successives. L'oxydation lipidique peut être, selon le milieu et les initiateurs mis en jeu, le résultat de plusieurs voies réactionnelles :

- L'auto-oxydation, initiée par la température, les ions métalliques, ou les radicaux libres correspondants à des lipides déjà oxydés.
- La photo-oxydation, initiée par la lumière UV en présence de photosensibilisateurs.
- L'oxydation enzymatique, catalysée par la lipoxygénase et la cyclooxygénase. Dans ce qui suit, nous allons décrire les différentes voies d'oxydation, en insistant sur l'auto-oxydation.

1) La photo-oxydation

Est une voie de peroxydation lipidique initiée par des substances photo-sensibilisatrices. La photo-oxydation correspond à la dégradation oxydative des lipides en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs [40].

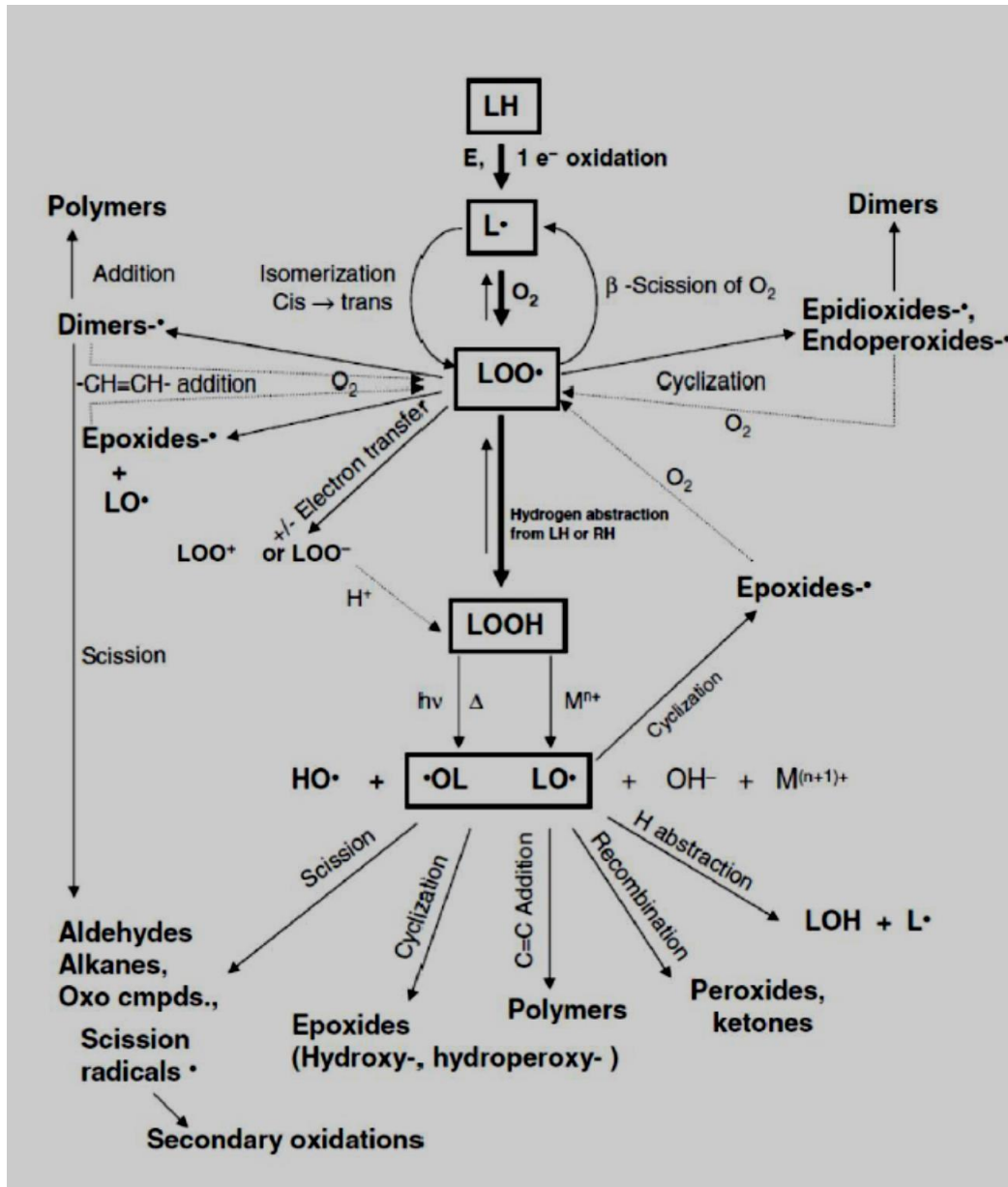
2) Oxydation enzymatique

L'oxydation des lipides se produit par voie enzymatique principalement par l'action de la lipoxygénase [41][17] la cyclooxygénase, la peroxydase et la polyphénol-oxydase. Cette oxydation se produit soit dans les tissus végétaux et animaux soit au niveau de la trituration des graines et des fruits (malaxage), soit dans l'huile .

V) Mécanisme

de

l'oxydation



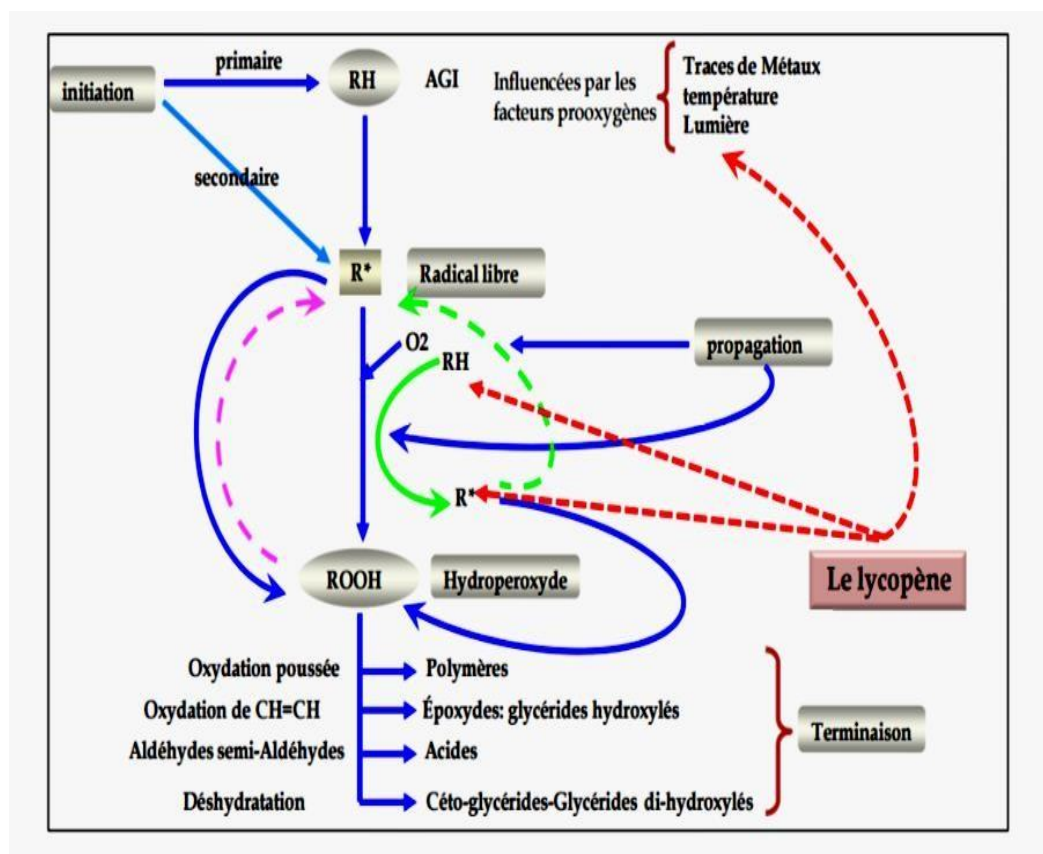


Figure 9: Mécanisme des réactions d'oxydation modifié par Zidani (2005).

L'oxydation met en jeu un ensemble de réactions simultanées et génère des composés multiples, plus ou moins stables. Si l'oxydation est classiquement décrite par les trois étapes successives, initiation, propagation et terminaison, le phasage de ces étapes est probablement plus complexe, car les composés secondaires d'oxydation, pourraient en réalité apparaître dès les premières étapes de l'oxydation des lipides, simultanément avec les composés primaires d'oxydation (Figure 4) [42].

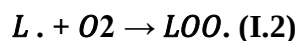
1) Initiation

L'initiation ou l'amorçage de l'oxydation correspond à la formation de radicaux lipidiques libres par rupture homolytique d'un atome d'hydrogène adjacent à une double liaison allylique ou bisallylique. L'initiation peut s'effectuer par action directe sur l'acide gras insaturé. Dans ce cas, le lipide LH perd un atome d'hydrogène pour former un radical libre. Cette réaction se fait en présence d'un initiateur de l'oxydation.

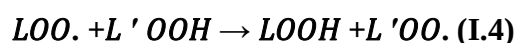
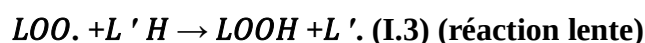


2) La Propagation

Le radical alkyle formé pendant l'amorçage primaire fixe très rapidement l'oxygène moléculaire à l'état normal (triplet) et forme un radical libre peroxyé instable [43]. En effet, l'oxygène triplet ne se fixe pas directement sur un composé lipidique natif, mais sur un composé radicalaire [44].



Le radical peroxy $LOO \cdot$ peut arracher un hydrogène d'un acide gras insaturé $L' H$ et générer un hydroperoxyde $LOOH$ et un nouveau radical alkyle $L' \cdot$. Le nouveau radical $L' \cdot$ réagit avec l'oxygène et la séquence de réactions déjà décrite se reproduit.



