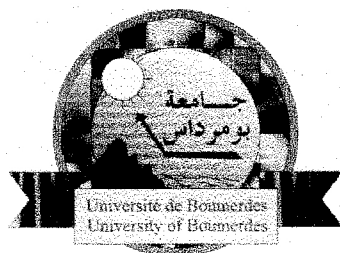


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université
M'hamed BOUGUERRA
Boumerdès



Faculté des Sciences de
l'Ingénieur
Boumerdès

Département de Technologie Alimentaire

MEMOIRE

Présenté par :

M^{me} TALANTIKITE Née KELLIL Souaad

Pour l'obtention du

MAGISTER

EN GENIE ALIMENTAIRE

*Contribution à l'étude de l'huile d'olive et des huiles de graines
consommées en Algérie. Aptitude au stockage et au chauffage .*

Soutenu le 12 Avril 2000 devant le jury composé de :

P ^r . H. AIT AMAR	Professeur	USTHB	Président
P ^r . B. AZZOUT	Professeur	INA	Rapporteur
M ^r . M. M. BELLAL	Maître de conférences	INA	Examineur
M ^r . S. BENAMARA	Maître de conférences	Université de Boumerdès	Examineur

REMERCIEMENTS

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur AZZOUT B., Professeur à l'Institut National Agronomique (I.N.A.) d'avoir suivi ce travail avec patience et ce malgré ses nombreuses et importantes activités. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements les plus sincères vont également à :

- Monsieur AIT-Amar H., Professeur à l'U.S.T.H.B. pour son aide, notamment pour le montage de la microhydrogénation des monomères cycliques et qui me fait l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

- Monsieur BELLAL M.M., Maître de conférences à l'I.N.A. pour sa disponibilité et l'honneur qu'il me fait d'accepter d'examiner et de juger ce travail.

- Monsieur BENAMARA S., Maître de conférences à l'université M'hamed BOUGUERRA de Boumerdès pour son soutien et qui a bien voulu accepter d'examiner et de juger ce travail.

Je n'oublierai pas d'exprimer ma reconnaissance aux responsables du laboratoire central de l'E.N.C.G. d'Alger pour m'avoir fourni les échantillons de l'huile « safia » et de m'avoir facilité l'accès de leur laboratoire, ainsi qu'à ceux du complexe de l'E.N.C.G. de Béjaïa pour m'avoir transmis les échantillons d'huile de soja et certains réactifs rares.

Je tiens aussi à remercier l'O.R.E.C.P.O., pour m'avoir permis de prélever les échantillons d'huile d'olive au niveau du moulin sis à Larbaa (wilaya de Blida).

Ma gratitude va à monsieur UZEI représentant de la maison KARL KOLB, pour m'avoir gracieusement fourni certains réactifs non disponibles localement.

Je voudrais remercier aussi monsieur NOUANI A., enseignant à l'université M'hamed BOUGUERRA de Boumerdès, pour avoir mis à ma disposition la colonne nécessaire à l'analyse des E.C.N..

Je remercie les collègues du laboratoire de génie alimentaire du département des industries alimentaires ainsi que tous les collègues de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université M'hamed BOUGUERRA de Boumerdès pour leur soutien moral au cours de l'élaboration de ce travail et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A la mémoire de mon père,

A ma mère,

A mon époux, mes enfants: Mourad,

Sid-Ahmed, Maya,

A mes frères et sœurs.

*Ce travail a fait l'objet d'une publication dans
la revue du conseil oléicole international:*

- KELLIL - TALANTIKIT, S. - AZZOUT B. (1993)

*Influence des traitements thermiques sur l'huile
d'olive. Comparaison avec les huiles
polyinsaturées.*

In Olivae, N°46, pp. 26-29

ABREVIATIONS

AFNOR :	Association française de normalisation
BDS :	Butadiène succinate
C.C.M. :	Chromatographie en couche mince
C.O.I. :	Conseil oléicole international
C.V.M. :	Chlorure de vinyle monomère
D.E.G.S. :	Diéthylène glycol succinate
E.C.N. :	Espèces chimiques nouvelles
E.N.C.G. :	Entreprise nationale des corps gras
F.A.O. :	Food and agriculture organisation (organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture)
He :	Hélium
meq :	Milliéquivalent
nm :	Nanomètre
O.M.S. :	Organisation mondiale de la santé
P.V.C. :	Chlorure de polyvinyle
« SAFIA » :	Mélange d'huile de tournesol (TR) 60% et de colza (CZ) 40%
U.I.C.P.A. :	Union internationale de chimie pure et appliquée
U.V. :	Ultraviolet

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : CARACTERISATION DES HUILES ETUDIEES.....	3
Introduction.....	3
I.1. Provenance des échantillons.....	4
I.1.1. Huile d'olive.....	4
I.1.2. Le mélange colza-tournesol.....	4
I.1.3. L'huile de soja.....	4
I.2. Méthodes utilisées pour la caractérisation des huiles.....	4
I.2.1. Caractéristiques physiques des huiles étudiées.....	4
I.2.1.1. Détermination de la masse volumique.....	4
I.2.1.2. Détermination de l'indice de réfraction.....	4
I.2.1.3. Détermination de la viscosité.....	5
I.2.1.4. Mesure de l'état d'oxydation par spectrophotométrie ultraviolette.....	5
I.2.2. Caractéristiques chimiques des huiles étudiées.....	6
I.2.2.1. Détermination de l'indice d'acide (I.A.).....	6
I.2.2.2. Détermination de l'indice d'iode (I.I.).....	7
I.2.2.3. Détermination de l'indice de peroxydes (I _P).....	7
I.2.2.4. Détermination de l'indice de saponification (I _S).....	8
I.2.3. Détermination des principaux constituants des huiles.....	8
I.2.3.1. Composition en acides gras.....	8
I.2.3.1.1. Méthylation des acides gras.....	9
I.2.3.1.2. Chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des acides gras.....	9
I.2.3.2. Teneur en tocophérols.....	9
I.2.3.2.1. Extraction et fractionnement de l'insaponifiable.....	10
I.2.3.2.2. Dosage des tocophérols par spectrophotométrie Ultraviolette.....	10

I.3. Caractérisation des huiles étudiées : résultats.....	11
I.3.1. Caractéristiques physiques.....	11
I.3.2. Caractéristiques chimiques.....	11
I.3.3. Détermination des principaux constituants des huiles.....	12
I.3.3.1. Composition en acides gras.....	12
I.3.3.2. Teneurs en tocophérols des huiles étudiées.....	13
I.4. Conclusion.....	14
I.5. Références bibliographiques.....	14

CHAPITRE II : COMMENT EVOLUENT LES CARACTERISTIQUES DES HUILES STOCKEES DANS DIFFERENTS EMBALLAGES ?

Introduction.....	16
II.1. Conditions de stockage des huiles étudiées.....	21
II.2. Caractéristiques physico-chimiques initiales des huiles étudiées.....	23
II.3. Evolution de l'indice d'acide des huiles stockées.....	23
II.4. Evolution de l'indice d'iode des huiles au cours du stockage.....	24
II.5. Evolution de l'indice de peroxydes.....	25
II.6. Etude de l'altération des huiles par spectrophotométrie.....	27
II.7. Conclusion.....	29
II.8. Références bibliographiques.....	30

CHAPITRE III : QUELS SONT LES CHANGEMENTS INDUITS PAR LES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA QUALITE ET LA

COMPOSITION RESPECTIVES DES HUILES ETUDIEES ?	32
Introduction.....	32
III.1. Préparation des échantillons et conditions de chauffage.....	38
III.1.1. Nature des huiles.....	38
III.1.2. Traitements thermiques à 170°C et à 220°C.....	39
III.2. Détermination des caractéristiques physico-chimiques des huiles chauffées en fonction du temps.....	39

III.2.1. Evolution de l'insaturation (indice d'iode).....	39
III.2.2. Evolution de l'indice de réfraction.....	39
III.2.3. Evolution de la viscosité.....	39
III.2.4. Evolution de l'absorbance par spectrophotométrie ultraviolette.....	39
III.2.5. Evolution de la composition chimique.....	39
III.3. Etude des composés apparus au cours du chauffage.....	40
III.3.1. Détermination des espèces chimiques nouvelles (E.C.N.) dans les huiles chauffées.....	41
III.3.2. Les monomères cycliques.....	43
III.4. Résultats et discussions.....	46
III.4.1. Evolution de l'indice d'iode avec le temps de chauffage.....	46
III.4.2. Evolution de l'indice de réfraction des huiles chauffées.....	47
III.4.3. Evolution de la viscosité au cours du chauffage.....	48
III.4.4. Variation de l'absorbance des huiles chauffées par spectrophotométrie... III.4.4.1. Evolution de l'extinction spécifique a 232nm.....	50
III.4.4.2. Evolution de l'extinction spécifique a 270nm.....	52
III.4.5. Evolution de la composition en acides gras des huiles chauffées.....	53
III.4.6. Espèces chimiques nouvelles apparues au cours du chauffage des huiles étudiées.....	57
III.4.7. Evolution des monomères cycliques dans les huiles chauffées étudiées... 	59
III.5. Conclusion.....	61
III.6. Références bibliographiques.....	62
CONCLUSION GENERALE.....	65

ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE

La quantité et la qualité des corps gras entrant dans l'alimentation humaine ont des conséquences nutritionnelles qui constituent actuellement autant de préoccupations pour les nutritionnistes que pour les médecins. Ceci est lié aux faits que ces substances peuvent apporter une contribution favorable à l'état de santé des consommateurs, mais aussi des effets adverses possibles de certaines matières grasses sur l'artériosclérose, l'obésité et leurs complications. Les connaissances sur la valeur nutritionnelle et les effets physiologiques des différents lipides ont fait durant ces dernières années de notables progrès [F.A.O.(1977)].

Généralement, on considère deux éléments : premièrement l'importance des matières grasses dans l'alimentation et deuxièmement, leur innocuité. [F.A.O. (1977)]

Les lipides alimentaires ont cinq fonctions importantes :

1. Ils constituent une source d'énergie.
2. Ils représentent une source d'acides gras essentiels pour les structures cellulaires et la synthèse des prostaglandines.
3. Ils jouent le rôle de véhicule pour les vitamines liposolubles.
4. Ils agissent sur la lipémie.
5. Ils interviennent dans les fonctions de la membrane.

En outre, les matières grasses contribuent à donner un goût agréable aux aliments et leur importance est grande en cuisine comme dans la préparation des denrées alimentaires. Les corps gras occupent une place importante dans nos habitudes alimentaires.

Les huiles, généralement consommées en Algérie, sont l'huile d'olive, produite localement, ainsi que l'huile de tournesol, de soja et de colza qui sont importées. Nous nous sommes intéressés à l'huile d'olive en particulier car sa consommation dans le bassin méditerranéen est millénaire.

L'huile d'olive était reconnue comme ayant une valeur thérapeutique certaine. Au cours des dernières décennies, les sciences médicales ont pu confirmer comment et combien à l'empirisme millénaire des civilisations méditerranéennes devait correspondre le positivisme de la vérité scientifique [P. VIOLA, M. AUDISIO (1988)].

Des phénomènes difficilement explicables avaient été constatés. Les populations consommant de l'huile d'olive en tant que principale graisse du régime alimentaire faisaient apparaître les taux les plus bas de maladies cardio-vasculaires [G. VARELA (1988)]. L'huile d'olive est caractérisée d'une part par sa composition en acides gras et d'autre part, par la présence de composants mineurs, notamment par des teneurs non négligeables d'antioxydants.

L'acide gras monoinsaturé qui est l'acide oléique représente 65 à 80% des acides gras de l'huile d'olive. La consommation de cet acide gras, d'après de nombreuses études, a pour effet de prévenir les maladies cardio-vasculaires par athérosclérose ainsi que plusieurs pathologies digestives et hépatobiliaires.

L'intérêt de l'huile d'olive vient aussi du fait qu'elle ne subit généralement pas de raffinage. Ses composants mineurs, bien qu'ils soient présents en très petites quantités, sont suffisants pour conférer à l'huile d'olive des propriétés particulièrement importantes, notamment dans son usage thérapeutique. Il s'agit principalement de pigments (chlorophylle), de vitamines diverses (alpha-tocophérol, bêta-carotène notamment), de substances aromatiques.

Si l'huile d'olive est si différente des autres huiles alimentaires obtenues par raffinage, c'est probablement en partie grâce à ces composants dont la nature n'est pas complètement élucidée [B. JACOTOT (1997)].

Ainsi, le présent travail consiste à comparer le comportement de l'huile d'olive pendant le stockage et sa résistance à la friture, par rapport aux autres huiles de graines consommées en Algérie et qui sont dite « SAFIA » constituée de 60% de tournesol et 40% colza et l'huile de soja.

- AUDISIO M., VIOLA P. (1988) : « L'huile d'olive et la santé », Bulletin du conseil oléicole international, Madrid, p.15.
 - F.A.O.(1977) : « Le rôle des graisses et huiles alimentaires en nutrition humaine », Etude F.A.O. : Alimentation et nutrition, Rapport d'une consultation mixte d'experts, Rome.
 - JACOTOT B. (1997) : « Intérêt nutritionnel de la consommation de l'huile d'olive », O.C.L., Vol. 4, N°5, p. 373 à 374.
- VARELA G. (1988) : « Rôle de l'huile d'olive dans la préparation des aliments », Rev. fse corps gras, N°7, p. 215 à 219.

CHAPITRE 1

CARACTERISATION DES HUILES ETUDIEES

CHAPITRE I

CARACTERISATION DES HUILES ETUDIEES

INTRODUCTION

La détermination des caractéristiques des huiles permet dans une certaine mesure d'en saisir les propriétés physico-chimiques et d'établir les bases initiales et les paramètres indispensables à leur comparaison [WOLFF (1968)]. Sur la base de nombreux travaux, [FRANCOIS (1974), LOURY (1968), BURR et Coll. (1929), HILDITCH (1964)], on peut affirmer que la connaissance de la composition chimique d'une huile donne de bonnes indications quant à son utilisation dans l'alimentation soit telle quelle, soit dans des mélanges permettant d'augmenter leur efficacité en nutrition humaine.

HELME (1983), rappelle les rapports selon lesquels une huile est conseillée en alimentation :

$$a) \frac{\% C_{18:3} (\omega.3)}{\% C_{18:2} (\omega.6)} \approx \frac{1}{10}$$

$$b) \frac{\alpha \text{ tocophérol (mg/100g)}}{\% C_{18:2} + \% C_{18:2}} \approx 1$$

Il ajoute aussi que, pour qu'une huile puisse être utilisée en friture, il est recommandé que sa teneur en acide linoléique ($C_{18:3} \omega.3$) soit inférieure à 2%. KEYS (1985) a établi la règle selon laquelle une bonne huile alimentaire doit avoir la composition suivante :

- $\frac{1}{3}$ d'acides gras saturés.
- $\frac{1}{3}$ d'acides gras monoinsaturés.
- $\frac{1}{3}$ d'acides gras polyinsaturés.

C'est pour cela que la caractérisation des huiles est nécessaire avant toute étude.

I.1. PROVENANCE DES ECHANTILLONS

I.1.1. HUILE D'OLIVE

Elle est prélevée au moulin ORECPO sis à Larbaa (Wilaya de Blida). Les olives sont traitées par une chaîne « RAPANELLI » qui comporte les opérations de lavage, broyage, malaxage et centrifugation. Cette huile est vierge et n'a donc pas subi de raffinage.

I.1.2. LE MELANGE COLZA-TOURNESOL

Le mélange constitué par 40% d'huile de colza et 60% de tournesol a été préparé au niveau de la raffinerie 5 de l'entreprise nationale des corps gras (ENCG). Cette huile a subi les opérations classiques du raffinage (démucilagination, neutralisation, décoloration et désodorisation).

I.1.3. L'HUILE DE SOJA

Elle provient de l'unité 08 de l'ENCG de Béjaïa . Cette huile a subi les opérations du raffinage comme le mélange précédemment décrit. Chaque huile est stockée dans des bouteilles en PVC et des bouteilles en verre, entreposées dans un placard de laboratoire, simulant les conditions de stockage d'une cuisine. La température est mesurée tout au long de la période de stockage.

I.2. METHODES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION DES HUILES

I.2.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HUILES ETUDIEES

I.2.1.1. DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE

Elle représente le quotient de la masse par le volume de l'huile. Elle varie avec la température. Pour les huiles et graisses, elle s'exprime en gramme/ml. Ce paramètre est déterminé selon la norme 2.101 de l'U.I.C.P.A.

I.2.1.2. DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION

L'indice de réfraction est défini comme étant le rapport de la vitesse de la lumière, à une longueur d'onde définie dans le vide, à la vitesse de propagation dans la substance. En pratique, on utilise la vitesse de la lumière dans l'air plutôt

que dans le vide et la longueur d'onde choisie est celle de la moyenne des raies D du sodium. La mesure est faite selon la norme 2.102 de l'U.I.C.P.A.

I.2.1.3. DETERMINATION DE LA VISCOSITE

La viscosité est exprimée en Pascal seconde, unité internationale ou en millipascal seconde. Elle est mesurée à l'aide d'un viscosimètre du type rotatif de marque « HAAKE » V.T.181.

Le principe repose sur le principe suivant : un corps rotatif entraîné par un moteur synchrone tourne dans la substance dont on mesure la viscosité. Le couple de rotation est une mesure directe de la viscosité. La déformation du ressort de mesure est directement indiquée sur une échelle.

I.2.1.4. MESURE DE L'ETAT D'OXYDATION PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRAVIOLETTE

Les mesures sont réalisées en conformité avec la norme 2.505 méthode II.D.23, de l'U.I.C.P.A. Celle-ci est basée sur le fait que les produits d'oxydation des corps gras possèdent des spectres caractéristiques dans l'ultraviolet (annexe1) :

- L'hydropéroxyde linoléique et les diènes conjugués pouvant résulter de sa décomposition présentent une bande d'absorption au voisinage de 232 nm.
- Les produits secondaires d'autoxydation, en particulier les aldéhydes et les dicétones éthyléniques présentent une bande d'absorption au voisinage de 268 nm.
- Les triènes conjugués qui peuvent se former au cours des traitements industriels des corps gras (décoloration par les terres activées notamment) présentent une bande d'absorption triple dont le maximum principal se situe au voisinage de 268 nm, un des maxima secondaires au voisinage de 278 nm et les minima adjacents au maximum principal au voisinage de 262 et 274 nm.
- La détermination de l'extinction spécifique $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ à 232 nm permet donc pr de mettre en évidence l'état d'oxydation d'un corps gras.

- La détermination de l'extinction spécifique $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ à 268 nm ainsi que celle variant entre 262 et 274nm éventuellement entre 277 et 283 nm, permet de déceler la présence de produits secondaires d'autoxydation et de triènes conjugués dans les corps gras.

Les mesures sont effectuées selon la norme 2.505 méthode II.D.23 de l'U.I.C.P.A. à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 551 » ; à lecture digitale munie d'un enregistreur. L'absorbance $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ aux différentes longueur d'onde est égale à :

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A\lambda}{C.d}$$

- Où :
- $A\lambda$, absorbance mesurée à la longueur d'onde λ .
 - C, concentration de la solution en g pour 100ml de solution.
 - d, épaisseur de la cuve en cm.

I.2.2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES HUILES ETUDIEES

I.2.2.1. DETERMINATION DE L'INDICE D'ACIDE (I.A.) :

L'indice d'acide (I.A.) est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1g de matière grasse. La méthode utilisée découle de la norme U.I.C.P.A. N°2.201 méthode II.D.1. Elle est basée sur la mise en solution d'une quantité connue d'huile dans un mélange d'éthanol et d'oxyde diéthylique, puis titrage des acides gras libres par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium. L'indice d'acide est exprimé par la relation :

$$IA = \frac{56,1.T.V}{m}$$

- Où :
- V, nombre de ml de la solution de KOH.
 - T, normalité de la solution de KOH.
 - m, masse en g de la prise d'essai.

I.2.2.2. DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE (I.I.)

L'indice d'iode d'une matière grasse est le nombre de grammes d'halogène fixé par 100g de produit et exprimé en grammes d'iode. La méthode utilisée est celle de WIJS (norme 2.205 de l'U.I.C.P.A.).

Le principe consiste à additionner à une prise d'essai une solution de monochlorure d'iode dans un mélange d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Après un temps de réaction donné, on détermine l'excès d'halogène par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau, puis titrage de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium. L'indice d'iode est donné par la relation :

$$I_I = \frac{12,69.T(v_3 - V_4)}{m}$$

- Où :
- V_3 , nombre de ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai à blanc.
 - V_4 , nombre de ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai sur la matière grasse.
 - T, titre exact de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.
 - m, masse de la prise d'essai en g.

I.2.2.3. DETERMINATION DE L'INDICE DE PEROXYDES (I_P)

L'indice de peroxyde (I_P) est la quantité de peroxydes présents dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme oxydant l'iodure de potassium (norme 2.501 de l'U.I.C.P.A.).

Le principe consiste en un traitement d'une prise d'essai qui se trouve en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme, par une solution d'iodure de potassium. L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium. L'indice de peroxydes exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kg est donné par la relation :

$$I_P = \frac{V.T}{m} * 100$$

- Où :
- V, nombre de ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée pour l'essai corrigé, compte tenu de l'essai à blanc.
 - T, normalité exacte de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.
 - m, masse de la prise d'essai en g.

I.2.2.4. DETERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION (I_s)

L'indice de saponification (I_s) est le nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier 1g de matière grasse. La méthode utilisée est celle décrite par la norme 2.202 de l'U.I.C.P.A. La prise d'essai est soumise à une ébullition à reflux avec une solution d'hydroxyde de potassium et titrage de l'excès de KOH par l'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaleine. On effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions. L'indice de saponification est donné par la relation :

$$I_s = \frac{56,1.T.(V_0 - V)}{m}$$

- Où :
- V_0 , nombre de ml de la solution d'acide chlorhydrique utilisé pour l'essai à blanc.
 - V, nombre de ml de la solution d'acide chlorhydrique utilisé pour l'essai avec le corps gras.
 - T, normalité exacte de la solution d'acide chlorhydrique utilisée.
 - m, masse en g de la prise d'essai.

La moyenne arithmétique de deux déterminations est prise dans la mesure où celles-ci ne diffèrent pas de plus de 0,5% de la valeur moyenne.

I.2.3. DETERMINATION DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES HUILES

Nous recherchons surtout la teneur en tocophérols et la composition en acides gras du fait de leur importance dans cette étude.

I.2.3.1. COMPOSITION EN ACIDES GRAS

Il est important de connaître la composition des huiles en acides gras. La plupart des auteurs dont, HELME (1980), DENISE (1983) et WOLFF (1968) rattachent les propriétés de l'huile à sa composition en acides gras. Pour des

raisons pratiques d'analyses par C.P.G., les acides gras doivent être méthylés car leurs esters méthyliques correspondants ont des points de fusion plus bas.

I.2.3.1.1. METHYLATION DES ACIDES GRAS

Les esters méthyliques sont préparés selon la norme 2.301 de l'U.I.C.P.A. La variante utilisant le trifluorure de bore (BF_3) comme catalyseur permet une méthylation rapide.

I.2.3.1.2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES ESTERS METHYLIQUES DES ACIDES GRAS

L'analyse des esters méthyliques des acides gras est réalisée à l'aide d'un chromatographe Philips - série 304, avec détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires sont :

- Colonne de verre remplie : $L = 1,80\text{m}$, $\varnothing = 4\text{mm}$.
- Phase support : chromosorb 80 à 100 mesh imprégné de DEGS (10%).
- Débit de gaz vecteur : (Helium) = 25ml/mn .
- $T_{\text{injecteur}} = 220^\circ\text{C}$; $T_{\text{détecteur}} = 230^\circ\text{C}$; $T_{\text{Colonne}} = 190^\circ\text{C}$.

La surface des pics est donnée par un intégrateur Philips, CDP₁. L'identification est faite selon des étalons Merck.

I.2.3.2. TENEUR EN TOCOPHEROLS

Les tocophérols présents dans les aliments sont connus pour leurs deux propriétés principales :

- a) Nutritionnelles (activité vitaminique E).
- b) Préventive de l'oxydation des aliments (activité essentielle anti-oxygène notamment pour la protection des acides gras essentiels contre l'oxydation).

Les méthodes de dosage des tocophérols dans les lipides passent nécessairement par l'extraction de l'insaponifiable et son fractionnement par C.C.M. sur gel de silice.

I.2.3.2.1. EXTRACTION ET FRACTIONNEMENT DE L'INSAPONIFIABLE

L'insaponifiable comprend l'ensemble des composés présents dans la substance à analyser qui après saponification par un hydroxyde alcalin et extraction par un solvant spécifié restent non volatils dans les conditions décrites.

La détermination de l'insaponifiable est réalisée selon la norme 2.401 de l'U.I.C.P.A. Elle est basée sur la saponification de l'huile par l'hydroxyde de potassium (KOH) et extraction de l'insaponifiable à l'éther diéthylique. L'extrait éthéré est séché par distillation de l'éther, terminé par un séchage à l'étuve jusqu'à poids constant, puis pesé.

Les différents constituants de l'insaponifiable sont séparés par C.C.M.(annexe2) selon la norme U.I.C.P.A. 2.403. Les tâches représentant les tocophérols sont identifiés grâce à un étalon d'alpha-tocophérol (ref. Merck). La quantité d'insaponifiable doit être bien connue.

Les « tâches de tocophérols révélées sous lumière ultraviolette, sont ensuite soigneusement récupérées et les tocophérols extraits à l'hexane, filtrés et ramenés à 1ml par évaporation sous gaz inerte (N₂).

I.2.3.2.2. DOSAGE DES TOCOPHEROLS PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRAVIOLETTE

Le dosage des extraits hexaniques de tocophérols est effectué par spectrophotométrie ultraviolette à la longueur d'onde de 294 nanomètres à laquelle les tocophérols présentent un maximum d'absorption (annexe 3)

Pour cela, une courbe d'étalonnage est effectuée avec des solutions de concentration croissantes d'alpha tocophérol (réf. Merck). Les densité optiques respectives des extraits hénaniques des tocophérols sont reportés sur la droite d'étalonnage et les concentrations correspondantes sont notées et reportées en

tenant compte de la prise d'essai, de la quantité d'insaponifiable déposée sur la CCM et de la dilution initiale de l'insaponifiable.

I.3. CARACTERISATION DES HUILES ETUDIÉES : RESULTATS

I.3.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des huiles étudiées.

Caractéristiques \ Type d'huiles	Olive	Tournesol-colza « safia »	Soja
Indice de réfraction n_D^{20}	1,4730	1,4784	1,4782
Masse volumique (g/cc) 20°C	0,916	0,936	0,922
Viscosité (20°C) (mPa-sec)	82	76	66
$E_{1cm}^{1\%}$ à 232nm	1,25	5,80	4,6
$E_{1cm}^{1\%}$ à 268nm	0,11	1,66	1,80

Le tableau 1 permet d'observer une nette différenciation des huiles étudiées. Parmi les caractéristiques, on observe que l'huile d'olive a une viscosité plus élevée et un état d'oxydation nettement plus bas que celui des huiles de soja et de tournesol-colza.

I.3.2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques chimiques des huiles étudiées.

Caractéristiques \ Type d'huiles	Olive	Tournesol-colza « safia »	Soja
Indice d'acide	2,60	0,43	0,45
Indice d'iode	75	121	136
Indice de peroxyde	8,0	12,0	6,0
Indice de saponification	194	189	188

Les valeurs portées dans le tableau 2 permettent de constater :

- Que l'indice d'acide de l'huile d'olive est plus élevé que ceux du soja et du mélange tournesol-colza du fait que cette huile n'a pas subi de raffinage alcalin.
- Les indices d'iode respectifs des huiles de graines plus élevés que celui de l'olive, montrent que ces huiles sont plus riches en acides gras insaturés, surtout polyinsaturés.
- Les indices de peroxydes respectifs sont normaux, sauf celui du mélange tournesol-colza qui est au dessus de la norme CODEX.
- Les indices de saponification sont normaux, ceux du soja et du mélange tournesol-colza montrent que ces deux huiles sont un peu plus riches en acides gras longs.

I.3.3. DETERMINATION DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES HUILES

I.3.3.1. COMPOSITION EN ACIDES GRAS

L'étude des chromatogrammes obtenus (annexe 4) ont permis d'obtenir les valeurs reportées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composition en acides gras des huiles étudiées.

Type d'huiles	Olive	Mélange tournesol-colza « safia »	Soja
Caractéristiques			
Palmitique C _{16:0}	13,8	4,8	12,4
Palmitoleique C _{16:1} ω-7	1,5	0,7	-
Stéarique C _{18:0}	2,7	5,6	3,6
Oleique C _{18:1} ω-9	73,0	41,6	22,8
Linoléique C _{18:2} ω-6	7,7	42,1	55,0
Linoléique C _{18:3} ω-3	0,7	5,8	6,4
Arachidique C _{20:0}	0,4	Traces	Traces
Gadoleique C _{20:1}	0,2	0,8	-
Behénique C _{22:0}	Traces	-	-
Erucique C _{22:1}	-	Traces	-

✱ Le tableau 3 montre la richesse en acides gras polyinsaturés des huiles du mélange tournesol-colza et du soja ($C_{18:2} \omega_6$ et $C_{18:3} \omega_3$). La présence d'acides linoléique en forte quantité dans ces deux huiles est à préciser, vu son impact souligné entre autres par HELME (1980) et CAUSERET et AL (1978) tant dans les processus d'oxydation au cours de la conservation qu'au cours de la cuisson.

Par contre, l'huile d'olive se distingue surtout par la dominance de l'acide oléique. Ceci est souligné et adopté par la norme (CODEX STAN 33-1981) du CODEX alimentarius FAO-OMS. Est ce que ces différences fondamentales dans la composition en acides gras vont avoir un impact direct sur le comportement de ces huiles au cours du stockage et lors de la cuisson ?

I.3.3.2. TENEURS EN TOCOPHEROLS DES HUILES ETUDIEES

La teneur en tocophérols des huiles est importante, comme le souligne HELME (1980), du fait qu'à l'heure actuelle, les nutritionnistes s'accordent à établir un rapport :

$$\frac{\text{Tocophérols (mg/100g)}}{\%C_{18:2} + \%C_{18:3}} \approx 1$$

Les résultats du dosage des tocophérols sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Teneur en tocophérols des huiles étudiées (mg/100g).

Olive	tournesol-colza « safia »	Soja
18	10	20

Nous remarquons une teneur relativement élevée des huiles de soja et d'olive, une teneur assez faible pour le mélange tournesol-colza. L'huile d'olive est vierge, donc elle conserve bien ses tocophérols, tandis que les huiles de graines ont subi des pertes lors du raffinage.

I.4. CONCLUSION

Les huiles étudiées présentent des caractéristiques physiques et chimiques en concordance avec les limites définies par les normes du CODEX ALIMENTARIUS [FAO-OMS (1983)]. En ce qui concerne leur état initial d'oxydation, l'huile « SAFIA » (mélange 60% tournesol-40% colza) et celle du soja présente un état d'oxydation légèrement supérieur à celui que doivent présenter des huiles raffinées à l'état initial.

L'étude des compositions respectives en acides gras, montre que les huiles « SAFIA » et celle du soja sont très riches en acides gras polyinsaturés $C_{18:2} (\omega_6)$ et $C_{18:3} (\omega_3)$; par contre, l'huile d'olive est surtout riche en acide oléique $C_{18:1} (\omega_9)$.

Les teneurs respectives en tocophérols sont relativement bonnes avec une plus faible teneur dans la « SAFIA », probablement due à des pertes au cours du raffinage [HELME (1980), FRANCOIS et LOURY (1968)].

Le rapport $\frac{\alpha\text{tocophérols (mg/100g)}}{\%C_{18:2} + \%C_{18:3}}$ est reporté dans le tableau pour

chacune des huiles :

Olive	SAFIA	Soja
2,13	0,20	0,325

Ce rapport est relativement faible pour la « SAFIA » et le soja et bon pour l'olive.