Dans le cas des AGPI, la réaction est accompagnée d'un réarrangement électronique des doubles liaisons qui passent de la position non conjuguée à la position conjuguée ce qui produit les hydroperoxydes isomères contenant des liaisons diéniques et triéniques conjuguées

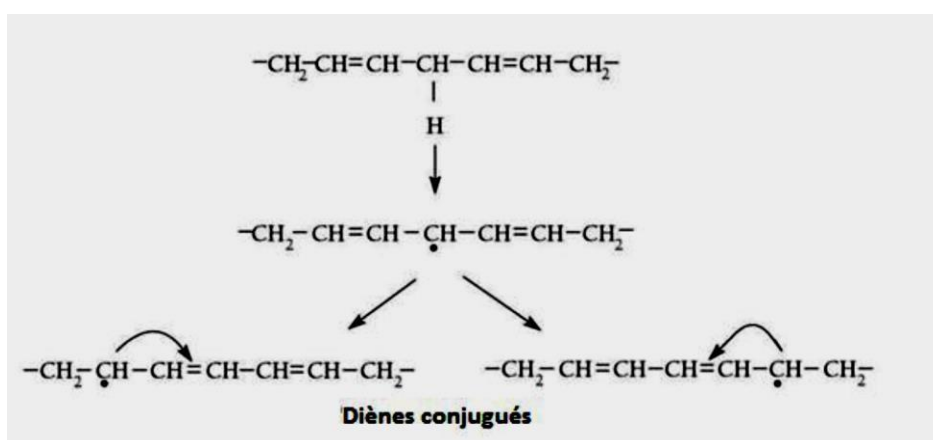
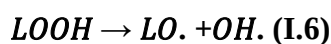
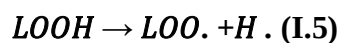
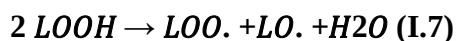


Figure 10: Formation des diènes conjugués

Etant instables, les hydroperoxydes peuvent subir diverses réactions dont une décomposition par scission homolytique de la liaison O-O, conduisant à deux nouveaux radicaux libres : les radicaux peroxy $LOO \cdot$ et les radicaux alkoxy $LO \cdot$. [44, 45].

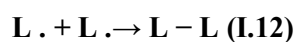
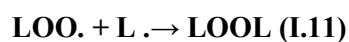




Le radical $\text{LO} \cdot$ peut aussi conduire à la formation d'un composé cyclique lorsqu'un atome d'hydrogène n'est pas immédiatement disponible, ce qui entraîne la formation d'une molécule possédant une fonction époxyde et un radical époxy-allylique.

Le terme « terminaison » se réfère à un radical spécifique et non pas à la réaction globale [42] car d'un point de vue pratique, la réaction d'oxydation lipidique ne s'arrête que lorsqu'il n'y a plus de doubles liaisons disponibles. La phase de terminaison correspond aux derniers stades de l'oxydation pendant lesquels les espèces radicalaires se recombinent pour former des produits non radicalaires, ce qui met fin aux cycles réactionnels.

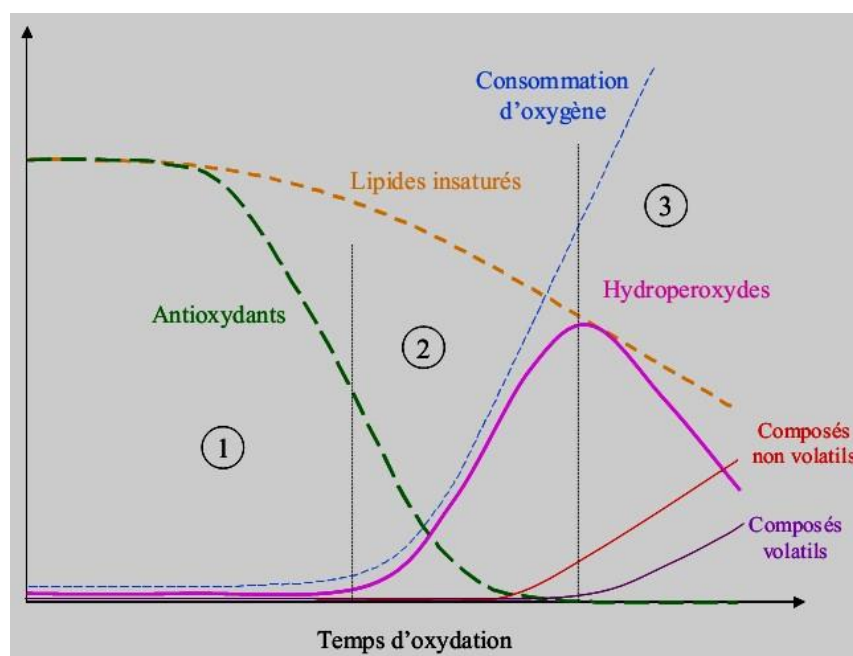
3) La Terminaison



Cette phase implique la formation de composés de plus haut poids moléculaire.,

IV) Aspect cinétique de l'oxydation des lipides

L'évolution cinétique de l'oxydation des lipides avec l'apparition/disparition des différents produits peut être décrite par plusieurs étapes.



1) La phase de latence ou d'initiation pendant laquelle il y a une disparition progressive des antioxydants, la formation de radicaux libres en quantités faibles par réaction des acides gras insaturés et de l'oxygène. La durée de la phase d'initiation dépend de nombreux facteurs

2) La formation de produits primaires d'oxydation tels que les hydroperoxydes.

3) La formation de produits secondaires par suite de la décomposition des hydroperoxydes, parmi lesquels les composés volatils d'oxydation, qui sont responsables de la dégradation de l'odeur des aliments oxydés ou des acides qui participent au développement du goût de rance.

4) Méthodes de suivi des produits d'oxydation

Il existe de nombreuses méthodes analytiques, chimiques et physiques, qui visent à mesurer l'oxydation lipidique. Les hydroperoxydes LOOH, qui sont des composés sans goût ni odeur, produits pendant l'étape de propagation de l'oxydation, sont les premiers produits suffisamment stables qui peuvent être suivis par les méthodes chimiques de mesure de l'oxydation.

Dans les étapes ultérieures de l'oxydation, les concentrations des composés primaires diminuent car leurs taux de formation deviennent plus lents que leurs taux de décomposition, pour faire apparaître les produits secondaires d'oxydation. Étant donné que ces réactions peuvent générer des centaines de composés volatils et non volatils qui sont impossibles à mesurer simultanément, il est essentiel de disposer de plusieurs méthodes de caractérisation pour décrire qualitativement ou quantitativement l'oxydation. Les méthodes classiques du suivi des produits de l'oxydation sont chimiques ou physiques, mais il existe aussi les méthodes enzymatiques [46] et thermiques [47].

Les réactions physico-chimiques dans le bain d'huile sont nombreuses, rapides à hautes températures, induites par la vaporisation de l'eau du produit et l'oxygénation du bain. Elles dépendent ainsi de la température du bain d'huile, de l'oxygène dissous, du Temps, des cycles d'utilisation des huiles et des interactions entre l'huile et les constituants de la matrice alimentaire (eau, etc....). Ces facteurs contribuent de façon importante aux Changements des propriétés physiques et chimiques des huiles au cours de la friture.

V) Altération thermiques

Le chauffage des lipides à des températures supérieures à 100 voire 150 °C, la conduit à la forme.

Tableau 6 : principales altération subies par le corps gras au cours de leur chauffage.

Altération	Cause	Produit résultat
Hydrolytique	Humidité	Acides gras libres Di glycérides Mono glycérides Glycérol
oxydative	Air (oxygène)	Produit volatils : hydrocarbures ,cétones Aldéhydes, alcools, acide gras Produit non volatils : oxymonomères,oxypolymère
thermique	Température	Polymère Monomère cyclique

XI) Facteurs influençant l'oxydation des corps gras

L'altération des huiles et des graisses est un phénomène complexe dépendant du type de corps gras, de leur passé, des traitements technologiques subis mais aussi des conditions de conservation (présence d'air, lumière, catalyseurs, antioxydants, etc.) et de mise en oeuvre (fusion, cuisson, friture).

X) Mécanisme réactionnelle de l'oxydation des lipides

L'oxydation concerne les matières grasses insaturées et comporte trois étapes qui sont l'initiation, la propagation et la terminaison. Au cours de l'initiation, il y a formation de radicaux libres puis de radicaux hydroperoxydes en position α d'une double liaison. La chaleur, la présence de trace de sels de métaux de transition et la lumière ultra violette sont des agents d'initiation. Cette première étape, appelée également période d'induction, correspond à une période d'absorption lente de l'oxygène atmosphérique. La deuxième étape est la propagation, au cours de laquelle on assiste à une formation plus accélérée d'hydroperoxydes, qui se traduit par une forte consommation d'oxygène. La dernière étape consiste en la combinaison des radicaux formés au cours des deux premières étapes en composés non radicalaires. Le mécanisme réactionnel de l'oxydation des lipides comprend trois phases [21].

IX) Catalyseurs de l'oxydation

La réaction d'oxydation peut être accélérée par divers facteurs :

- La lumière UV
- La présence d'oxygène
- Le degré d'insaturation : plus l'insaturation globale est importante, plus la transformation notée est nombreuse.

- La présence de radicaux libres : les acides gras s'oxydent plus vite quand ils sont sous forme libre qu'estérifiée au glycérol.
- Les traces métalliques ; le fer et surtout le cuivre accélèrent particulièrement le phénomène d'oxydation.

X) Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides

1) Mesure de l'oxygène absorbé

Cette méthode permet de suivre simultanément le cours de l'oxydation et de mesurer l'indice d'oxydation de l'huile traitée. L'oxygène absorbé est mesuré par des méthodes volumétriques ou électrochimiques.