I.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BURR G.O., BURR M. (1929) : A new deficiency disease produced by the rigid exclusion of fat from the diet, J. biol. Chem., 82 (1929),345-367.
- CAUSERET J., POTTEAU B., GRANGIRARD A. (1978) : Contribution à l'étude des effets physiopathologiques de l'ingestion d'huiles chauffées chez le rat, Ann. Nutr. Alim., 32 N°23, p.483-497.
- DENISE J. (1983) : Le raffinage des corps gras, Ed. Westock, Dunkerque.

- FAO-OMS (CODEX-ALIMENTARIUS) (1983) : Normes pour les graisses et huiles comestibles, Commission du CODEX alimentaires, Vol. XI, Ed. FAO-OMS, Rome.
- FRANCOIS (1974) : Les industries des corps gras, Ed. Tech. Et doc., Paris.
- HILDITCH P. WILLIAMS P.N. (1964) : The chemical constitution of natural fat. 4^o éd., Ed. Chapman et Hall, Londres.
- HELME J.P. (1983) : « in le raffinage des corps gras », (Auteur de la préface de l'ouvrage de DENISE), Ed. Westock, Dunkerque.
- HELME J.P. (1980) : Influence des techniques sur la qualité des produits alimentaires dans l'industrie des corps gras, Oléagineux, Vol. 35, N°2, 93-103.
- KEYS A. (1985) : « Etude de la mortalité dans sept pays méditerranéens » in Congrès national de thérapie , Rome , 8-12 Déc. 1985 .
- LOURY M. (1968) : Corrélation entre les indices chimiques et les changements organoleptiques des huiles alimentaires, Rev. Fse corps gras, 14(5), 301-308.
- U.I.C.P.A. (1979) : Méthodes d'analyse des matières grasses et dérivés, 6^o ed., 1^{ère} partie, Ed. ETIG, Paris.
- WOLFF J.P. (1968) : « Manuel d'analyse des corps gras », Ed. Azoulay, Paris.

CHAPITRE 2

**COMMENT EVOLUENT LES CARACTERISTIQUES
DES HUILES STOCKEES DANS DIFFERENTS
EMBALLAGES ?**

CHAPITRE II

COMMENT EVOLUENT LES CARACTERISTIQUES DES HUILES STOCKEES DANS DIFFERENTS EMBALLAGES ?

INTRODUCTION

Selon WOLFF (1966), FRANCOIS (1974), KARLESKIND (1992) et HILDITCH (1964), les huiles subissent des altérations selon leur nature. Ces altérations sont des oxydations. L'oxydation est un phénomène fondamental de toutes les industries des corps gras. L'autoxydation d'un corps gras au cours du stockage conduit à l'apparition de produits légers, odorants et sapides (aldéhydes, alcools, acides, etc...) qui altèrent la flaveur d'origine.

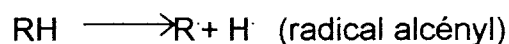
Pendant le stockage, les paramètres les plus influents sur la stabilité sont la lumière, l'air, les traces métalliques et la température :

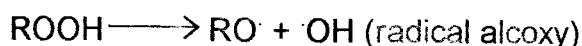
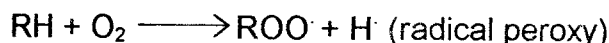
- Les ultraviolets activent le phénomène d'oxydation.
- L'oxygène dissous crée la réaction d'oxydation.
- Les traces métalliques sont des catalyseurs d'oxydation, en particulier les trace de fer et surtout de cuivre.
- La nature des glycérides : la rapidité d'oxydation est d'autant plus grande que les huiles comportent plus d'acides polyéthyléniques.

Les différentes phases d'oxydation proposées par WOLFF(1966), CHEFTEL (1980) et MULTON (1982) se résument en trois étapes :

- **Phase d'initiation**

Au cours de cette phase, on a formation de radicaux libres, d'où un radical hydrogène $H\cdot$ est arraché à un méthylène placé en α d'une double liaison avec formation d'un radical alcène $R\cdot$.





Lorsque l'oxydation est plus avancée et que la teneur en peroxydes s'accroît, l'initiation dite secondaire résulte essentiellement de la décomposition des peroxydes. La fixation d'oxygène s'accompagne d'un déplacement de la double liaison qui conduit pour les acides polyinsaturés à la formation de systèmes diéniques conjugués, en majeure partie sous forme trans :

- * En période monomoléculaire :

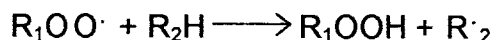
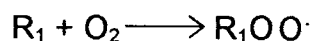


- * En période bimoléculaire :



• Phase de propagation

Cette phase donne lieu à la formation d'hydroperoxydes. Le radical alcène réagit sur une molécule d'oxygène en donnant naissance à un radical hydroperoxyde.

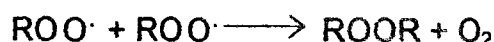


Soit $RH + O_2 \longrightarrow ROOH$: cette réaction a une faible énergie d'activation, 3 à 5 kcal/mole ; c'est donc une phase dangereuse [WOLFF (1968)].

Ainsi, la phase de propagation se traduit par l'accroissement du taux de peroxydes qui s'accumulent au début, mais leur taux finit généralement par baisser. D'autre part, le nombre élevé des radicaux libres explique l'accélération de la consommation de l'oxygène d'où les peroxydes jouent le rôle de catalyseur.

- **Phase d'arrêt**

Les réactions d'auto-oxydation ne se poursuivent pas indéfiniment, car les radicaux libres peuvent se combiner deux à deux pour donner des dimères ou des polymères et oxypolymères.



Compte tenu des teneurs en peroxydes qui s'abaissent au cours du temps par scission homolytique donnant lieu à la formation d'aldéhydes, cétones, d'acides, hydrocarbures et de polymères, on dira que l'indice de peroxyde ne peut seul caractériser l'état d'oxydation d'une matière.

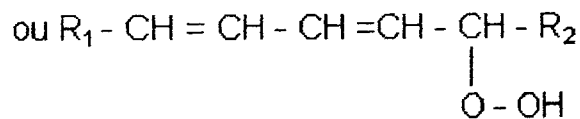
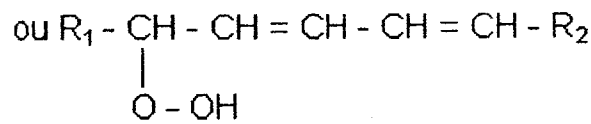
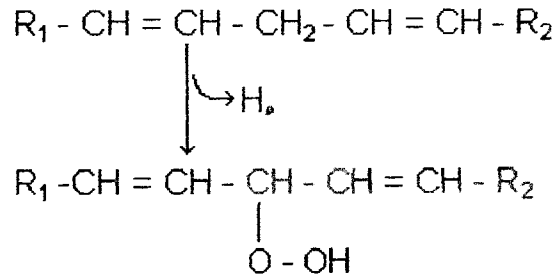
Remarque

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules qui comportent un électron non apparié au niveau de leur orbitale externe. Extrêmement instable, ces composés peuvent réagir avec les molécules les plus stables pour appairer leur électron. Ils peuvent soit arracher soit céder un électron du fait de leur grande réactivité ; ils sont capables de s'attaquer à tous les constituants cellulaires, de provoquer de graves altérations voir la mort de la cellule [DODET (1991)].

- **Exemple de peroxydation d'un acide gras insaturé : cas de l'acide linoléique C_{18:2}**

Nous avons choisi cet acide gras car il se trouve en quantité importante dans les huiles étudiées. Il possède dans sa chaîne une structure diénique à méthylène central qui seule entre en réaction. Selon WOLFF (1966) , l'hydroperoxyde central (hydroperoxy 11 - diène - 9,12) ne se matérialise pas pour des raisons de stabilité thermodynamique. On a seulement constaté la formation en proportions identiques des deux isomères des transposition δ :(hydroperoxy 9 - diène 10,12 et hydroperoxy 13 diène 9,11).

La vitesse d'oxydation de l'acide linoléique est plus élevée que celle de l'acide oléique en raison de l'activation du groupe méthylène central par les deux doubles liaisons.

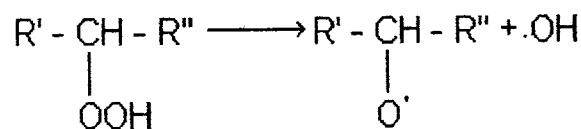


Où : $R_1 = CH_3 - (CH_2)_4$

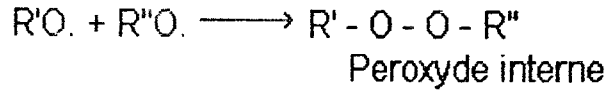
$R_2 = (CH_2)_7 - COOH$

- **Décomposition des peroxydes et formation de composés nouveaux**

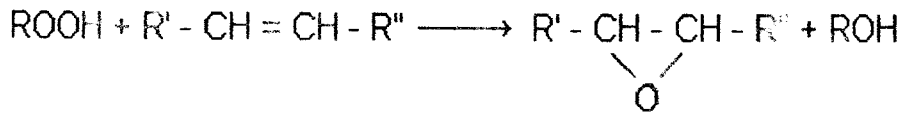
Les peroxydes sont instables de nature quel que soit les conditions de leur formation et ils se dégradent dès que leur concentration dans le corps gras est suffisante pour donner des produits secondaires d'oxydation. La décomposition de ces peroxydes se fait par scission homolytique rapide qui donne lieu à la formation de deux radicaux libres très réactifs [CHEFTEL (1980)].



Après scission du radical oxyacides gras, des réactions peuvent se produire :

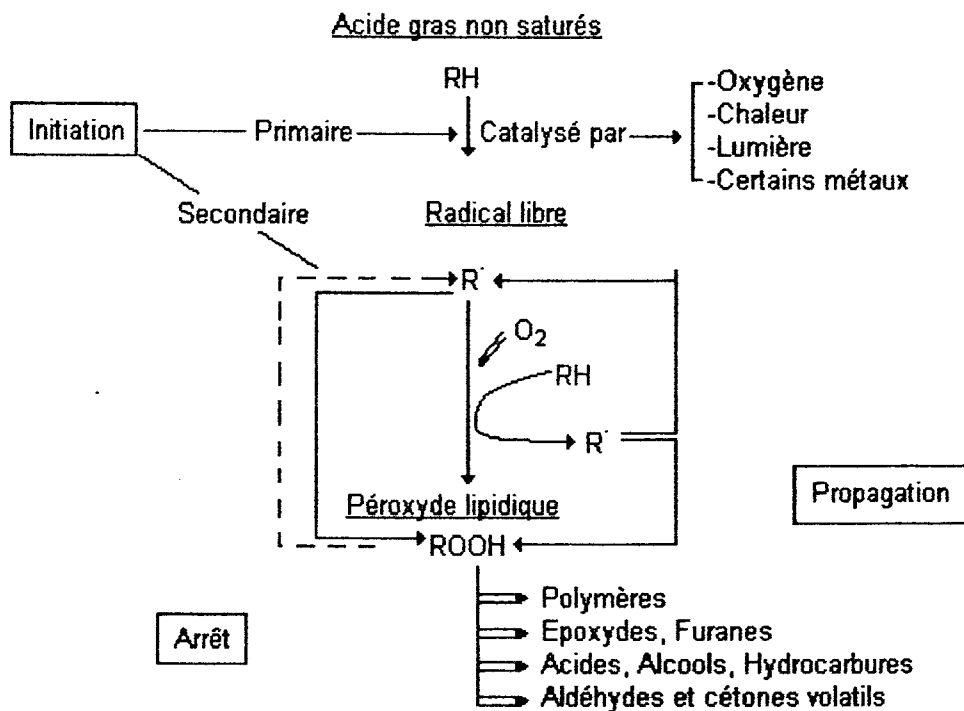


D'autres réactions conduisent à la formation d'époxydes :



• **Schéma général des réactions d'oxydation des lipides d'après CHEFTEL (1980)**

On peut distinguer dans l'oxydation des lipides, trois groupes de réactions.



II.1. CONDITIONS DE STOCKAGE DES HUILES ETUDIÉES

Les huiles sont stockées dans un placard de laboratoire à température ambiante.

Les huiles sont stockées dans les emballages en P.V.C. et ce du fait que plus de 80% des huiles sont commercialisées dans du P.V.C. Les échantillons stockés dans les emballages en verre constituent une sorte de témoin. Les échantillons sont.

- L'huile d'olive vierge.
- L'huile « SAFIA » (40% colza/60% tournesol).
- L'huile de soja.

Notons que peu d'études ont été réalisées sur l'influence du type d'emballage sur l'évolution de la qualité de la matière grasse [J.L. PERRIN (1992)]. Les problèmes spécifiquement liés à l'emballage et qui ont une incidence sur la conservation sont sa transparence ou son opacité au rayonnement, sa perméabilité aux gaz et à l'oxygène en particulier à l'humidité et son degré de protection vis à vis des micro-organismes.

Les matières plastiques sont actuellement les matériaux les plus utilisés. Les raisons qui expliquent ce développement sont nombreuses : légèreté, caractéristiques physico-chimiques intéressantes, aptitude à prendre toutes les formes, prix avantageux, etc... Les autres plastiques utilisés actuellement sont le PET (le polyéthylène téréphtalate), le PEBD (le polyéthylène basse densité), le PP (le polypropylène), le PS (le polystyrène).

Mais, tout de même des recherches ont été effectuées afin de prouver l'innocuité du plastique, car le PVC était accusé d'être cancérigène. La substance mise en cause étant le CVM (chlorure de vinyle monomère), qui n'ayant pas été polymérisé était susceptible de migrer dans les huiles emballées dans des bouteilles de PVC [THOMAS (1977)].

Mais avec le progrès de l'industrie du plastique, les quantités de CVM sont devenues tellement faibles que malgré l'accroissement remarquable de la sensibilité des méthodes d'analyses, leur détection directe est devenue difficile [J.P. WOLFF (1977)] (la teneur maximale qui passe dans l'huile est de 3,0 ppb). De plus, des

études ont prouvé que le CVM est surtout toxique en vapeur (attaque les poumons par inhalation) et non par voie orale [R. DERACHE (1977)]. La teneur maximale autorisée est de 10 µg/kg dans l'aliment [R. GEORGIN (1986)].

II.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES INITIALES DES HUILES ETUDIÉES

Les caractéristiques physico-chimiques des huiles fraîches ont été reportées dans les tableaux 1 et 2 du chapitre 1 au paragraphe (1.3.). Pour ne pas reprendre tous les résultats dans ce chapitre et afin de suivre l'évolution de ces huiles au cours du stockage, nous avons choisi quelques paramètres, qui sont l'indice d'acide, l'indice d'iode, l'indice de peroxyde et l'altération (étude par spectrophotométrie ultraviolette).

II.3. EVOLUTION DE L'INDICE D'ACIDE DES HUILES STOCKÉES

Les dosages périodiquement effectués ont permis d'établir la figure 1.

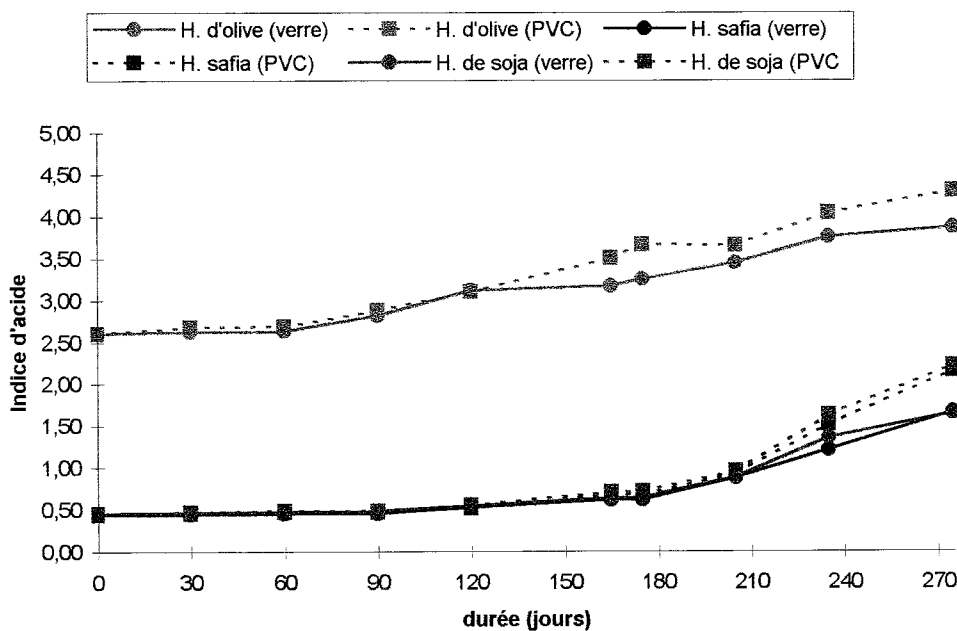


Fig.1 : Evolution de l'indice d'acide des huiles stockées.