2) Test de stabilité de Swift

Il est surtout appliqué pour la graisse animale. Dans sa version initiale, ce test consiste à oxyder par l'air, la matière grasse maintenue à 98 °C. La mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde en fonction du temps. Cette façon de faire est assez complexe et peu reproductible. La modification faite à ce test consiste à décolorer un indicateur de PH (rouge de crésol) par les produits volatils acides formés lors de l'oxydation [24]. Le temps (heures) nécessaires à la décoloration de l'indicateur coloré, encore appelé « temps de Swift » mesure de résistance de la matière grasse à l'oxydation [25.] Le test de Swift est normalisé L'A.O.C.S, le montage utilisé est illustré par la photo (figure) on chauffe la matière grasse dans un bain – marie jusqu'à la fusion et la rendre homogène par agitation énergique ; dans un ballon en verre placé sur la plaque thermostat, et relié à un autre tube contenant la solution indicatrice (rouge de crésol) à l'aide d'un tube en caoutchouc et on fait passer l'oxygène à la vitesse de 700ml, on détermine à la fois le temps au bout duquel les produits volatils formés au cours de l'oxydation et entraînés par le courant d'oxygène dans la solution d'indicateur, provoque l'abaissement du PH de cette solution qui vire du carmin au jaune, et on suit l'indice de peroxyde au cours de ce temps. Les résultats sont exprimés par la durée en heure entre le début de l'essai et observation du virage.



Figure 8 : dispositif de test du Swift

- 1- Pompe à air
- 2 - Filtration de L'air
- 3 - Thermocouple
- 4 - Ballon tricol
- 5 -Système de chauffage
- 6 - La solution indicatrice avant et après le virage.

3) Test de Rancimat

Utilisation de l'appareil « Rancimat ». C'est une version automatique du test de Swift, qui permet de déterminer le temps de résistance d'un échantillon à l'oxydation par une mesure

conductimétrique. Un flux d'air fixé à 20 L/h traverse un échantillon chauffé à 105 °C. Les composés volatils générés par l'oxydation sont recueillis dans un récipient contenant de l'eau distillée. L'augmentation de la conductivité de l'eau est mesurée et représente la résistance de l'échantillon à l'oxydation .

XIII) Les antioxydants

Un anti oxydant est une substance qui, ajoutée à faible dose à un produit naturellement oxydable à l'air, est capable de ralentir le phénomène d'oxydation en augmentant le temps au bout duquel il ya altération décelable du produit .celui ci agit soit en bloquant la formation de radicaux libres (BHT, BHA, galettes ,tocophérol),on parle alors d'anti oxydant de rupture de chaine :

- Soit rn fixant directement désoxygène (acide ascorbique)
- Soit en chélates les métaux catalyseur d'oxydation (acide citrique, lécithine).

D'autres substances dites synergistes sont capable de générer un anti oxydant vrai de type phénolique, sous forme active.

XIV) Revue littérature sur la toxicité des produits d'oxydation des lipides

La problématique des graisses oxydées dans l'alimentation a déjà été partiellement abordée dans un précédent document du Conseil Supérieur de la Santé (CSH 7945 : Recommandations et allégations concernant les acides gras oméga-3, version 2004, pp. 78-80). Les acides gras oxydés (liés au développement de l'athérosclérose) tout comme les oxystérols y sont traités. Le texte ci-dessous apporte quelques compléments d'information par rapport à ce document. Influence des lipides oxydés sur la santé

1) Affections associées

D'un point de vue général, les dommages cellulaires créés par ces molécules Oxydantes sont à l'origine ou participent à des maladies et des symptômes particuliers pour l'organisme. Ces maladies peuvent être purement une conséquence génétique des RLO, Mais peuvent aussi dépendre de l'environnement (intoxication, HIV,...) ou bien peuvent Dépendre d'une association de ces deux facteurs (diabète, asthme,...).

2) Les radicaux libres et le stress oxydatif engendré peuvent donc être

la cause primaire d'une maladie (sclérose latérale amyotrophique, cancer, cataracte) soit par L'apparition de molécules anormales soit en surexprimant certains gènes, favoriser le

déclenchement d'une maladie poly factorielle (diabète, Alzheimer, maladies Vasculaires, maladie de Crohn,...). Nous allons citer ici quelques-unes de ces conséquences :

3) Cancer

On peut, après les constatations précédentes et selon différents auteurs, suspecter les radicaux libres d'intervenir dans des processus tels que les cancers. En effet les Dégâts créés sur l'ADN peuvent être à l'origine du développement de certains cancers, en Amplifiant les signaux de prolifération et en inhibant les anti oncogènes. Certains organes seraient particulièrement sensibles, notamment le sein et le foie (Cf.Localisation de la voie des pentoses).

4) Athérosclérose et maladie cardiovasculaire

La peroxydation des lipides par ces composés instables (notamment les produits issus de l'oxydation du cholestérol : malonaldehyde) peut contribuer sensiblement à la pathologie De l'athérosclérose..

5) Diabète

L'augmentation des radicaux libres dans l'organisme provoque pour la même raison (Peroxydation des lipides) et par accumulation du malondialdehyde, une augmentation de la Glycosylation des protéines, qui est une complication majeure de l'hyperglycémie présente Avec le diabète Ils interviennent comme un facteur non négligeable en causant une Augmentation de la résistance à l'insuline chez les individus on peut signaler ici que l'obésité est un facteur prédisposant au diabète et que l'obésité crée un stress oxydatif supplémentaire.

6) Dégénérescence nerveuse

En cas de troubles neuraux dégénératifs, les radicaux libres sont en plus grande quantité et sont susceptibles de provoquer la mort des neurones. Ils sont fortement étudiés dans le mécanisme de la maladie d'Alzheimer et de Parkinson chez l'homme. Les Publications concernant la maladie de Parkinson montrent que la glutathion peroxydase et les Autres mécanismes de défenses sont réduits, la concentration en fer augmentée et la Peroxydation lipidique augmentée.

Objectifs de l'étude

Si l'étude bibliographique a mis en évidence la complexité des réactions d'oxydation des lipides, elle a aussi fait apparaître l'importance de quantifier et de maîtriser la formation des produits primaires d'oxydation tels que les hydroperoxydes. En effet, suivre ces produits ou mieux en retarder leur apparition permet de connaître, voire d'allonger la durée de vie des huiles. La détermination de la teneur en hydroperoxy-acides gras d'une huile passe classiquement par l'indice de peroxydes (IP). Cette méthode dont la mise en œuvre est longue et fastidieuse, donne des résultats discontinus et requiert l'utilisation de solvants organiques potentiellement toxiques. L'un des objectifs de ce travail de thèse est de mettre au point une méthode de dosage de ces produits primaires d'oxydation, rapide, sensible, sans solvant, permettant un suivi de l'oxydation en continu. Nous avons utilisé la microcalorimétrie différentielle, technique expérimentale innovante basée sur la mesure de l'enthalpie de l'oxydation lipidique, puisque les réactions d'oxydation sont exothermiques. Nous cherchons à corrélér la mesure de l'enthalpie à une technique classique, la mesure des diènes conjugués par spectrophotométrie à 233 nm dans les huiles en phase continue. Cette approche expérimentale est ensuite appliquée aux émulsions inverses avec l'objectif de suivre l'oxydation des lipides in situ, sans extraction de la phase lipidique.

De plus, nous avons constaté que très peu d'études s'intéressent à l'oxydation des lipides en milieu dispersé. Par ailleurs, certains résultats peuvent paraître contradictoires. Or, les émulsions inverses eau-dans-huile constituent la base de produits alimentaires tels que les margarines. L'un des objectifs de thèse est donc de déterminer si l'oxydation des lipides en phase continue suit la même cinétique d'oxydation que les lipides émulsionnés. Pour avoir une vision exhaustive, nous avons choisi de travailler avec 4 huiles vierges (olive, colza, cameline et lin) de composition variée en ALA (entre 0,7% pour l'huile d'olive et 57,3% pour l'huile de lin), ainsi qu'une huile de colza vierge et une huile raffinée.

Tout comme pour les émulsions directes, les émulsions inverses sont des milieux complexes caractérisées par la présence d'une phase lipidique, d'une phase aqueuse et d'une interface qui constitue une zone de contact entre les deux phases non miscibles. Les différentes phases ainsi que l'interface peuvent intégrer des composés pro-oxydants ou antioxydants. Le dernier objectif de cette thèse est donc de mieux comprendre l'influence des paramètres de

formulation des émulsions inverses sur l'oxydation des lipides. Nous proposons d'atteindre cet objectif à travers deux volets :

□ L'étude de l'oxydation des lipides en émulsion inverse, à 60 °C, en absence de molécules pro-oxydantes ; □ L'étude de l'oxydation des lipides en émulsion inverse, à 25 °C, en présence de diverses espèces pro-oxydantes hydrosolubles à base de fer ou de cuivre.

A travers les différentes études, nous aborderons l'influence de la nature de la phase huileuse, de la concentration en sulfate de fer, de la nature des sels de fer, de la nature et la concentration de la molécule ou électrolyte support dans la phase aqueuse, et de la nature de l'interface eau-huile en variant la concentration des émulsifiants. Afin de pouvoir interpréter les résultats, une attention particulière est portée à l'impact du phénomène d'agitation au moment de la préparation des émulsions et à la stabilité physique des émulsions au cours de la période d'étude.

L'objectif final de ce travail de thèse est de donner des clés de formulation aux industriels de l'agroalimentaire utilisant des huiles en phase dispersée inverse et souhaitant prévenir ou retarder les phénomènes d'oxydation, inhérents au procédé de fabrication ou de stockage. Ces études s'intègrent, plus largement, dans le développement des aliments fonctionnels riches en AGPI n-3 répondant aux critères nutritionnels et sensoriels ciblés.

I) Réactifs

1) Huiles

Les huiles végétales suivantes ont été utilisées ont été fourni par Cogral Alger, le reste à été acheté dans le commerce :

- Huile de soja brute (cogral Alger,).
- Huile de soja raffinée (cogral Alger)
- Huile de Tournesol Cevital (100% Béjaia).
- Huile d'olive vierge (venant de la région de Beni Amrane – Boumerdes)
- Beurre Betouche (plaquette de 500g Rouïba - Alger)
- Margartine La Belle (plaquette de 500g)

2) Autres réactifs

- Rouge de Crésol : indicateur coloré fourni par Analar Normapur .
- Solution de boron trifluoride-méthanol (BF_3) dans le méthanol à 14% (poids/v) (Sigma Aldrich, Steinheim, Allemagne).
- Acide acétique glacial (CH_3COOH) (pureté = 99%).
- Iodure de Potassium (KI) fourni par Analar Normapur .
- Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en solution de normalité 0,1N.
- Hexane de qualité analytique (pureté $\geq 96\%$), Sharlau (Barcelone, Espagne).
- p-Anisidine ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) (pureté $\geq 99\%$), fournie par Sigma Aldrich .
- Hydroxyde de potassium (KOH) de pureté $\geq 85\%$, sa masse molaire est de 56,11 g.mol⁻¹ ,
- Ethanol de pureté 96%, fourni par Xilab (Bruges, France). • Oxyde diéthylique, fourni par Sharlau (Barcelone, Espagne).
- Phénolphtaléine .

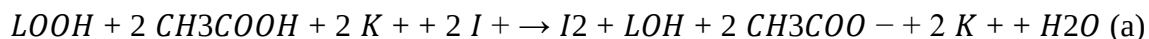
II) Caractérisation physicochimique des huile.

1) Détermination de l'indice de peroxyde

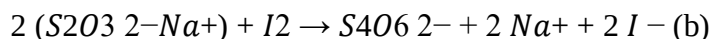
A) Principe

Les hydroperoxydes (LOOH) sont les produits primaires de l'oxydation lipidique. L'indice de peroxyde (IP) est défini comme étant le nombre de microgrammes d'oxygène actif des peroxydes contenus dans un kilogramme de corps gras. Il est déterminé selon la norme française NF EN ISO 3960.

La réaction suivante a lieu entre les hydroperoxydes et les ions iodure I⁻ :



L'iodure libéré est titré par le thiosulfate de sodium, selon la réaction suivante :



La quantité formée de di-iodure est proportionnelle à celle des hydroperoxydes initialement présents (Shahidi et Wanasundara, 2002).

B) Mode opératoire

La méthode consiste à dissoudre 2 g d'huile dans 10 mL de chloroforme et 15 mL d'acide acétique, auquel on ajoute une solution aqueuse saturée récemment préparée d'iodure de potassium. Le mélange est agité et posé à l'abri de lumière pendant 5 min. La réaction est arrêtée par ajout de 75 mL d'eau distillée et une pincée d'Iotect (indicateur coloré). La titration de l'iodure libéré se fait par une solution titrée de thiosulfate de sodium 0,01N. Un essai à blanc est réalisé en parallèle pour vérifier l'absence d'oxygène dans les réactifs. L'indice de peroxyde, exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme d'huile, est calculé par la formule suivante :

$$Ip = (V_1 - V_0) \times T \times m \times 1000 \text{ (II.3)}$$

Avec :

V₁ : volume en mL de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai ;

V : volume en mL de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;

T : normalité exacte de la solution titrée de thiosulfate de sodium et m masse en g de la prise d'essai.

2) Détermination de l'indice d'acide

A) Principe

L'indice d'acide (IA) correspond à la teneur en acides gras libres contenus dans l'huile. Cette caractéristique rend compte de l'état de dégradation (hydrolyse et oxydation) d'une huile. L'indice d'acide est la quantité d'hydroxyde de potassium en milligramme nécessaire pour neutraliser l'acidité contenue dans 1 gramme de corps gras. La détermination de cet indice est réalisée suivant la norme NF EN ISO 660. Cet indice d'acide peut être exprimé aussi en acidité oléique.

B) Mode opératoire

Une masse d'huile (0,5 g) est dissoute dans un mélange en parties égales d'oxyde diéthylique et d'alcool éthylique (20 mL du mélange solvant éthanol/oxyde diéthylique). Les acides gras libres présents sont dosés par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0,01 N en présence de la phénolphthaléine (solution de 10 g.L⁻¹ dans l'éthanol à 95%).

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

$$IA = N_{KOH} \times V_{KOH} \times M_{KOH} m_{huile}$$

Avec M_{KOH} masse molaire de l'hydroxyde de potassium en g.mol^{-1} ;

V_{KOH} volume en mL de la solution titrée d'hydroxyde de potassium ;

N_{KOH} normalité exacte de la solution titrée d'hydroxyde de potassium et m_{huile} masse en g de la prise d'essai.

3) Indice d'acide La couleur lovibond

La méthode de détermination de la couleur la plus couramment utilisée est la couleur lovibond. La partie essentielle du colorimètre lovibond est constituée par trois séries de verre : jaune, rouge, et bleu réalisés selon les principes suivants :

Chaque série de verre est additive. exemple : l'absorbance du verre n10 est égale à l'absorbance de verre 5.3 et superposés. La superposition des trois verres de même numéros dans trois séries donne une teinte grise neutre.



Figure 13: lovibond

II) Le test de stabilité de Swift

On chauffe notre échantillon dans un bain –marie jusque à fusion et la rende homogène par agitation énergétique, dans un ballon en verre on pèse 1000 ml, ajoute 1 ml , mesure à la pipette , la solution d'indicateur 10ml d'eau distillée.



Figure 14 : dispositif de test du Swift

Le tube contenant la magarine est placé sur la plaque thermostatée ,et relié à un autre tube contenant la solution indicatrice (rouge de crésol) à l'aide d'un tube en caoutchouc et on fait passer l'oxygène à la vitesse de 11 litre a l'heure soit environ 50 à 60 bulles à la minute. On détermine à la fois le temps, durant lequel, les produit volatiles formés au cours de l'oxydation sont entraînés par le courant d'oxygène dans la solution d'indicateur, provoquent l'abaissement du ph de cette solution qui vire du carmin au jaune, et on suivi l'indice de peroxyde au cours de ce temps. Les résultats sont exprime par la durée en heure entre le début de l'essai et l'observation du virage.

I) Caractéristiques physico-chimiques des huiles

Les résultats obtenus lors de détermination des caractéristiques physico-chimiques des huiles alimentaires sont représentés dans les éthogrammes suivants :

1) Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde sert à caractériser une huile végétale, une graisse animale ou une résine, au même titre que l'indice de saponification, de l'indice d'iode (d'insaturation) et de l'indice d'acide (acides gras libres).

Cet indice s'intéresse au nombre d'oxygène actif dans les chaînes organiques d'un corps gras (lipides, acides gras libres, mono-, di- et triglycérides) ou d'une résine. Cet oxygène actif peut être sous forme d'époxyde ou sous forme d'hydro peroxyde.

Cet indice permet d'évaluer le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse (rancissement). Plus celui-ci est élevé, plus la matière grasse est oxydée. Cependant, cet indice n'est qu'un indicateur de début d'oxydation : celui-ci augmente pour atteindre un pic puis diminue avec l'état d'oxydation avancée. Les peroxydes forment alors des composés aldéhydiques volatils (exemple : éthane dial (glyoxal)) et non volatils (aldéhydes à longue chaîne carbonée). les résultats obtenus (figure ; annexe) montrent que chaque huile à une indice de peroxyde spécifique après oxydation des huiles (soja, l'huile d'olive, tournesol, coprah...) ou les graisses (MGLA ,beurre , margarine)

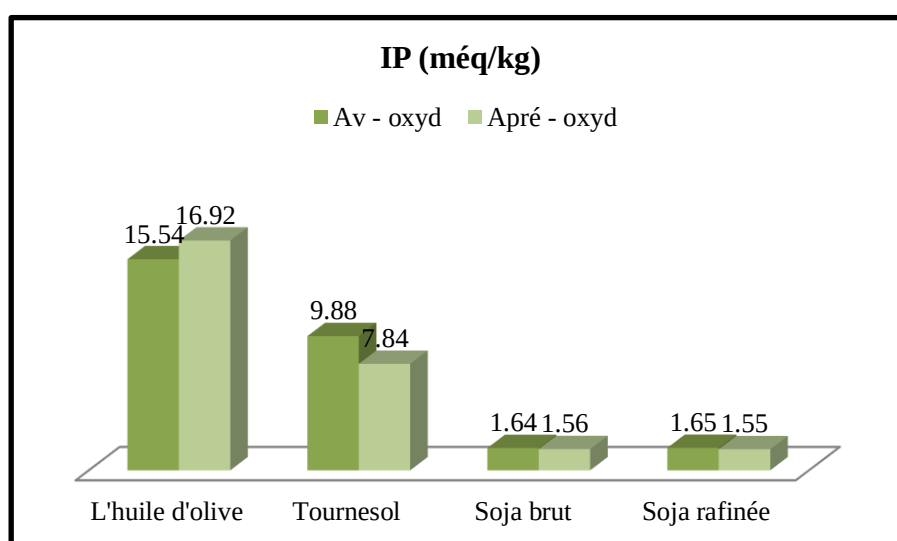


Figure 15: Evolution d'indice de peroxyde des huiles avant après oxydation.

D'après les résultats obtenus une valeur d'indices de peroxyde pour huile d'olive 15,54 (méq / kg) avant oxydation et 16,92(méq / kg) après oxydation qui appartient à la valeur le plus élevée, et des valeur moyenne d'indice de peroxyde de 9,88 (méq / kg) avant oxydation et de 7.84(méq / kg) après oxydation qui appartienne au tournesol ,une valeur minimale de 1,64à 1.56(méq / kg) pour soja brut. Pour le soja raffinée avant oxydation 1.65 (méq /kg) après oxydation 1.55 (méq/kg).