L'étude de la figure 1 permet de constater que : L'indice d'acide augmente au cours du stockage pour tous les types d'huiles et dans les emballages étudiés.

Cependant, cette augmentation de l'indice d'acide est nettement plus importante dans l'emballage plastique.

A partir de 120 jours de stockage, la vitesse de libération des acides gras est plus importante. Les écarts entre l'indice d'acide initial et l'indice d'acide en fin de période des huiles de graines évolue plus rapidement. Ce qui paraît paradoxal du fait que celui-ci a été abaissé initialement par raffinage alcalin et les enzymes ont en principe été détruits au cours du raffinage. L'emballage plastique étant constitué de PVC, il est plus perméable à l'oxygène que le verre [R. GEORGIN (1986)].

II.4. EVOLUTION DE L'INDICE D'IODE DES HUILES AU COURS DU STOCKAGE

Le dosage de l'indice d'iode permettant de juger de l'état d'insaturation de l'huile a été régulièrement effectué au cours du stockage. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 2.

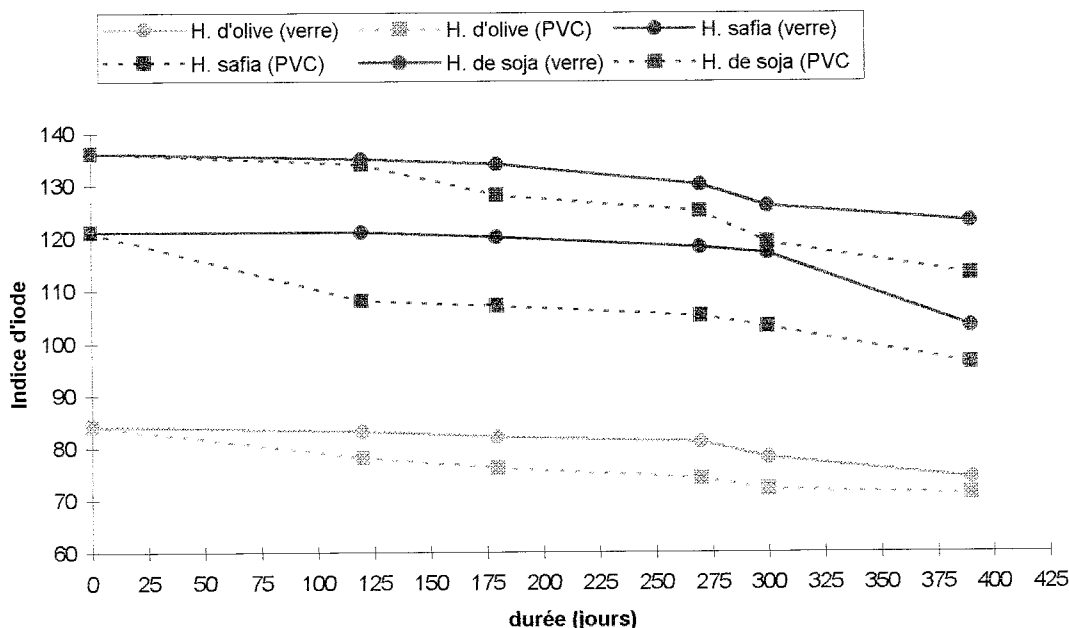


Fig.2 : Evolution de l'indice d'iode des huiles stockées.

La figure 2 montre une diminution de l'indice d'iode pour tous les types d'huiles étudiées conservées en verre ou en PVC. Cette diminution de l'insaturation est directement liée à l'oxydation de l'huile. On constate que cette diminution de

l'indice d'iode est plus accentuée pour les huiles emballées en PVC. Ce qui montre que cette matière est plus perméable à l'oxygène que le verre [GEORGIN (1986)].

Néanmoins, l'analyse de la figure 2 permet d'observer une stabilité relative de l'insaturation pendant 180 jours (6 mois) pour les huiles emballées en verre. Cette période est beaucoup plus réduite pour les huiles emballées dans le PVC (moins de 90 jours). La figure 2 montre aussi que l'huile de soja et le mélange tournesol-colza s'oxydent plus rapidement que l'huile d'olive, notamment pour les huiles stockées dans le PVC.

L'huile d'olive s'oxyde relativement moins vite que les huiles polyinsaturées de graines et ceci pourrait être expliqué par :

- Son indice d'iode assez bas.
- L'absence d'acides gras à doubles liaisons conjuguées, du fait qu'elle est à l'état vierge [COI (1989)].

En effet, l'opération de décoloration des huiles pendant le raffinage provoque la conjugaison des doubles liaisons [DENISE (1983); HELME (1980)]. Les tocophérols de l'huile d'olive sont intégralement conservés du fait qu'elle n'a pas subi de raffinage [COI (1981)].

II.5. EVOLUTION DE L'INDICE DE PEROXYDES

Les résultats obtenus lors du suivi de l'évolution de l'indice de peroxydes des huiles stockées (en m.Eq O₂/kg) donnent la figure 3.

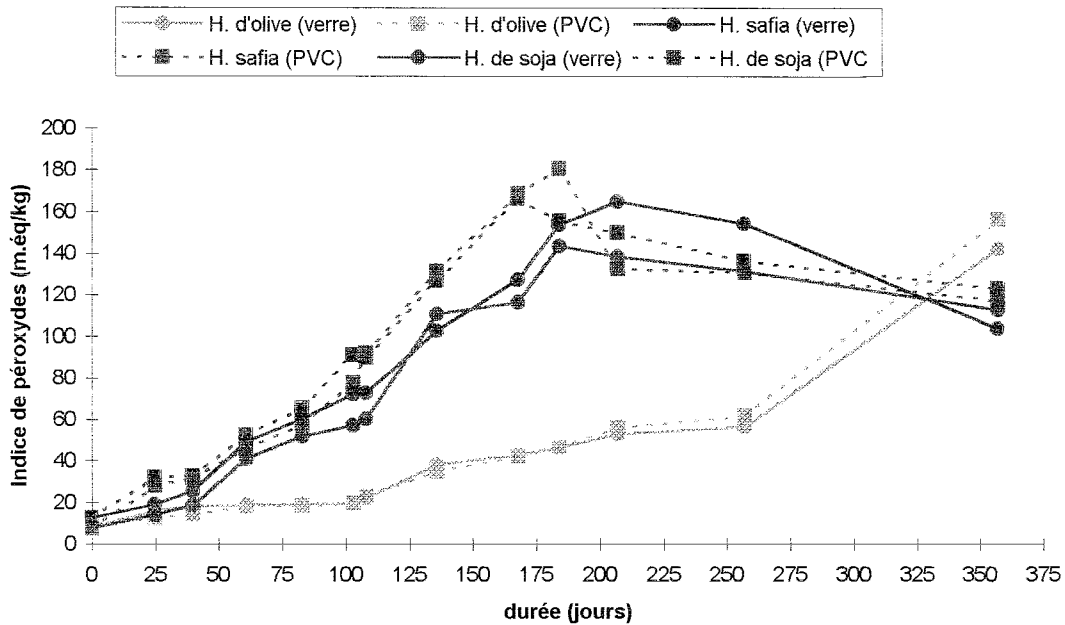


Fig.3 : Evolution de l'indice de peroxydes des huiles stockées.

La figure 3 permet de faire les observations suivantes : la vitesse de peroxydation de l'huile d'olive est moins accentuée que celle des huiles de graines quelle que soit la nature de l'emballage. Pour l'huile « safia », les peroxydes commencent à se décomposer en aldéhydes et cétones à partir du 250^{ème} jour pour l'huile en emballage de verre et à partir du 180^{ème} jour pour l'emballage PVC. Pour l'huile de soja, la même tendance est observée.

Quant à l'huile d'olive, cette transformation des peroxydes en produits secondaires d'oxydation n'apparaît pas la première année de conservation. La stabilité de l'huile d'olive étant plus importante du fait de sa teneur en tocophérols et polyphénols qui ralentissent l'oxydation et qui protègent ainsi les acides gras essentiels. De plus, la teneur en acides gras polyinsaturés de l'huile d'olive est moindre que celle de la « safia ; elle est donc moins sensible à l'oxydation [VASQUEZ RONCERO (A) (1978)].

II.6. ETUDE DE L'ALTERATION DES HUILES PAR SPECTROPHOTOMETRIE

L'auto-oxydation est un ensemble de réactions chimiques très complexes car il y a un grand nombre de voies chimiques et d'isomères possibles. Les produits d'auto-oxydation des corps gras possèdent des spectres caractéristiques dans l'ultraviolet (annexe 5).

La spectrophotométrie U.V permet donc de suivre l'état d'oxydation des matières grasses. Les composés carbonylés dans lesquels le groupe cétonique est conjugué avec deux doubles liaisons (en particulier les dicétones éthyléniques qui font partie des produits secondaires d'auto-oxydation possèdent un maximum d'absorption à 270 nm. L'hydropéroxyde linoléique et les diènes conjugués pouvant résulter de sa décomposition présentent une bande d'absorption au voisinage de 232 nm.

Les triènes conjugués qui peuvent exister naturellement dans certains corps gras ou qui se forment au cours de traitements industriels des corps gras, (décoloration par les terres activées par exemple), présentent une bande d'absorption triple dont le maximum principal se situe au voisinage de 268 nm, un des maxima secondaires au voisinage de 278 nm et les minima au voisinage de 262 et 270 nm. L'huile d'olive vierge montre un pic entre 203 et 208 nm [GRACIAN (1968)]. L'étude de l'intervalle 220 à 300nm est donc particulièrement intéressante pour révéler l'état d'oxydation de l'huile et une possible adultération. En pratique, on mesure E_{232} et E_{270} recommandés par la norme CODEX.

Nous avons suivi l'évolution de $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ à $\lambda=232$ nm et $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ à 270 nm des différents types d'huiles au cours du temps :

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A\lambda}{C * d}$$

- Où :
- E, extinction spécifique.
 - $A\lambda$, absorbance mesurée à la longueur d'onde λ .
 - C, concentration de la solution en g/100ml.
 - d, épaisseur de la cuve en cm.

La concentration est de 1% et le parcours optique est de 1cm.

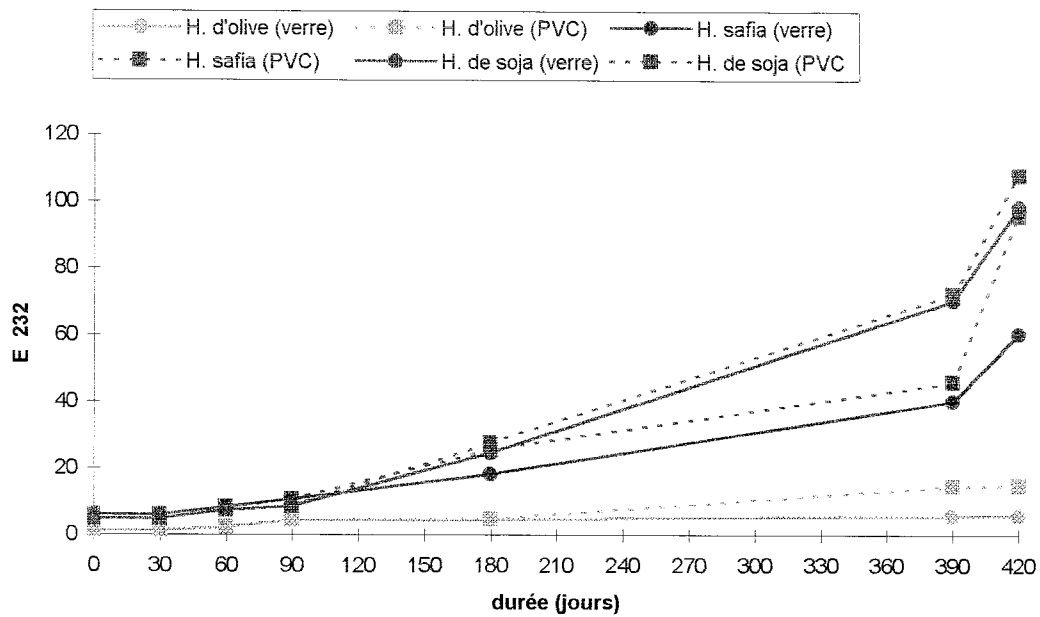


Fig.4 : Evolution de $E_{1cm}^{1\%}$ à 232 nm.

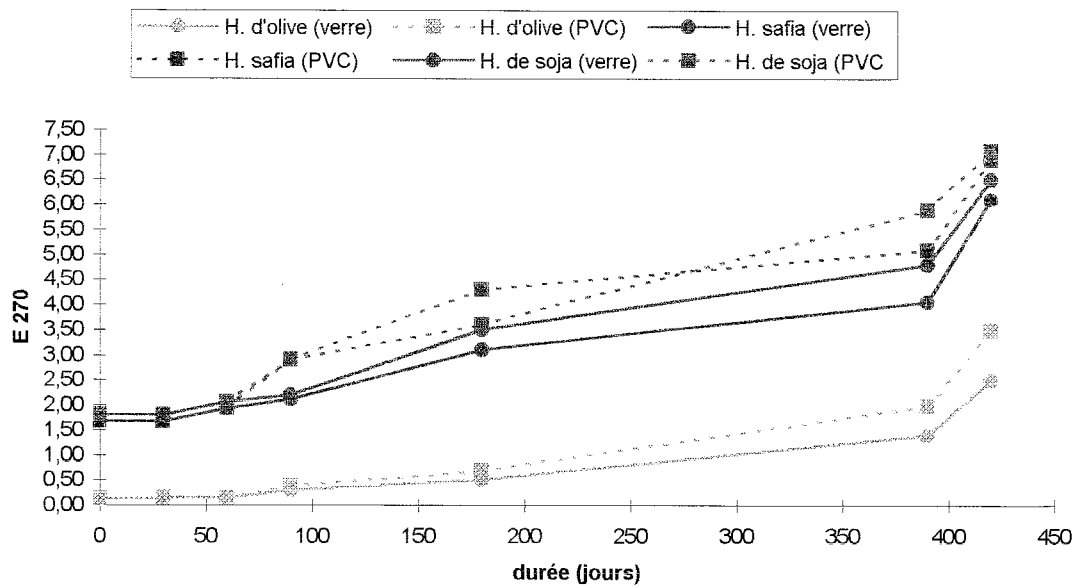


Fig. N°5 : Evolution de $E_{1cm}^{1\%}$ à 270 nm.

D'après les figures 4 et 5 donnant l'extinction spécifique en fonction du temps, nous remarquons bien que pour les huiles « safia » et de soja, les valeurs sont plus importantes que celles de l'huile d'olive du fait que les huiles « safia et soja ont subi lors du raffinage la décoloration par les terres activées, étape qui entraîne une

modification chimique des chaînes grasses polyinsaturées. Le fait que $E_{232}^{1\%}$ augmente plus pour la « safia » et le soja que pour l'huile d'olive prouve que ces huiles se sont peroxydées plus vite que cette dernière, $E_{270}^{1\%}$ augmente aussi au cours du temps, mais il est plus important à partir d'une année de conservation. Ce qui prouve bien l'apparition des produits secondaires d'oxydation et en particulier des dicétones.

L'huile d'olive étant vierge et de plus considérée comme huile monoinsaturée avec environ 70 à 80% d'acide oléique, L'apparition des diènes conjugués responsables de l'absorption à 232nm est beaucoup plus faible que pour les autres huiles raffinées (safia et soja). La comparaison avec les huiles de graines montre qu'à 232 nm, les produits secondaires d'oxydation sont présents en plus grande quantité notamment pour celles stockées dans du PVC. A 270 nm, la comparaison devient peu fiable, car les huiles raffinées présentent des diènes et des triènes conjugués formés au cours de la décoloration.

II.7. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude confirment bien que l'huile d'olive est beaucoup plus résistante à l'altération en général et à l'oxydation en particulier que les huiles de graines auxquelles nous l'avons comparé. Les conclusions obtenues sont en concordance avec les travaux de ANDRIKOPOULOS (1989). Nous notons que les phénomènes d'altération sont beaucoup plus accentués à partir du 180^{ème} jour qui coïncident avec le début des températures estivales.

Par ailleurs, la comparaison des extinctions à 232 nm et à 270 nm aux normes du CODEX ALIMENTARIUS et qui sont $E_{232} \leq 3,50$ et $E_{270} \leq 0,25$ montre que l'huile d'olive étudiée dépasse ces normes à partir du 3^{ème} mois de conservation. En fait, l'huile d'olive en Algérie a toujours posé le problème de son altération dès la sortie du moulin et ceci est du au fait :

- Que les méthodes de récolte des olives utilisent surtout le gaulage qui blesse les fruits, d'où une attaque des moisissures causant une auto-oxydation rapide.
- Les olives sont souvent stockées avant traitement, ce qui accroît les indices indiquant l'altération. D'ailleurs, cet état pose le problème de la commercialisation des huiles d'olive algériennes sur le marché mondial.

II.8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDRIKOPOULOS N.K. (1989) : « Deterioration of some vegetable oils : after two years storage of fried and non fried samples », Rev. Fse corps gras, Vol. 14, p. 213 à 215.
- C.O.I. (1981) : « Caractéristiques de la composition des huiles d'olive », T. 15, Doc. N°28, Madrid.
- CHEFTEL (1980) : « Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments » , Tome 1, Ed. Tech. Et Doc., Paris, p. 303 à 327.
- CODEX ALIMENTARIUS (F.A.O. - O.M.S.) : « Normes CODEX pour les huiles d'olives vierges et raffinées et pour les huiles grignons d'olive raffinée », Norme mondiale, (1983).
- DENISE J. (1983) : « Le raffinage des corps gras », Ed. Westhoeff, Dunkerque.
- DERACHE R. (1977) : « Problèmes d'emballages des corps gras, le problème de la toxicité des matières plastiques, Rev. Fse corps gras, Vol. 48, p. 607 à 610.
- DODET B. (1991) : « La chasse aux radicaux libres oxygénés », Biofuture N°101, p. 24 à 30.
- FRANCOIS R. (1974), LOURY M. (1964) : « Contribution à l'étude sur l'autoxydation des corps gras », Chimie et industrie 91 (6), p. 650 à 653.
- FRANCOIS R. (1974) : « Les industries des corps gras » , Biochimie - extraction - raffinage - nuisances et réglementation, Ed. Tech. et Doc.
- GRACIAN J. (1968) : « Analysis of fats and fat products », Tome II, Ed. H.A. Boekenoogen, p. 315 à 606.
- GEORGIN. R. (1986) : « Conditionnement et conservation des corps gras alimentaires », Rev. Fse corps gras, Vol. 01, P. 7 à 10.

-
- HELME J.P. (1980) : « influence des techniques sur la qualité des produits alimentaires dans l'industrie des corps gras », *Oléagineux*, Vol. 35, N°2, p. 93 à 103.
 - HILDITCH P., WILLIAMS P.N. (1964) : « The chemical constitution of natural fat », 4^{ème} ed., Ed. Chapman and Hall Ltd, Londres.
 - KARLESKIND A. (1992) : « Manuel des corps gras », Ed. Tech. et Doc.
 - MULTON J.L. (1982) : « Analyse des constituants alimentaires », Vol. 4, (Ouvrage collectif), Ed. Tech et Doc.
 - PERRIN J.L. (1992) : « Evolution des corps gras au cours de leurs utilisations alimentaires », *Manuel des corps gras*, Ed. Tech. et Doc., p. 1015 à 1019.
 - THOMAS J.C. (1977) : « Compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments », *Rev. Fse corps gras*, Vol. 46, p. 599 à 601.
 - VAZQUEZ RONCERO A. (1978) : « Les polyphénols de l'huile d'olive et leur influence sur les caractéristiques de l'huile », *Rev. Fse corps gras*, Vol. 04, p. 21 à 263.
 - WOLFF J.P. (1966) : « Altérations des corps gras : autoxydation », *Rev. Fse corps gras* 13, p.165.
 - WOLFF J.P. (1968) : « Manuel d'analyses des corps gras », Ed. Azoulay, Paris.
 - WOLFF J.P. (1977) : « Migration dans les corps gras des traces de chlorure de vinyle monomères des emballages », *Rev. Fse corps gras*, Vol. 47, p. 603 à 606.

CHAPITRE 3

**QUELS SONT LES CHANGEMENTS INDUITS PAR LES
TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA QUALITE ET LA
COMPOSITION RESPECTIVES DES HUILES ETUDIEES ?**

CHAPITRE III

QUELS SONT LES CHANGEMENTS INDUITS PAR LES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA QUALITE ET LA COMPOSITION RESPECTIVES DES HUILES ETUDIEES ?

INTRODUCTION

La cuisson par friture est un mode de préparation des aliments qui est actuellement fort répandu. Ainsi, sont notamment traités des tonnages importants de pomme de terre et de poisson. Ces fritures font généralement intervenir un grand volume de matières grasses. Les matières grasses utilisées sont très variées et dépendent de l'approvisionnement et des traditions culinaires locales.

En Algérie, ce sont généralement les huiles de tournesol et de colza qui sont les plus consommées. Récemment, d'autres huiles ont été importées (l'huile de soja, l'oléine de palme, arachide, ...), et en moindre quantité l'huile d'olive..

Dans ce travail, nous allons essayer de comparer l'action de la chaleur sur les huiles de soja, tournesol, colza, par rapport à l'huile d'olive. Depuis 1960, les problèmes d'ordre biochimique, toxicologique et nutritionnel posés par le chauffage des corps gras alimentaires ont fait l'objet d'un véritable foisonnement de travaux originaux, complétés par une importante série de revues et mises au point. Parmi ces travaux, on peut citer ceux de ARTMAN (1969), PERKIN (1976), POTEAU et CAUSERET (1971) et beaucoup d'autres chercheurs de divers laboratoires.

Néanmoins, la diversité des huiles de par le monde, et les caractéristiques spécifiques de chaque type d'huile font que les extrapolations des résultats restent hasardeuses lorsque l'on passe d'un type d'huile à un autre. Aussi, y a-t-il nécessité d'étudier des huiles inhérentes à un régime alimentaire donné soit d'un pays ou d'une région particulière.

Par ailleurs, au stade de l'utilisation en cuisine, les traitements thermiques vont de la simple fusion de corps gras concrets suivie d'un chauffage très bref

(exemple : le beurre) jusqu'à la friture profonde (par exemple pour la préparation de pomme de terre frites, de beignets ou de poissons). Jusqu'à présent, c'est toujours la friture profonde qui a retenu l'attention des nutritionnistes et des toxicologues, puisqu'elle implique un chauffage à température élevée d'une assez longue durée, souvent répété un plus ou moins grand nombre de fois.

Bien que cela puisse paraître étonnant, on a peu de renseignements sur la manière dont les opérations de friture profonde sont conduites dans les cuisines familiales, dans les cuisines collectives, dans les restaurants ou dans les industries.

En 1973, une enquête réalisée par LESIEUR B. (1973) en France, dans cinq villes, sur une centaine de familles, avec un total de 760 mesures, a permis de déterminer objectivement les températures maximales atteintes par les bains de fritures dans la préparation des pommes de terre frites. Pour apprécier la signification des résultats de cette enquête, il faut savoir qu'on peut préparer de bonnes frites bien dorées sans dépasser 170°C. Or, on voit que dans 20% des cas les températures se situaient au dessus de 195°C et que dans la proportion de 7% elles dépassaient 214°C

Influence des traitements thermiques sur la composition des corps gras

Nous savons que les matières grasses soumises pendant des temps plus ou moins longs à l'action de la chaleur en présence de l'oxygène de l'air comme c'est le cas dans les opérations de fritures ménagères donnent naissance à de nombreux composés provenant de dégradations thermiques et oxydatives. Les aliments eux-mêmes au cours de la cuisson apportent des éléments qui leur sont propres (huiles hautement insaturées dans le cas des fritures de poisson, par exemple, et qui sont souvent des facteurs d'instabilité.

Ces modifications chimiques sont souvent plus ou moins accentuées. Elles sont fonction de la sévérité du mode d'utilisation [SEBEDIO et al (1987)] et se manifestent de deux façons :

- Apparitions de produits « légers volatils », responsables de l'odeur particulière de « friture » et provenant de scissions et de dégradation des triglycérides.
- Formation dans le bain de produits « lourds » non distillables, colorés, résultants notamment de polymérisations et d'isomérisations des molécules de glycérides insaturés ainsi que d'oxydation [PERMANYER et al (1986)].

Ces modifications n'ont pas toutes la même importance. Les produits volatils ont une odeur plus ou moins désagréable qui peut conditionner le choix par la ménagère de tel ou tel type d'huile.

Il n'en reste pas moins au point de vue des qualités organoleptiques et de la valeur alimentaire de l'aliment cuit, que ce sont les modifications subies par le bain qui sont de loin les plus importantes. Car, en définitive, le non volatil c'est ce qui sert à cuire l'aliment qui s'additionnant à celui-ci, transite dans l'organisme. Aussi, est-il bon de savoir que pour les pommes de terre, une frite retient 5 à 10% d'huile et que pour les chips, le pourcentage est d'environ de 40% [R. GUILLAUMIN (1977)].

1. Fraction volatile

Pour ce qui est de la fraction volatile, 64 composés ont été identifiés dans la fraction neutre des produits volatils résultants du chauffage de l'huile de maïs pendant 30 heures. Ces 64 composés appartiennent aux espèces chimiques suivantes : hydrocarbures insaturés, cétones, composés aromatiques. Quelques composés ramifiés ont été également isolés.

L'étude de la fraction acide des produits volatils de l'huile de maïs formés dans les mêmes conditions a permis à CHANG (cité par GUILLAUMIN (1973), d'isoler 30 composés différents. Ce sont des acides saturés, des acides insaturés, des acides cétoniques, des hydroxyacides, des diacides.

Ces travaux nous montrent l'importance des modifications subies par les corps gras chauffés et surtout sur les phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse qui conditionnent directement ou indirectement les transformations qui s'accomplissent dans le même temps au sein du bain de friture.

2. Formation de produits non volatils (E.C.N.)

Les produits non volatils restent dans le bain d'huile et se combinent à l'aliment frit, ce sont donc les plus importants pour le nutritionniste. Ainsi, pendant l'utilisation du bain de friture se forment en plus ou moins grande quantité, les polymères glycéridiques ; ceux-ci ont deux origines, ce sont très schématiquement :

- a) Les polymères thermiques qui apparaissent en l'absence d'air qui sont dus principalement à des condensations de DIELS-ALDER entre deux monomères.
- b) Les polymères d'oxydation provenant de la décomposition des hydroxydes qui se sont formés à basse température ou durant les cycles d'utilisation.

A côté de ces réactions de polymérisation, se produisent également des cyclisations internes pour les acides gras polyinsaturés (cyclisation intramoléculaire). Enfin, se créent en raison des contacts entre la matière grasse chaude et l'air, des composés résultants uniquement de l'oxydation des acides gras.

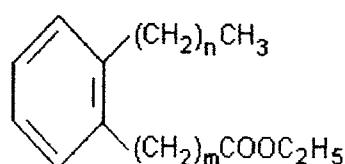
A. Formation d'acides gras libres, d'oxyacides et d'oxypolymères

Lorsque l'on cuit un aliment dans un bain de friture, il se produit un départ d'eau sous forme de vapeur. Cette vapeur en bain ouvert, augmente la surface de contact entre l'huile chaude et l'air ; ceci a deux conséquences :

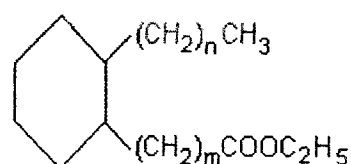
- Il y a formation de produits d'oxydation des acides gras, que ces acides gras soient contenus dans la molécule de glycérides ou libres.
- Il y a apparition par hydrolyse, d'acides gras libres de constitution du glycéride.

B. Formation de composés cycliques monomères

ARTMAN (1969), dans une huile de soja partiellement hydrogénée et chauffée à 182°C pendant 85 heures, a isolé à partir de la fraction distillable mais non complexable des esters méthyliques, des acides gras, un certain nombre de composés cycliques du type benzène substitué. En 1971, ARTHMAN et SMITH, cités par M. GENTE (1977), ont isolé de nombreux composés cycliques.



Esters cycliques insaturés



Esters cycliques saturés

$$m + n = 10$$

C. Dimères et polymères thermiques

Les quantités qui apparaissent sont toujours faibles dans un chauffage normal (pour les pommes de terre 180°C). Par contre, si l'on dépasse les températures normales d'utilisation, il s'en forme en quantités importantes.

Pour expliquer la formation de ces polymères, les auteurs ont proposé un mécanisme de condensation du type de DIELS-ALDER, entre deux molécules de monomères donnant un cycle. Cette hypothèse étant confirmée par la suite par des analyses expérimentales plus perfectionnées.

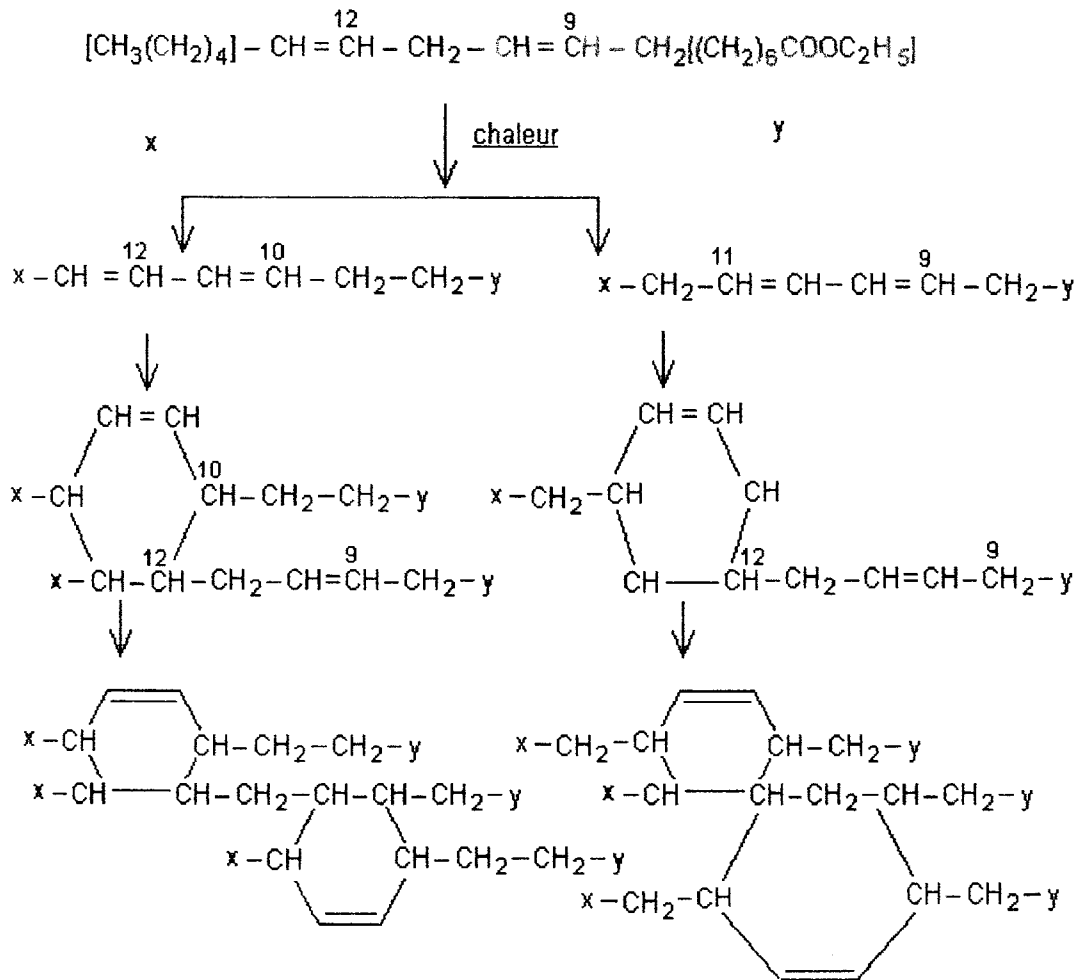
Des travaux de CHANG, (cité par GUILLAUMIN (1973)), ont démontré l'influence du degré d'insaturation des acides gras du glycéride sur leur aptitude à subir une dégradation plus ou moins accusée lors de leur chauffage.