Pour les matières gras le beur d'une valeur 3,28 (méq/ kg) avant oxydation et après oxydation une diminution jusque à 2,79 (méq /kg) .

MGLA de 8.65 (méq/kg)avant oxydation à 9.39 (méq / kg) après oxydation .

La margarine de 9.41 (méq / kg) avant oxydation à 13.15 (méq /kg).

Pour l'huile de coprah on a avant oxydation 1.1 (méq /kg) par contre après oxydation on vus une augmentation jusque à 2.8 (méq /kg).

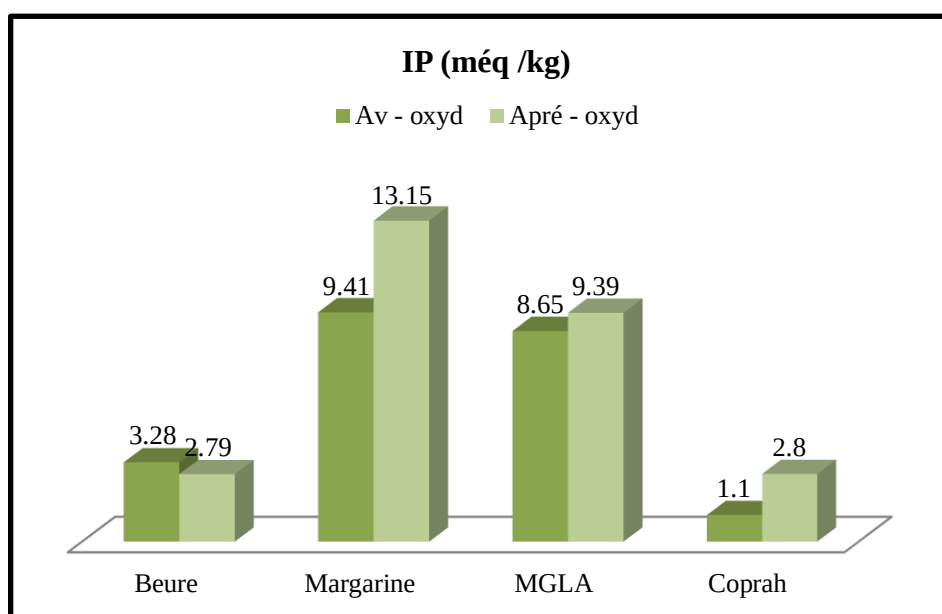


Figure 16 : Evolution de l'indice de peroxyde pour les matières grasses avant et après oxydation

Au cours du chauffage des huiles, il y a une oxydation poussée de l'huile en contact avec l'air (O_2). Cette oxydation a pour conséquence, la formation des peroxydes. Ceci justifie l'augmentation de l'indice de peroxyde au niveau des huiles de friture. De plus, cette peroxydation détruit les acides gras de l'huile et conduit à l'obtention de composés très toxiques [48, 49]

Les mauvaises conditions de chauffage peuvent provoquer la polymérisation et la cyclisation soit par l'intervention de l'oxygène, soit par l'intermédiaire de la formation de peroxydes. Il faut donc tenir compte, non seulement de l'oxydation pendant le chauffage mais aussi de la teneur initiale en peroxyde de l'huile de friture (Custot, 1960).

2) Indice d'acide

L'indice d'acide (I_A) d'un lipide est la masse d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en milligrammes, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de corps gras. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps : l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration.

Au cours de notre expérimentation, nous avons 16 valeurs de l'indice d'acide, ces résultats ont été illustrés sur la figure précédente :

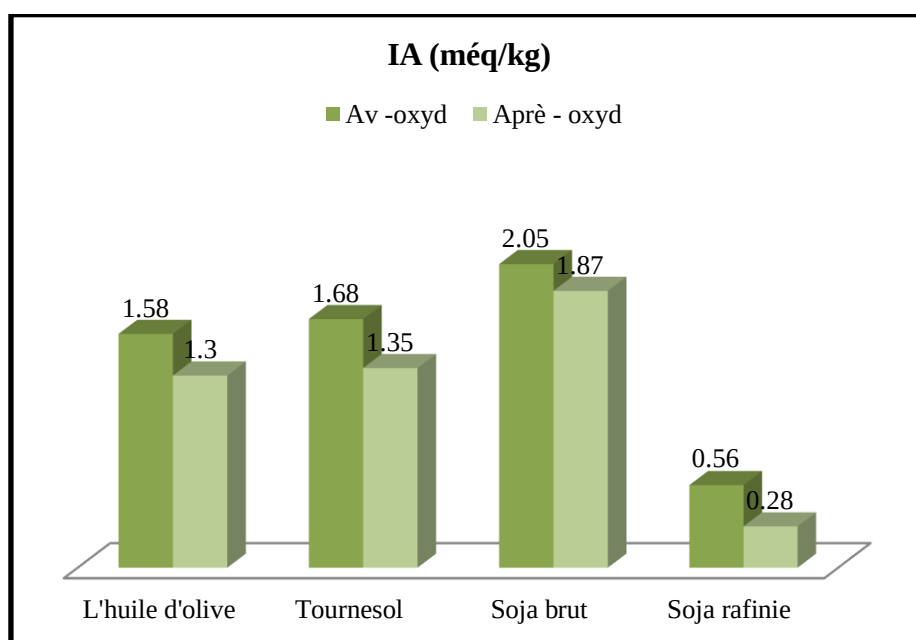


Figure17: Evolution d'indice d'acide pour les huiles avant après oxydation

D'après les résultats obtenus on obtient d'indice d'acide on voit que

Pour l'huile de soja brut : avant oxydation et 1,87 (méq / kg) après oxydation par contre avant oxydation on 2.05(méq /kg). Pour le tournesol Avant oxydation 1.68 (méq /kg) , et après oxydation provoque une dégradation 1.35 (méq /kg). Pour l'huile d'olive : l'indice d'acide avant oxydation et 1.58 (méq /kg) , après l'oxydation on trouve 1.3 (méq /kg) .

En fin pour huile de soja raffinée sont indice d'acide avant oxydation 0.56 (méc /kg) Et après oxydation en vois une diminution rapide jusque 0.28 (méc / kg) .

-Pour les matières grasses

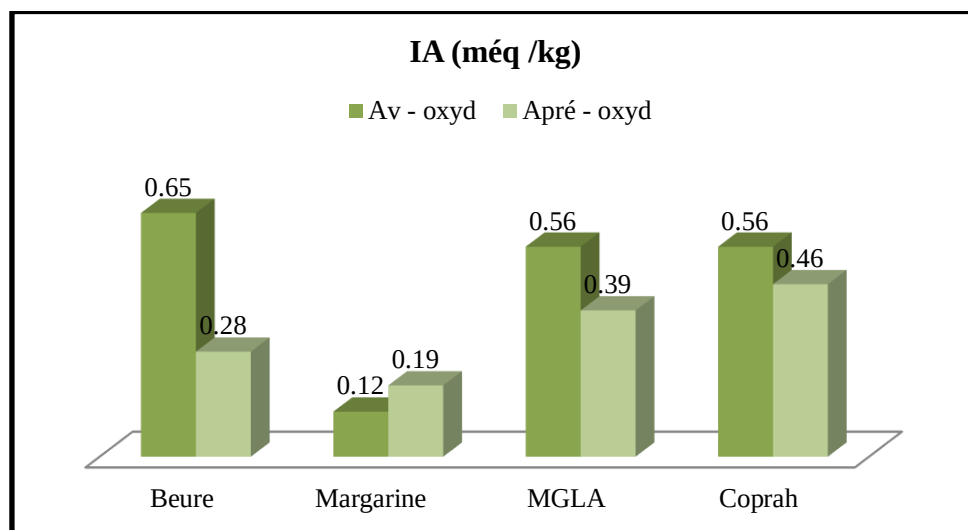


Figure 18: Evoution d'un indice d'acide des matieres grasses avant et après oxydation

On voit pour le beurre avant oxydation une valeur 0.65 (méc /kg) avant oxydation et une dégradation jusque à 0.28 (mq /kg) après oxydation.

Par contre la margarine sont indice d'acide avant oxydation été 0.12 et après oxydation 0.19 (méc /kg) La MGLA à une indice d'acide 0.56 (méq /kg) avant oxydation ,et 0.39 (méc /kg) après oxydaton. Huile de coprah à 0.56 (méq /kg)d'indice acide avant oxydation et une dégradation 0.46 (méc / kg) après oxydation .

Les résultats obtenus pour l'indice d'acide des huiles après une friture profonde, montrent que l'acidité des huiles diminue en fonction du temps (figure et annexe).

La diminution de l'indice d'acide au niveau des huiles provient certainement des réactions chimiques s'opérant au niveau de l'huile au contact de l'aire sous l'effet de la chaleur. Les indices d'acide restent sulous la limite maximale établie par la norme.

3) Les histogrammes de l'extinction spécifique

Tous les corps gras contiennent de peroxydes et des hydro peroxydes on quantité plus ou moins importantes. Lorsqu'ils ont un st recteur diénique conjuguées telle que l'hydro peroxyde linoléique, absorbons la lumière ou voisinage de 232 nm. Les trine conjuguées (dans

le cas de présence d'acides gras trois double liaison) et les produit secondaire d'oxydation tel que les aldéhydes et les cétones α -insaturés, absorbent la lumière vers 270 nm. La détermination des absorbances ou voisinage de 232 nm et ou voisinage de 270 nm permet d détecter d'évaluées les quantités des produits d'oxydation : plus l'extraction a $\lambda=232$ nm est fort, plus elle est peroxydés. De même plus l'extinction à $\lambda=270$ nm est fort, plus elle est riche on produit d'oxydation secondaires est traduit en fable aptitude à la conservation [21].

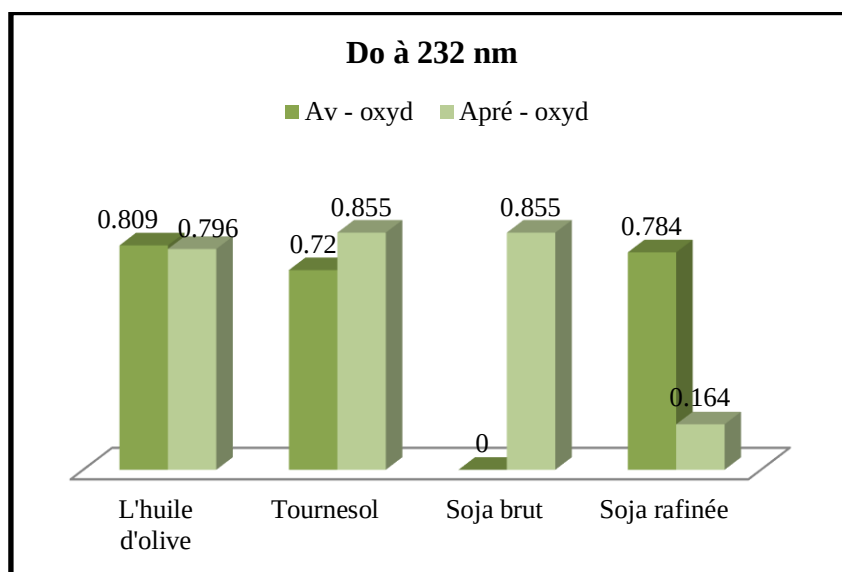


Figure19: Evolution de Do à 232 des huiles avant et après oxydation

D'après la valeur dressés dans les tableaux et illustrée par les figures , les absorbances à 232 nm de tous les échantillons on tendances à augmenter après l'oxydation celle-ci oscillent. La valeur maximale de l'huile de Soja brut entre 0 nm à 0,885 nm, est de 0,720 nm à 0,855 nm pour l'huile de tournesol. Et une valeur minimale de l'huile de couleur entre 0,113 à 0,164 pour l'huile de coprah. Est d'autre pare il ya une dimension de labserbence de l'avent à l'après oxydation de 0,809 nm à 0,796 nm pour l'huile d'olive, 0,784 nm à 0,164 nm de l'huile de soja raffinée.

-Do Pour les matières grasses avant et après oxydation à 232

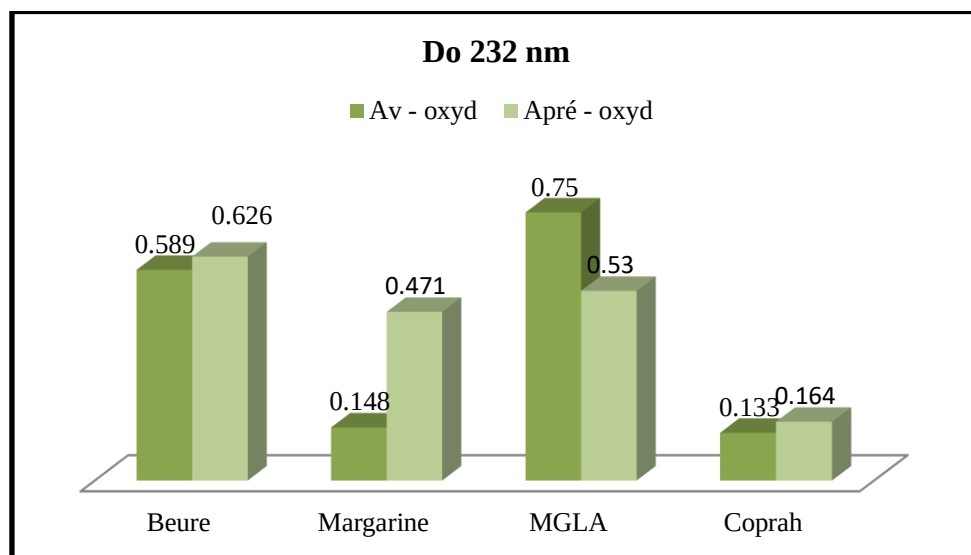


Figure 20 : Evolution de changement Do avant et après oxydation pour les matières grasses à 232 nm

Le cas da matière gras, les absorbances à 232 nm de tous les échantillons on tendances à augmenter après l'oxydation celle-ci oscillent. Les valeur entre 0,148 nm à 0, 471 nm est de 0,589 nm à 0,626 nm pour le beure. Et une dimension de 0,750nm à 0,530nm pour MGLA.

- A 270 nm pour les huiles :

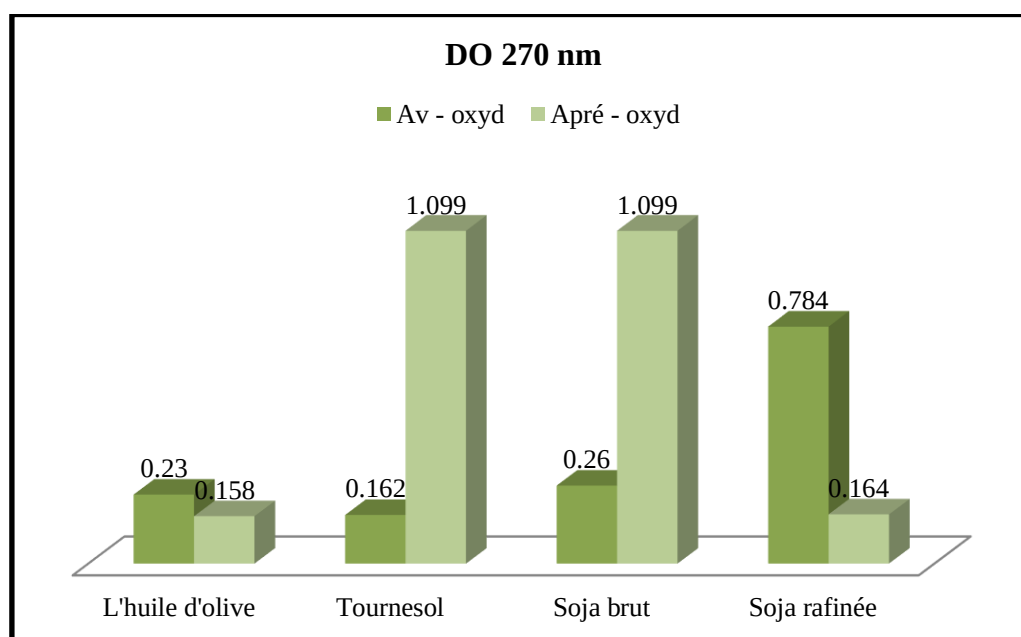


Figure 21 : Evolution de changement de Do à 270 pour les huiles avant et après oxydation

D'après la valeur dressés dans les tableaux et illustrée par les figures, les absorbances à 270 nm de tous les échantillons on tendances à augmenter après l'oxydation celle-ci oscillent. 0,855 La valeur maximale de l'huile de tournesol entre 0,162 nm à 1,099 nm, est de 0,260 nm à 1,099 nm pour l'huile de soja brut et de 0,050 nm à 0,210nm pour l'huile de coprah . Et une valeur minimale de l'huile de couleur entre 0,113. Est d'autre pare il ya une dimension de labserbence après oxydation de 0,201 nm à 0,092 nm pour l'huile de soja brut et 0 ,230 nm à 0,158 nm de l'huile d'olive.

-DO à 270 nm pour les corps gras

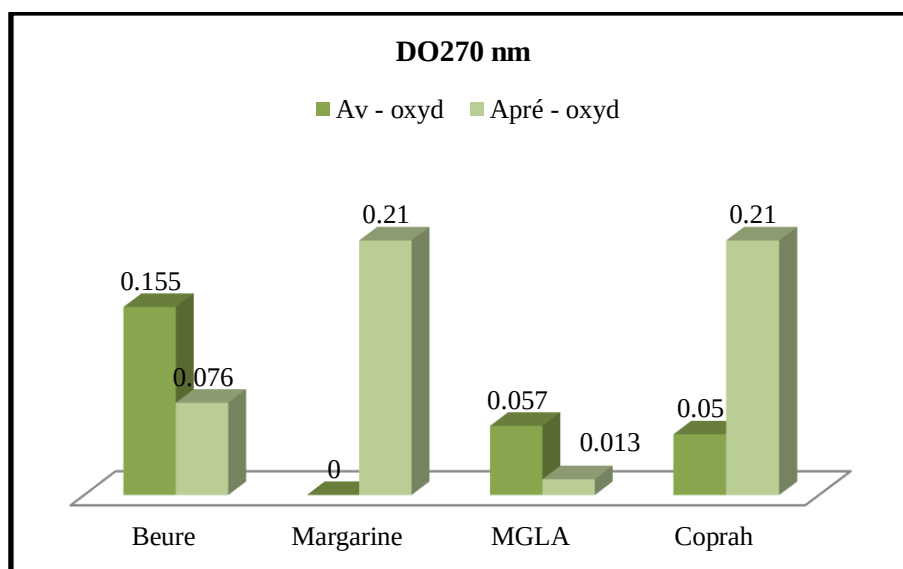


Figure22: Evolution de changement de Do à 270 pour la matière grasse avant et après oxydation

Le cas da matière gras, les absorbances à 270 nm de tous les échantillons on tendances à augmenter après l'oxydation celle-ci oscillent. La valeur entre 0 nm à 0,210 nm pour la margarine. Et une dimension de 0,155nm à 0,076nm pour beure et de 0,057 à ,013 pour MGLA.