En résumé, si nous prenons comme base un triglycéride quelconque riche en acides gras insaturés, le chauffage à l'air peut se traduire par :

- L'apparition d'un cycle sur une molécule d'acide gras polyinsaturé.
- L'apparition d'un pontage entre deux molécules d'A.G. insaturés à l'intérieur d'une molécule de glycéride.

- La formation de glycérides dimères.
- La formation de glycérides trimères.

Les réactions sont résumées comme suit :



Polymérisation thermique du linoléate d'éthyle (condensation de DIELS et ALDER).

L'ensemble des produits non volatils sont regroupés sous le nom d'espèces chimiques nouvelles. Ces produits sont susceptibles d'être retenus par l'aliment frit, donc ils vont transiter avec lui dans l'organisme. Aussi, du point de vue des qualités organoleptiques et de la valeur nutritionnelle de l'aliment cuit, la connaissance des transformations subies par la fraction non volatile est de loin la plus importante. Vu leur incidence dans l'alimentation, ces produits ont fait l'objet de plusieurs études qui

ont permis de les regrouper en catégories (les acides gras libres, les oxyacides, les oxypolymères et les composés cycliques monomères).

Nous pouvons conclure que les matières grasses polyinsaturées chauffées à l'air sont le siège de modifications se traduisant par l'apparition de polymères ; ceux-ci présentent généralement dans leur molécule un cycle. Il s'agit notamment :

- de polymères intermoléculaires (entre glycérides ou entre acides gras sur un même glycéride) ;
- de polymères intramoléculaires résultant de la cyclisation d'une molécule d'acide gras insaturé, le cycle étant plus ou moins insaturé.. Ces produits sont toujours accompagnés d'isomères. De ce fait, la complexité du milieu lipidique soumis au chauffage est très grande.

Cependant, il faut tenir compte que dans la plupart des travaux cités, les fritures sont faites à des températures forcées de 250 à 300°C et qu'il y a donc lieu de voir ce qui se passe à des températures normales de fritures (150 à 180°C). Aussi, dans le présent travail, on a étudié les huiles habituellement consommées en Algérie et ceci à différentes températures de chauffage afin de pouvoir déterminer les changements de composition qui interviennent au cours du chauffage et de déterminer les températures optimales d'utilisation.

III.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET CONDITIONS DE CHAUFFAGE

III.1.1. NATURE DES HUILES

Les huiles étudiées dont la provenance et les conditions d'obtention ont été décrites au chapitre 1, sont chauffées dans des récipients en acier inoxydable. La température de l'huile est contrôlée par thermostat. Le rapport de bain de friture est ainsi défini :

$$R = \frac{S}{P}$$

Où : - S, surface exposée à l'air (dm²).

- P, poids de l'huile chauffée (kg).

Dans le présent travail, R = 2,4.

III.1.2. TRAITEMENTS THERMIQUES A 170° ET 220°C

Les récipients dans lesquels sont chauffées les huiles sont en acier inoxydable ayant un diamètre de 5,5cm et une capacité de 100 g. Le chauffage s'effectue dans un bain thermostaté. Les températures choisies sont 170° et 220°C simulent une friture normale et une autre forcée pendant 5 , 10 et 20 heures.

III.2. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES CHAUFFEES EN FONCTION DU TEMPS

III.2.1. EVOLUTION DE L'INSATURATION (INDICE D'IODE)

Celle-ci est suivie par la détermination de l'indice d'iode. La méthode utilisée est celle de WIJS (norme 2-205 de l'U.I.C.P.A. méthode II.D.7), décrite au chapitre 1 paragraphe I.2.2.2.

III.2.2. EVOLUTION DE L'INDICE DE REFRACTION

L'indice de réfraction est mesuré selon la méthode normalisée 2-102 de l'U.P.C.A. (méthode II.D.2.) décrite au chapitre 1 paragraphe I.2.1.1. Cette mesure est effectuée à température constante.

III.2.3. EVOLUTION DE LA VISCOSITE

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre modèle « HAAKE » de type V.T. 181 à température constante. Le principe de la mesure est décrit au chapitre 1 paragraphe I.2.1.3.

III.2.4. EVOLUTION DE L'ABSORBANCE PAR ULTRAVIOLETTE

Les mesures sont réalisées en conformité avec la norme 2-505, méthode II.D.23 de l'U.I.C.P.A. Celle-ci est basée sur le fait que les produits d'oxydation des corps gras possèdent des spectres caractéristiques dans l'ultraviolet. Le principe étant décrit dans le chapitre 1, paragraphe I.2.1.4.

III.2.5. EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

La méthode utilisée décrite au chapitre 1 est basée sur la norme 2-301 de l'U.I.C.P.A. (méthode II.D.19). La présente norme décrit des méthodes de

transformations des huiles ainsi que les acides gras. Les esters méthyliques ainsi obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

III.3. ETUDE DES COMPOSES APPARUS AU COURS DU CHAUFFAGE

L'utilisation des corps gras comme fluide caloporteur pour la cuisson des aliments est extrêmement répandue sur le plan ménager que sur le plan industriel. A la suite de la cuisson, une quantité variable du corps gras mis en œuvre reste associée à l'aliment cuit, et est ingérée par le consommateur. La qualité de ce corps gras, avant et surtout après utilisation est de ce fait importante à connaître.

Or, lors de la cuisson, quel que soit le type, le corps gras est toujours porté à une température élevée en présence d'air. Il s'ensuit que les chaînes grasses sont le siège d'attaques d'origines oxydatives et thermique qui vont modifier leur structure chimique et donc altérer la qualité du corps gras mis en œuvre. [J.L. PERRIN (1985)]

La friture d'aliments dans une huile s'accompagne de la formation d'un nombre important de composés volatils ou non. La température de bain de friture, son mode d'utilisation, le choix de la matière grasse sont des paramètres fondamentaux qui conditionnent la bonne ou la mauvaise conservation de la matière grasse.

Il faut donc savoir que, pour le nutritionniste, les produits les plus importants à connaître sont les composés non volatils qui vont transiter avec l'aliment frit dans l'organisme. Ces composés sont formés d'acides gras libres, d'oxyacides, d'oxypolymères, de monomères cycliques, de dimères et de polymères. [R. GUILLAULIN (1977)]

L'ensemble de ces substances sont appelées les « espèces chimiques nouvelles » E.C.N.

III.3.1. DETERMINATION DES ESPECES CHIMIQUES NOUVELLES (E.C.N.) DANS LES HUILES CHAUFFEES

La méthode utilisée est celle décrite par GUILLAUMIN (1973). Elle est basée sur la chromatographie des esters méthyliques des acides gras des huiles sur colonne d'alumine et élution avec des solvants de polarités variables

a. Choix de l'alumine

L'alumine utilisée est une alumine pour chromatographie PROLABO, ref. 21013, calibrée module AFNOR 18 :23. Elle est hydratée à un pourcentage d'eau de $20 \pm 1\%$. Chaque préparation d'alumine est contrôlée par une chromatographie d'huile témoin.

b. Préparation des esters méthyliques

Les esters méthyliques sont préparés dans une fiole rodée avec arrivée latérale d'azote. On y introduit 1g d'huile, 15ml de méthanol et 0,3ml de potasse méthanolique normale. On chauffe sous reflux 15 à 20 minutes. L'extraction des esters est faite :

- 4ml de chloroforme + 4ml d'eau distillée.
- 4ml de chloroforme + 2ml d'eau distillée.

Les phases chloroformiques sont réunies et lavées deux fois par 2ml d'eau distillée. Elles sont ensuite séchées sur sulfate de sodium. La totalité du solvant est évaporée au bain marie (60 à 65°C) sous un léger courant d'azote.

c. Préparation de la colonne

La séparation des esters méthyliques est réalisée sur une colonne de 11mm de diamètre et 300mm de long munie d'un robinet à Téflon ; celle-ci est remplie de 15g d'alumine hydratée en milieu solvant (hexane). L'échantillon (200 à 250mg) d'esters) est introduit quantitativement au moyen de 4 à 5ml d'hexane.

d. Eluants

Les systèmes d'élution choisis permettent de mettre en évidence globalement les E.C.N. qui apparaissent au cours du chauffage. Les systèmes d'élution utilisés et

la composition globale de chaque fraction E.C.N. sont donnés par le tableau suivant :

Tableau 5 : Solvants d'élution des différentes fractions d'E.C.N.
(GUILLAUMIN, 1973).

Fractions	Solvants	Quantités (ml)	Compositions des fractions
I	Hexane 100%	100	Esters méthyliques des acides gras de constitutions des triglycérides des huiles
II	Hexane oxyde d'éthyle (98/2)	70	Riche en acides gras insaturés conjugués
III	Hexane oxyde d'éthyle (50/50)	100	Oxyacides + mélange de produits de P.M. élevés
IV	Oxyde d'éthyle 100%	50	Dimères et polymères d'acides n'ayant pas ou peu subi d'altération du type oxydatif
V	Méthanol chloroforme (50/50)	40	Mélange de polymères du type thermique et oxydatif

c. Remarque :

Cette méthode sert à doser par gravimétrie le poids des fractions « E.C.N. » éluées par les solvants de polarité croissante. Plusieurs pesées entrecoupées d'évaporation sous azote dans un bain marie sont nécessaires pour amener chaque fraction à un poids constant.

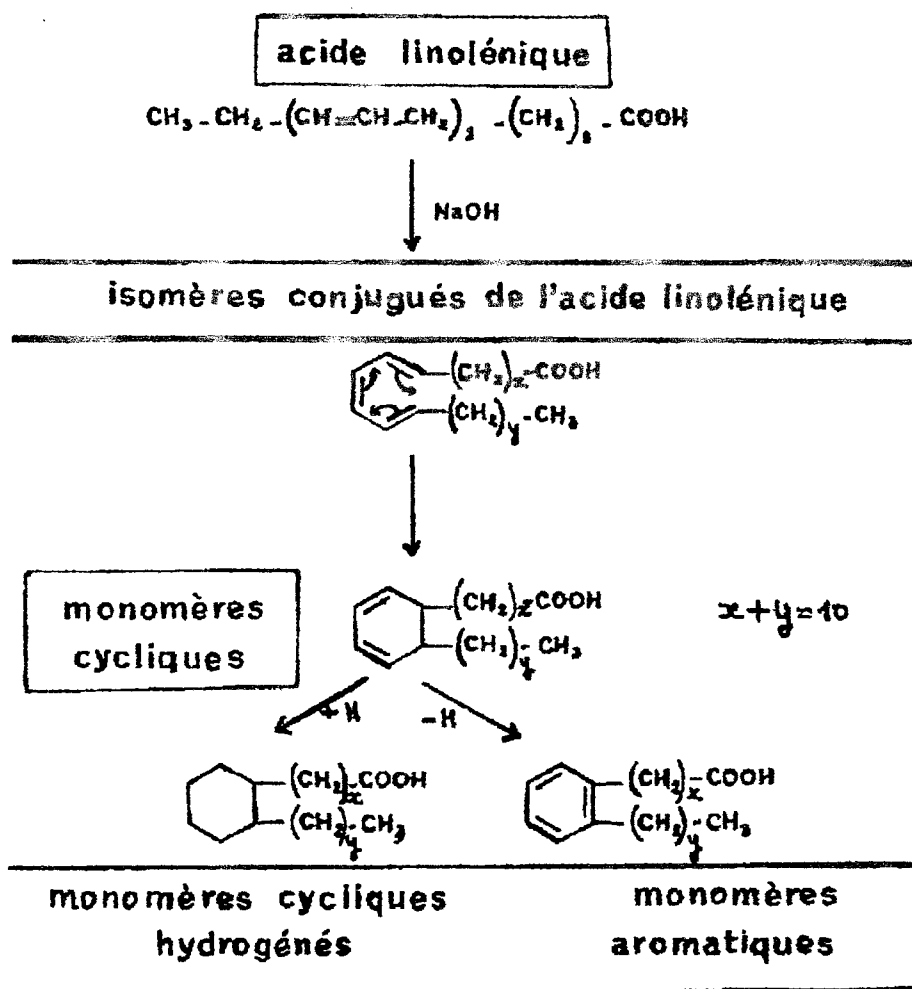
Les fractions II, à V éluées par les solvants polaires contiennent tous les acides gras ayant subis des modifications thermooxydatives. Par convention, nous appelons espèces chimiques nouvelles ou E.C.N. ces acides.

La technique précédemment exposée permet de déterminer d'une façon simple et reproductible le pourcentage des acides gras d'un glycéride ayant subi

des transformations oxydatives ou thermooxydatives. Cette méthode ne nécessite par ailleurs qu'un matériel très peu coûteux, présent dans tous les laboratoires.

III.3.2. LES MONOMERES CYCLIQUES

Ce sont des substances provenant de la cyclisation d'acides gras insaturés au cours du chauffage. Elles proviennent de l'action conjuguée de la chaleur et de l'oxygène de l'air sur les triglycérides et les acides gras. Elles se trouvent dans les produits plus lourds (non volatils) restant dans le bain d'huile. De ce fait elles se retrouvent dans les aliments frits que nous consommons. De plus leur structure chimique peut présenter une nocivité potentielle [N. COMBE, M.S. CONSTANTIN, B. ENTRESSANGLES (1982)]. Leur formation peut être ainsi schématisée. Exemple : monomères cycliques formés à partir de l'acide linoléique.



Isomérisation, cyclisation et aromatisation de l'acide linoléique.
« d'après Monique GENTE, R. GULLAUMIN - 1977 »

Dosage des monomères cycliques dans les huiles chauffées

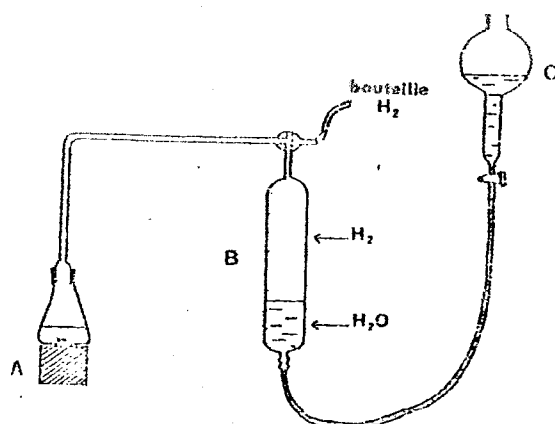
La méthode utilisée a été mise au point par GENTE et al (1977). Celle-ci est basée sur une chromatographie en phase gazeuse sur colonne polaire (7% B.D.S.) des esters méthyliques hydrogénés de l'huile. Dans ces conditions, les monomères cycliques sont situés sur le chromatogramme entre les esters en C_{18} et les esters en C_{20} (annexe 6).

a. Préparation des esters méthyliques

Ils sont préparés de la même manière que lors du dosage des E.C.N. par conséquent, nous avons utilisé ceux préparés précédemment pour le dosage des E.C.N.

b. Microhydrogénation

100mg d'esters, 50mg d'oxyde de platine et 20ml de chloroforme sont introduits dans une fiole munie d'un agitateur magnétique. On met sous légère pression d'hydrogène pendant 3 heures (temps au bout duquel le volume d'hydrogène est stabilisé dans le tube gradué).