4) Effet de l'oxydation sur la couleur (avant et après oxydation)

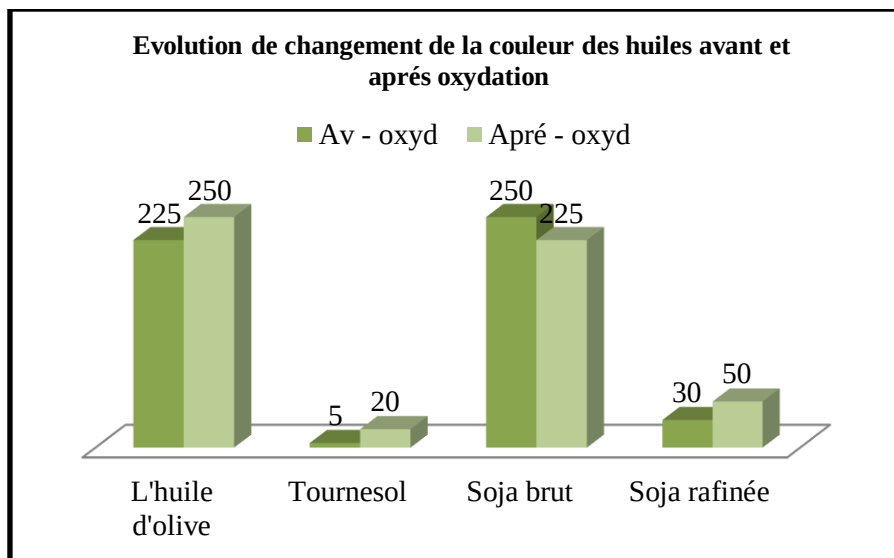


Figure 23: Evolution de changement de la couleur des huiles après oxydation.

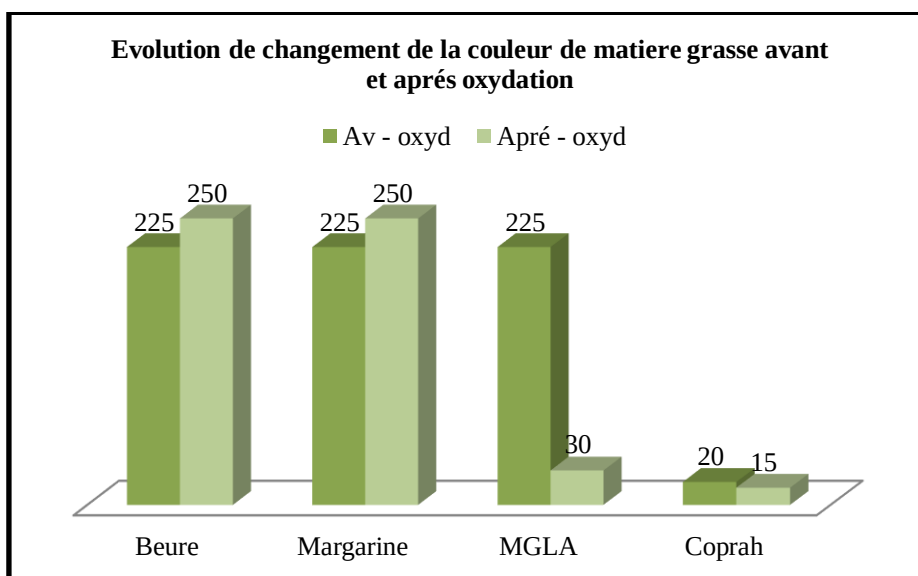


Figure 24 : Evolution du changement de la matière grasse avant et après oxydation.

D'après le résultat obtenu, on constate une évolution de la couleur au cours des fritures. Cela s'explique par la formation de produits thermo-oxydatifs. La couleur des huiles oxydée on comparable à celle avant oxydation (huile brut et raffinée)

Le brunissement de l'huile peut être aussi du la solubilisation des pigments colorés.

5) Les histogrammes du temps d'oxydation des corps gras (en mn) :

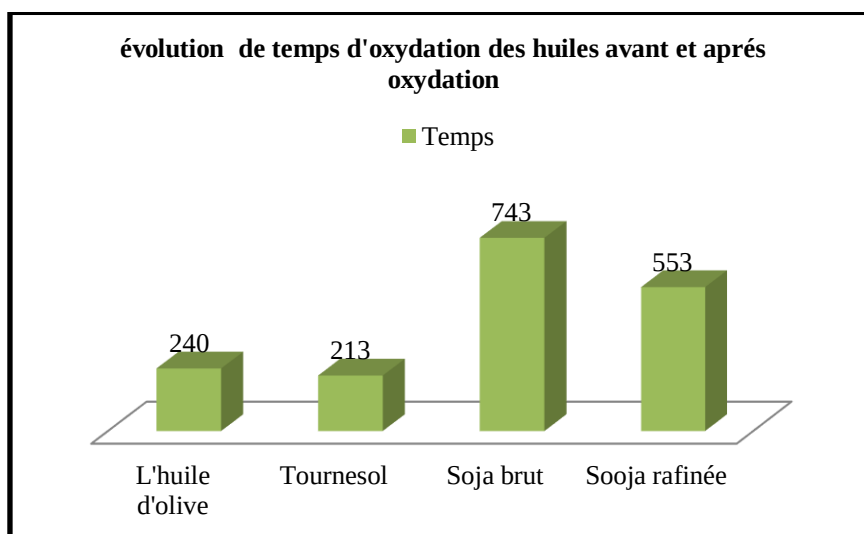


Figure25: Evolution de temps d'oxydation des huiles avant et après oxydation

Les résultats obtenus montrent que chaque huile à une temps d'oxydation spécifiques

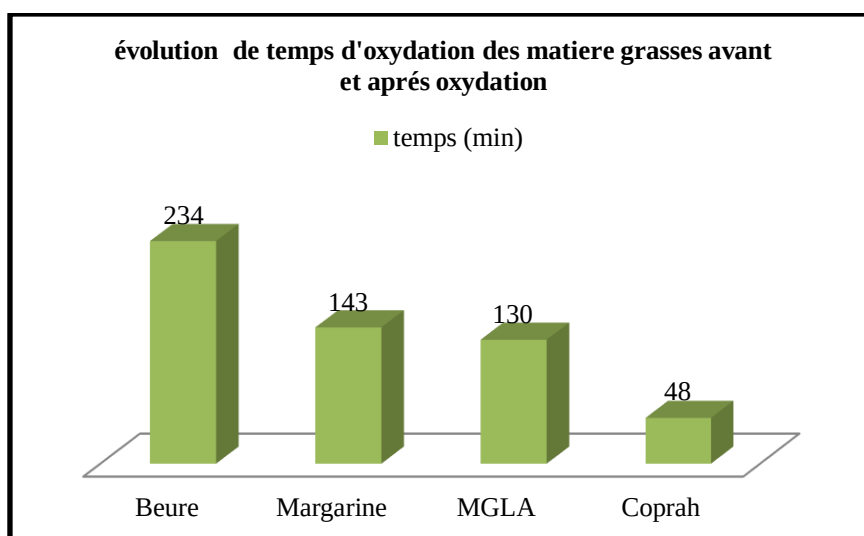


Figure 26: Evolution de temps d'oxydation des matières grasses avant et après oxydation

D'après les résultats obtenus une temps d'oxydation de 743 (min) et 553 (min) c'est les valeur le plus élève qui appartienne à huile de soja (brut , raffinée), des valeur moyenne de 240 (min) à 130 (min) pour l'huile d'olive, tournesol et une valeur minimale pour l'huile de coprah de 48 (min).

Conclusion

Notre travail a été consacré sur l'évaluation des paramètres physico-chimiques lors de la dégradation des graisses alimentaires, tournesol, huile d'olive, coprah, margarine, beurre, MGLA soja .

Dans un premier temps, nous avons contrôlé nos huiles et les valeurs des indices physico-chimiques sont conformes à la norme du Codex alimentaires.

Dans un deuxième, de l'ensemble des résultats obtenus par la caractérisation des paramètres physico-chimiques des deux huiles après 1 seul cycle de friture, nous pouvons retenir, ce qui suit :

Sur le plan des caractéristiques physiques de nos huiles (indice de la couleur , indice d'acide indice de peroxyde ,Spectrophotométrie), on note une légère différence avec l'élévation de ces paramètres au cours de la friture, ce qui traduit que les huiles ont perdu leur pureté.

La détermination et le suivie des indices chimiques des huiles étudiées après chaque

L'oxydation montrent une élévation Lors du sont processus, plusieurs dégradations se produisent au niveau des acides gras. La température employée, les aliments qui y sont frits et la présence d'oxygène dans l'huile sont les principaux facteurs qui induisent ces dégradations. Des acides gras libres, des Mono- et diglycérides, des polymères, des produits polaires, ainsi que des monomères cycliques d'acides gras peuvent ainsi être formés. Certains de ces produits étant néfastes pour la santé, il est donc important de comprendre la formation de ces produits afin de pouvoir les Inhiber ou, du moins, les ralentira. Sous l'effet de l'eau contenue dans les aliments, de l'air et des aliments eux mêmes, l'huile chaude subit des transformations chimiques conduisant à la formation de composés polaires, la diminution de certains composés d'intérêt nutritionnel, l'apparition de composés volatils Responsables d'odeurs désagréables et l'apparition de composés non volatils qui s'avèrent Toxiques à fortes doses.

La stabilité oxydative des huiles, dépendra en particulier de leur teneur et de leur Composition en acides gras insaturés. Ainsi, les huiles les plus insaturées seront les moins Stables à l'oxydation, et ce d'autant plus que le nombre de doubles liaisons sur les acides gras Est élevé. Ainsi, l'huile de tournesol (plus de 85 % d'AGI dont 60 % d'AGPI) sera plus Oxydable.

Conserver les huiles dans de bonnes conditions permet donc de maintenir leur qualité Nutritionnelle, en garantissant une teneur en acides gras insaturés et la préservation des vitamines, ainsi que leur qualité sensorielle, en retardant l'apparition des composés volatils Responsables de la note rance et premiers signes perceptibles d'une dégradation de l'huile.