Microhydrogénation des esters méthyliques

A : Agitateur magnétique
B : Tube gradué avec robinet à 03 voies pour l'arrivée d'hydrogène
C : Réservoir d'eau distillée.

c. Préparation pour la chromatographie gazeuse

- Les esters hydrogénés sont filtrés sur le coton et rincés par du chloroforme. La totalité du solvant est évaporée sous azote (jusqu'à poids constant).
- L'étalon interne est une solution d'octacosane à 0,5% dans le chloroforme.
- La quantité d'étalon interne ajoutée par rapport aux esters méthyliques hydrogénés est de 1%, à l'aide d'une seringue de 100 μ l.

d. Conditions de la chromatographie en phase gazeuse

- Colonne remplie :
 - * Colonne en verre diamètre interne 1/8 pouce, longueur 3m. Gaz chrom Q, 100 à 120 mesh, 7% BDS.
- Phase stationnaire :
 - * Température du four : 185°C.
 - * Température de l'injecteur et du détecteur : 240°C.

- * Pression d'hélium : 1,9 bar.
- * Etalon interne : solution d'octacosane à 0,5% dans du chloroforme.
- * Quantité injectée : environ 0,5µl d'une solution à 50% dans le chloroforme.

III.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.4.1. EVOLUTION DE L'INDICE D'IODE AVEC LE TEMPS DE CHAUFFAGE

Tableau 6 : Evolution de l'indice d'iode des huiles chauffées.

Temps (h)	Huiles	Test chauffage 170°C			Test chauffage 220°C		
		Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0		75	121	136	75	121	136
5		75	116	134	75	110	132
10		74	112	130	73	100	128
20		73	108	129	72	98	117

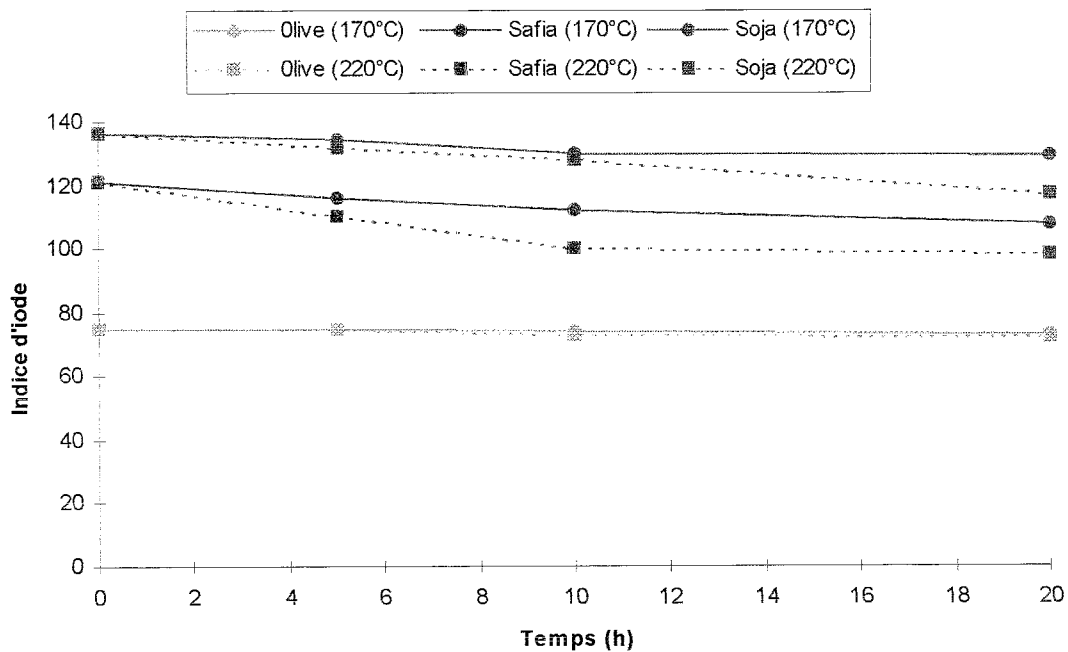


Fig. 6 : Evolution de l'indice d'iode des huiles chauffées.

Nous remarquons effectivement que l'indice d'iode diminue avec le temps de chauffage et la température. La diminution de l'indice d'iode indique un état d'oxydation en relation avec la disparition des doubles liaisons qui se traduit par la formation des composés époxydes et la constitution des ponts entre les molécules qui occupent les doubles liaisons donnant ainsi des polymères. La variation est faible dans le cas de l'huile d'olive. Elle est relativement importante pour les huiles « safia » et de soja.

III.4.2. EVOLUTION DE L'INDICE DE REFRACTION DES HUILES CHAUFFEES

Les mesures ont été effectuées à 20°C et les résultats reportés sur le tableau

7:

Tableau 7 : Evolution de l'indice de réfraction des huiles chauffées.

Huiles Temps (h)	Test de chauffage à 170°C			Test de chauffage à 220°C		
	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0	1,4730	1,4784	1,4782	1,4730	1,4784	1,4782
5	1,4736	1,4798	1,4789	1,4750	1,4828	1,4841
10	1,4745	1,4830	1,4805	1,4773	1,4879	1,4871
20	1,4770	1,4880	1,4870	1,4780	1,4917	1,4930

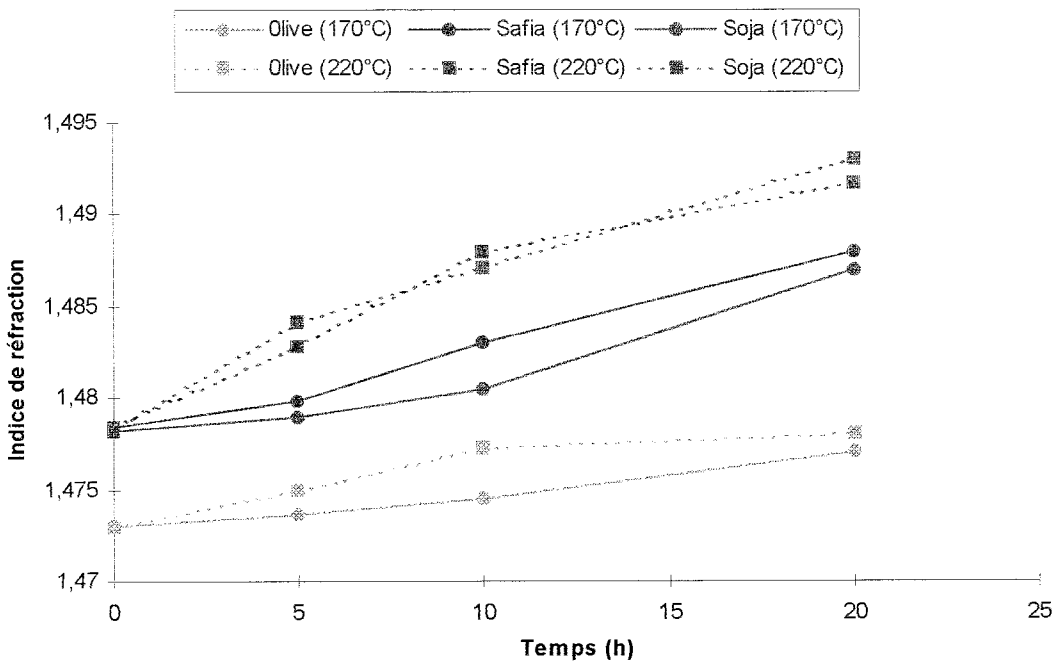


Fig. 7 : Evolution de l'indice de réfraction des huiles chauffées.

D'après ces résultats, nous remarquons que l'indice de réfraction croît en fonction de la température et du temps de chauffage. Il est à noter que la plus faible variation est celle de l'huile d'olive. L'évolution est tout à fait normale car l'indice de réfraction augmente avec la chaîne hydrocarbonées et avec l'insaturation. Ce qui explique que la variation est significative pour l'huile de soja.

III.4.3. EVOLUTION DE LA VISCOSITE AU COURS DU CHAUFFAGE

Rappelons que les mesures ont été faites grâce au viscosimètre de marque « HAAKE » de type V.I.181 (viscotester). Le principe de mesure est le suivant : Un corps tournant entraîné par un moteur synchrone tourne dans la substance à mesurer. Le couple de rotation est une mesure directe de la viscosité. La déformation du ressort de mesure est directement indiquée sur une échelle. Nous avons la viscosité dynamique exprimée en millipascal seconde (mPasec). Les mesures sont effectuées obligatoirement à température constante (20°C). L'unité est le centipoise ou millipascal seconde. Nous obtenons les résultats suivants :

Tableau 8 : Evolution de la viscosité des huiles chauffées.

Temps (h)	Huiles	Test de chauffage à 170°C			Test de chauffage à 220°C		
		Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0		82	76	66	82	76	66
5		84	83	77	91	88	95
10		97	150	165	120	190	199
20		140	210	218	220	270	280

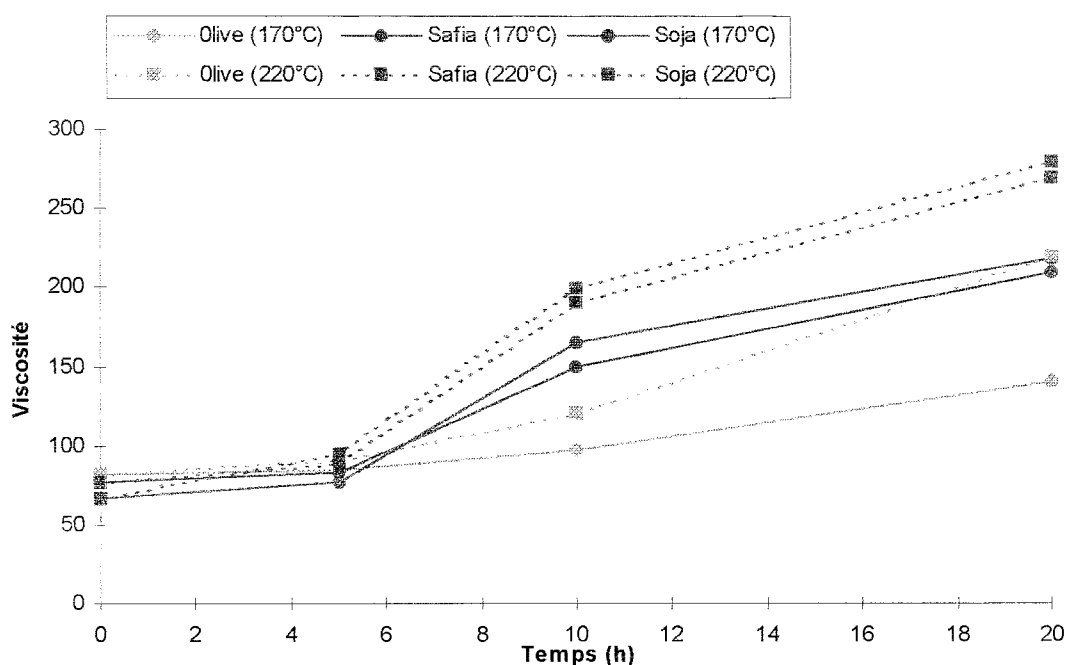


Fig. 8 : Evolution de la viscosité des huiles chauffées.

Il ressort nettement de ce graphique que la viscosité croit en fonction de la température et du temps de chauffage. Ce qui est en relation directe avec la formation de polymères au cours du chauffage. Les variations de viscosité sont assez nettes et permettent d'affirmer que l'on peut utiliser la viscosité en tant que critère d'évaluation des modifications chimiques subies par les huiles lors du chauffage. L'huile d'olive confirme sa meilleure résistance à l'oxydation par rapport aux huiles de graines.

III.4.4. VARIATION DE L'ABSORBANCE DES HUILES CHAUFFÉES PAR SPECTROPHOTOMETRIE

La spectrophotométrie qu'elle soit ultraviolette visible ou infrarouge est basée sur le pouvoir que possède certaines substances d'absorber de l'énergie lumineuse. Le milieu absorbant exerce un choix préférentiel sur les diverses radiations en fonction de leur longueur d'onde. Certaines radiations de longueur d'onde bien déterminées conservent leur intensité initiale incidente, pour elles, le milieu est transparent. D'autres, au contraire, perdent beaucoup d'énergie jusqu'à 90% par exemple. Le milieu est pour elles absorbant.

L'échantillon, ici l'huile, soumis à l'analyse est mis en solution dans l'hexane qui est un solvant inerte en U.V. La quantité de lumière absorbée est directement liée à la quantité de corps absorbant, donc à sa concentration dans le solvant et à l'épaisseur de liquide traversée par la lumière.

L'absorption par un corps quelconque en lumière U.V. est due à la présence de doubles liaisons. Dans l'étude des corps gras, les liaisons multiples conjuguées absorbent entre 220 et 320nm. L'expérience montre que plus une molécule est insaturée plus son spectre d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'ondes et plus son absorption augmente. On sait avec certitude aujourd'hui que les absorptions dans l'ultraviolet ont pour origine la présence dans les huiles de produits d'oxydation des acides gras polyinsaturés.

III.4.4.1. EVOLUTION DE L'EXTINCTION SPECIFIQUE A 232 nm

Tableau 9 : Evolution de l'extinction spécifique à 232 nm.

Huiles \ Temps (h)	Test de chauffage à 170°C			Test de chauffage à 220°C		
	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0	1,25	5,80	4,6	1,25	5,80	4,6
5	11,30	17,2	18,1	13,29	20,0	22
10	12,80	19,5	19,2	13,56	39,43	25
20	13,05	22,0	23	13,92	40,5	51

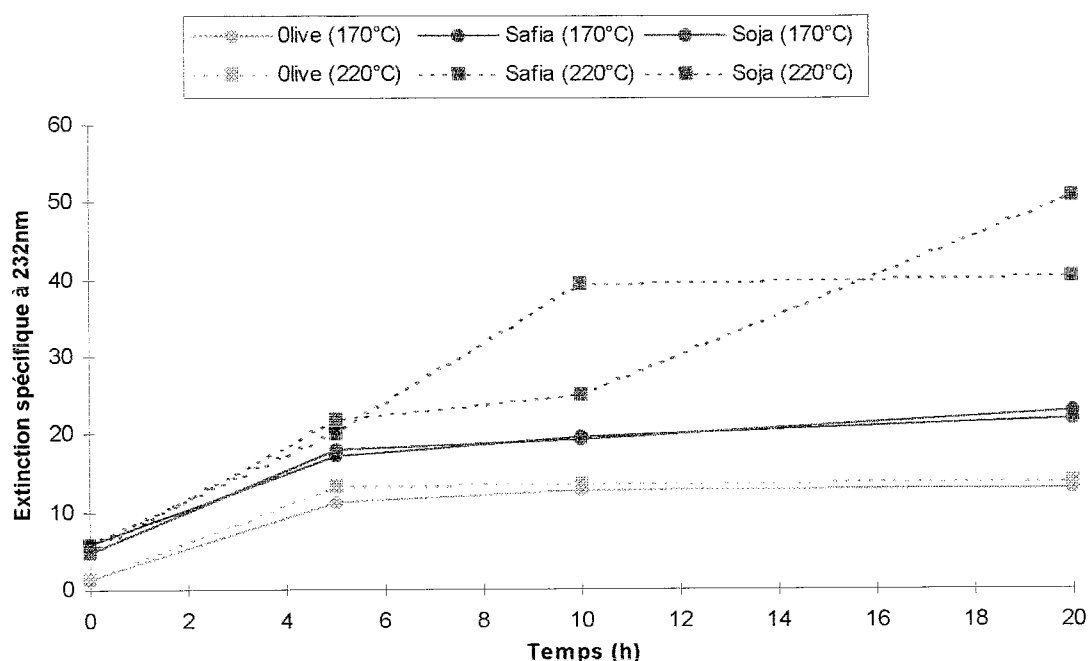


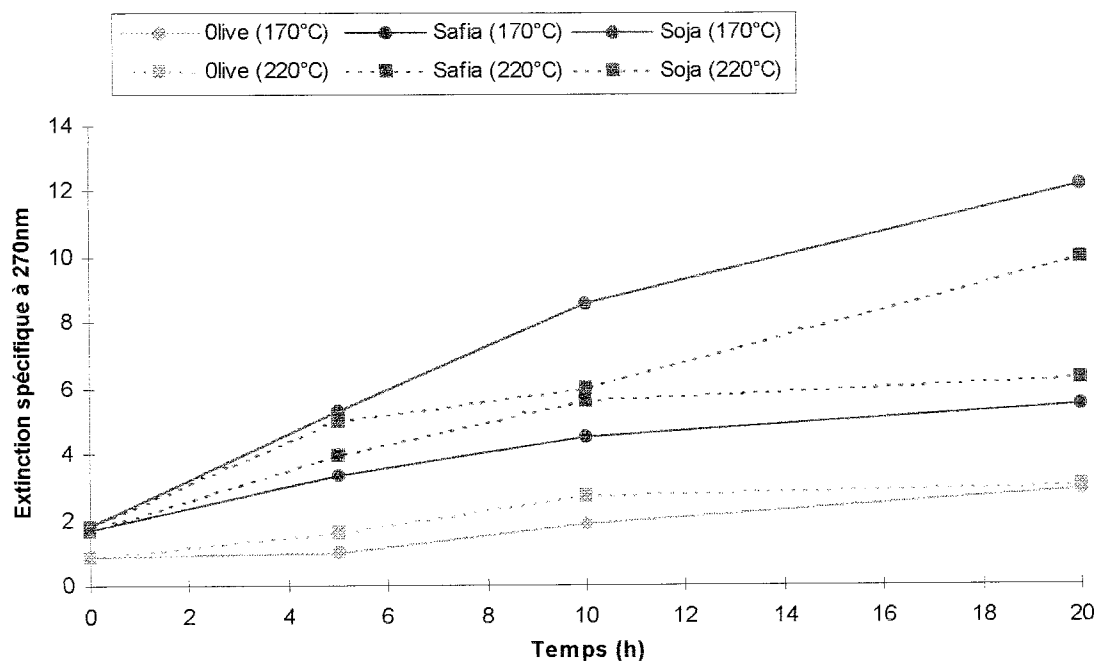
Fig.9 : Evolution de l’extinction spécifique à 232nm $E_{1cm}^{1\%}$

L’absorption à 232nm représente lors de l’oxydation d’un corps gras, la formation d’hydroperoxydes linoléiques, diènes conjugués qui absorbent au voisinage de 232nm. Du ce tableau 9 et du graphique 9, nous constatons que les huiles « safia » et soja contiennent une teneur non négligeable en diènes conjugués et que cette teneur s’accroît au cours du chauffage. Cette teneur s’accroît de manière plus accentuée pour la safia et le soja que pour l’huile d’olive qui reste tout de même une huile résistante à la chaleur. Le soja à 220°C s’altère plus que les autres huiles. Ceci est probablement dû à son plus fort taux d’acide linoléique et linoléique.