- [2] J.P. WOLF , ‘Manuel des corps gras’ , A. KARLESKIND-éd, Lavoisier Paris (1992).
- [3] International Oil Council (IOOC)- International trade standards applying to olive oils-residue. COI/T, 15NCN°1. Madrid, Spain (1984).
- [4] Barley’s Industriel Oil and Fat products, Vol.1,4thEd. Edited by SWERM, D. JOHN WILEY and SONS , New Yourk (1979).
- [5] J.L. PERRIN, Rev. Fr. Corps Gras,39,25 (1992).
- [6] J.DENISE, ‘Le raffinage des corps gras’, Editions des BEFFROIS, (1983).
- [7] H.KALLEL, GC-MS C.R. Acad. Sci., 274 C, 152 L (1972)
- [8] F. MORDRT, Thèse de Doctorat, Université Paris (1971).
- [9] A. KARLESKIND’Manuel des corps gras’, tome ,édition Lavoister, P 1174
- [10] Conseil Oléicole International (Norme commerciale applicable à l’huile d’olive et à l’huile de grignon d’olive) (1995).
- [11] W.I. DEGREYT , Effect of physical of refining on selected minor composants in vegetable oils, p6 (1998)
- [12] K.S. TAN LOW, CL CHONG, J. Sci. Food Agric., 66, 479 (1994).
- [13] B. GANDUL ROJAS, MINGUEZ MOSQUERA, J. Am. Oil Chem. Soc., 72, 31 (1996)
- [15] F.S INTERRES . P. RUGGIERO ? M. VITAGLINO. Industrie Agraire 9, 318 (1971).,

- [16] M. RAHMANI, Studies of factors effecting olive oil qualiti withe speciale refrence to maroco, thèse Ph-D- Université de Minnesotz-USA (1985).
- [17] M. RAHMANI, Rev, Fr. Corps gras 6, 7, 257 (1985).
- [18] M.RAHMANI, Olive 26, 30 (1989).
- [19] A.K . KIRITSAKIS, LR , DUGAN ,J.A. Olie chem, Soc, 26 892 (1985).
- [20] H.R ,RAWALS. P. VANSANTEN, Tel. Letters, 14, 1675 (1968).
- [21] J.C. CHEFTEL, HCHEFTEL, Intruduction à la biochimie et à la technologie des aliment, et documentation, Entroprise moderne. 1.303 (1989).
- [22] H.W GANER. H ,w schan, éd- Acadimic Pres. London, p 51-93 (1987).
- [24] M.RAHANI. A.SADIK, Rev, Fr corps gras, 36, 355 (1989).
- [25] G.T GUTFAN,J.AM.Oil chem 58, 699 (1981).
- [26] AJ. SPER, J. SCHRIJVER. W.H.P. SCHEREURS, J. FOOD. Agric, 46, 503 (1985).
- [27] M.CHOUKROUN, D, FAYE, M. MARTEAU, MSOLERE, DD. SULERS , D. SUDRAUD , G.
SUDRAUD, Rev, Fer, corps gras, 4, 5,19 (1984).
- [28] PELL. EUUER , LE Nouvel olivier,3, 59 (1985).
- [29] H. CHIMI, A , SAPIK, B. LE TOUTOUR , M. RAHMAMI. Rev. Fr. corps gras, 35 339 (1988).
- [36] Jessup, W., Kritharides L., & Stocker R. 2004. « Lipid Oxidation in Atherogenesis: An Overview ». Biochemical Society Transactions 32 (1): 134-38.
- [37] Cheng, Z., & Li Y. 2007. « What Is Responsible for the Initiating Chemistry of Iron-Mediated Lipid Peroxidation: An Update ». Chemical Reviews 107 (3): 748-66.
- [38] Guillén, M. D., & Goicoechea E. 2008. « Toxic Oxygenated α,β -Unsaturated Aldehydes and their Study in Foods: A Review ». Critical Reviews in Food Science and Nutrition 48 (2): 119-36.
- [39] Hsieh, R. J., & Kinsella J. E. 1989. « Oxidation of Polyunsaturated Fatty Acids : Mechanisms, Products, and Inhibition with Emphasis on Fish ». In Advances in Food and Nutrition Research, edited by Kinsella J. E., Academic Press. 33: 233-341.
]
- [40] Shahidi, F., & Zhong Y. 2010. « Lipid Oxidation and Improving the Oxidative Stability ». Chemical Society Reviews 39 (11): 4067-79

- [41] Erickson M. C. 2002. « Lipid Oxidation of Muscle Foods ». In Food Lipids : Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Food Science and Technology, edited by Akoh C. C., & Min D. B., Marcel Dekker, Inc, New York : 365-411.
- [42] Schaich, K. M. 2005. « Lipid Oxidation : Theoretical Aspects ». In Bailey's Industrial Oil and Fat Products, edited by Shahidi F., John Wiley & Sons, Inc, New Jersey : 269-354.
- [43] Min D. B., & Boff J. M. 2002. « Lipid Oxidation of Edible Oil ». In Food Lipids : Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Food Science and Technology, edited by Akoh C. C., & Min D. B., Marcel Dekker, Inc, New York : 353-364.
- [44] Frankel, E. N. 2012d. « Chapter 11 - Foods ». In Lipid Oxidation, edited by Frankel E. N., Oily Press Lipid Library Series. Woodhead Publishing, Cambridge : 299-354
- [45] Gordon, M. H. 1990. « The Mechanism of Antioxidant Action in Vitro ». In Food Antioxidants, edited by Hudson B. J. F., Elsevier Applied Food Science Series, London & New York : 1-18.
- [46] Rejeb, I, Monser L, & Gargouri M. 2010. « New Analytical Method Using Coupled Enzymes for Determination of Polyunsaturated Fatty Acid Content in Olive Oil ». Applied Biochemistry and Biotechnology 162 (6): 1536-46.
- [47] Nawar W. W. 1996. « Lipids ». In Food Chemistry, edited by Fennema O. R., CRC Press, Madison : 225-319.
- [48] Deymie B., Multon J., Simon D., 1981. Analyse et contrôle dans les industries agro-alimentaires. Ed. Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires. Paris : Technique et documentation ; APRIA.
- [49] Lamboni C, Kétévi A., Awaga K., Doh A., 2000. A Study of Heated vegetable oils used by street vendor in Frying Foods in Lome, Togo. In *Bulletin d'informations de la SOACHIM*, 2: 1-5.

I. ANNEX A

Tableau1: Indice d'acide avant oxydation

Indice d'acide avant oxydation					
huile d'olive	1,59	1,6	1,57	1,58666667	±0,01527525
tournesol	1,66	1,7	1,69	1,68333333	±0,02081666
soja brut	2,09	2,03	2,05	2,05666667	±0,0305505
soja raffinée	0,54	0,57	0,59	0,56666667	±0,02516611
coprah	0,56	0,54	0,57	0,55666667	±0,01527525
beur	0,64	0,68	0,65	0,65666667	±0,02081666
margarine	0,11	0,14	0,12	0,12333333	±0,01527525
MGLA	0,58	0,55	0,57	0,56666667	±0,01527525

Tableau 2: Indice d'acides après oxydation

Indice d'acide après oxydation					
huile d'olive	1,33	1,3	1,28	1,30333333	±0,02516611
tournesol	1,38	1,36	1,35	1,36333333	±0,01527525
soja brut	1,9	1,87	1,85	1,87333333	±0,02516611
soja raffinée	0,36	0,39	0,38	0,37666667	±0,01527525
coprah	0,44	0,47	0,49	0,46666667	±0,02516611
beur	0,3	0,28	0,27	0,28333333	±0,01527525
margarine	0,22	0,17	0,19	0,19333333	±0,02516611
MGLA	0,41	0,38	0,39	0,39333333	±0,01527525

Tableau 3: Indice de peroxyde avant oxydation

Indice de peroxyde avant oxydation					
huile d'olive	15,57	15,54	15,52	15,54333333	±0,02516611
tournesol	9,86	9,9	9,86	9,87333333	±0,02309401
soja brut	1,66	1,65	1,63	1,64666667	±0,01527525
soja raffinée	1,67	1,65	1,64	1,65333333	±0,01527525
coprah	1,09	1,12	1,1	1,10333333	±0,01527525
beur	3,3	3,2	3,36	3,28666667	±0,08082904
margarine	9,44	9,41	9,43	9,42666667	±0,01527525
MGLA	8,65	8,63	8,68	8,65333333	±0,02516611

Tableau 4:Indice de peroxyde après oxydation.

Indice de peroxyde après oxydation					
huile d'olive	16,9	16,93	16,92	16,9166667	±0,01527525
tournesol	11,86	11,84	11,87	11,8566667	±0,01527525
soja brut	1,57	1,58	1,54	1,56333333	±0,01699673
soja raffinée	1,55	1,58	1,54	1,55666667	±0,01699673
coprah	2,9	2,88	2,87	2,88333333	±0,01247219
beur	2,8	2,78	2,77	2,78333333	±0,01527525
margarine	13,18	13,16	13,12	13,1533333	±0,0305505±
MGLA	9,4	9,38	9,37	9,38333333	±0,01527525

Tableau 5: Absorbance UV 232 nm

	Avant oxydation	Après oxydation
L'huile d'olive	0,809	0,796
Tournesol	0,720	0,855
Soja brut	0,0	0,855
Soja raffinée	0,784	0,164
Coprah	0,113	0,164
beure	0,589	0,626
Margarine	0,148	0,471
MGLA	0,750	0,530

Tableau 6: Absorbance UV à 270 nm

	Avant oxydation	Après oxydation
L'huile d'olive	0,230	0,158
Tournesol	0,162	1,099
Soja brut	0,260	1,099
Soja raffinée	0,201	0,092
Coprah	0,050	0,210
beure	0,155	0,076
Margarine	0,0	0,210
MGLA	0,057	0,013