III.4.4.2. EVOLUTION DE L'EXTINCTION SPECIFIQUE A 270 nm

Tableau N°10 : Evolution de l'extinction spécifique à 270 nm.

Temps (h)	Test de chauffage à 170°C			Test de chauffage à 220°C		
	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0	0,835	1,66	1,80	0,835	1,66	1,80
5	0,977	3,3	5,3	1,604	3,95	5
10	1,825	4,5	8,6	2,7	5,59	6
20	2,9	5,5	12,2	3,021	6,31	10

Fig.10 : Evolution de l'extinction spécifique à 270 nm $E_{270}^{1\%}$

L'absorption à 270 nm est le fait de groupements conjugués ; cependant lorsque l'oxydation d'un corps gras se poursuit, il se forme des produits secondaires d'oxydation en particulier des dicétones α et des cétones α insaturés qui absorbent vers 270nm. De ce tableau et du graphique qui en déduit, nous constatons que la teneur initiale en triènes conjuguées et produits d'oxydation de l'huile de soja est plus élevée que pour les autres huiles étudiées.

- Un fait important à signaler est que l'extinction spécifique de l'huile de soja à 170°C est à chaque fois supérieure à celle chauffée à 220°C. Ceci pourrait s'expliquer par le départ des produits secondaires d'oxydation qui se fait plus vite à 220°C.
- Pour l'huile « safia » chauffée à 220°C, l'extinction spécifique augmente rapidement puis tend à ralentir par la suite. Ceci coïncide avec la formation plus accrue de polymères. Quant à l'huile d'olive, elle reste la moins altérée malgré le chauffage, les absorbances étant les moins élevées.

Nous pouvons conclure quant à la spectrophotométrie ultraviolette, c'est qu'au cours des fritures, on observe une forte augmentation d'absorption à 232nm due à l'apparition des groupements conjugués. A 270nm, on constate le même phénomène moins accentué. Si l'on prolonge le temps de chauffage, les absorptions baissent généralement. Les systèmes polyéniques conjugués qui absorbent entre 305 et 360nm disparaissent du fait des polymérisations.

III.4.5. EVOLUTION DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES CHAUFFEES

La composition initiale en acides gras des différentes huiles étudiées a été déterminées et reportées dans le tableau N°3 au chapitre 1 au paragraphe I.3.3.1.). Nous rappelons tout de même la richesse en acides gras polyinsaturés des huiles « safia » et de soja, car ces acides gras sont responsables de la formation des polymères lors du chauffage [(GUILLAUMIN R. (1977)]. Par contre, l'huile d'olive a une teneur moins marquée en acides linoléique et linoléique. Elle se distingue plutôt par sa teneur élevée en acide oléique.

La préparation des esters méthyliques et leur analyse en chromatographie en phase gazeuse a été décrite au paragraphe précédent (III.2.6.). Nous n'avons retenu que la température de 220°C à laquelle les huiles ont été portées, Car nous avons tenu compte de divers travaux, entre autres ceux de A. GRANGIRARD et F.

JULLIARD (1987), qui précisent que les variations de la teneur en acides gras ne sont perceptibles qu'à partir de 200°C (annexe 7). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant qui regroupe les trois types d'huile. La figure N°11 montre l'évolution des acides oléique, linoléique et linoléique des huiles chauffées.

Tableau 11 : Evolution de la composition en acides gras des huiles chauffées.

Huiles	Olive					« Safia » (60% TR - 40% CZ)					Soja					
	0	5	10	20		0	5	10	20		0	5	10	20		
Acides gras																
Temps (h)	0	5	10	20		0	5	10	20		0	5	10	20		
Palmitique (16 : 0)	13,8	13,9	14,1	14,2		4,8	4,84	4,81	4,81		12,40	12,40	12,45	12,45		
Palmitoléique (16 : 1)	1,50	1,45	1,4	1,3		0,7	0,7	0,69	0,7		-	-	-	-		
Stéarique (18 : 0)	2,7	2,5	3,2	3,5		5,6	5,55	5,53	5,62		3,60	3,61	3,65	3,66		
Oléique (18 : 1)	73,0	72,8	72,5	72,4		41,6	41,5	40,2	39,9		22,8	21,5	21,4	20,2		
Linoléique (18 : 2)	7,7	7,5	7,3	7,1		42,1	42,0	41,9	41,5		55,0	53,5	52,2	50,1		
Linoléonique (18 : 3)	0,7	0,68	0,65	0,62		5,8	5,7	5,5	5,2		6,4	6,2	5,8	5,5		
Arachidique (20 : 0)	0,4	0,4	0,41	0,41		Traces	Traces	Traces	Traces		Traces	Traces	Traces	Traces		
Gadoléique (20 : 1)	0,2	0,2	0,19	0,2		0,8	0,8	0,8	0,7		-	-	-	-		
Béhnéique (22 : 0)	Traces	-	-	-		-	-	-	-		-	-	-	-		
Erucique (22 : 1)	-	-	-	-		Traces	Traces	Traces	Traces		-	-	-	-		

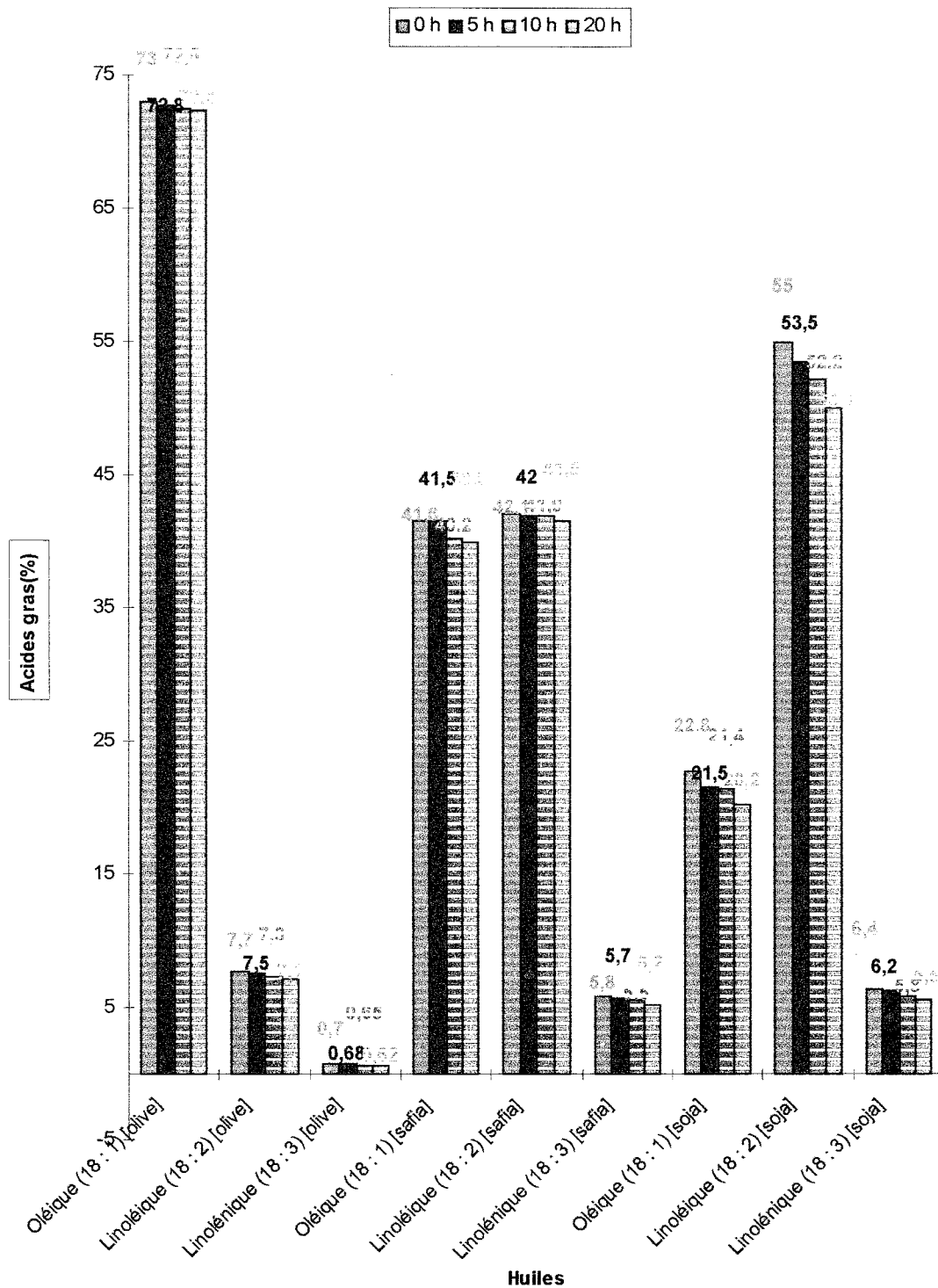


Fig. N°11 : Evolution des acides oléique, linoléique et linoléénique des huiles chauffées.

D'après le tableau N°11 et la figure N°11, nous remarquons que les variations ne sont pas très significatives, mise à part le cas de l'acide linoléique. Les acides gras de l'huile d'olive sont les moins altérés car c'est une huile considérée comme huile monoinsaturée.

Des travaux ont été effectués dans ce sens avec d'autres huiles [A. GRANDGIRARD et F. JULLIARD (1987) et C. CUESTA et al (1991)]. Il en ressort que pour obtenir des modifications importantes dans la composition en acides gras, il faut que les températures soient élevées (plus de 240°C) et que le temps de chauffage aussi (pendant 40heures). Ce qui explique les très légères variations en % d'acides gras que nous avons obtenues.

Nous pouvons tout de même conclure, que la composition des huiles influe sur leur dégradation, car la présence d'acide linoléique a une influence notable sur la formation de monomères cycliques mais à température relativement élevée.

III.4.6. ESPECES CHIMIQUES NOUVELLES APPARUES AU COURS DU CHAUFFAGE DES HUILES ETUDIEES

Les matières grasses soumises pendant des temps plus ou moins longs à l'action de la chaleur en présence de l'oxygène de l'air comme c'est le cas dans les opérations de fritures ménagères ou industrielles, donnent naissance à de nombreux composés provenant de dégradations thermiques et oxydatives. Les aliments eux-mêmes, au cours de la cuisson apportent des éléments qui leur sont propres et qui sont souvent des facteurs d'instabilité.

Ces modifications chimiques sont plus ou moins accentuées. Elles sont fonction de la sévérité du mode d'utilisation et se manifestent par l'apparition de nombreux produits d'altération thermooxydative des acides gras. Toutes ces substances sont regroupées sous le nom d'espèces chimiques nouvelles (E.C.N.).

nombreux produits d'altération thermooxydative des acides gras. Toutes ces substances sont regroupées sous le non d'espèces chimiques nouvelles (E.C.N.).

Une méthode relativement simple a été mise au point par R. GUILLAUMIN (1977), et c'est celle que nous avons utilisé pour doser les E.C.N. des différents types d'huiles étudiées et que nous avons décrite dans le paragraphe III.3. Les résultats obtenus sont représentés sur le graphique suivant :

Tableau N°12 : Evolution des E.C.N. au cours du chauffage des huiles.

Huiles \ Temps (h)	Test de chauffage à 170°C % E.C.N.			Test de chauffage à 220°C % E.C.N.		
	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0	-	4	4,5	-	4	4,5
5	Traces	7,3	8,5	0,8	8,3	8,7
10	1,5	9,8	9,6	2,4	13,5	11,5
20	2,6	13,8	11,0	3,1	17,5	18,0

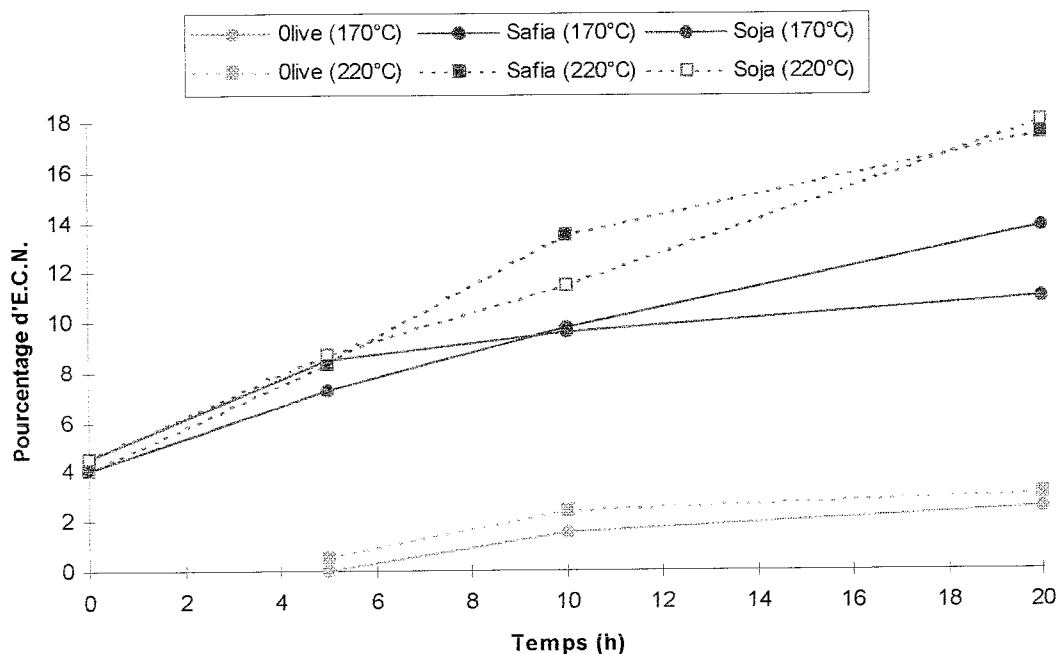


Fig.12 : % d'E.C.N. apparues dans les huiles chauffées

D'après la figure 12, nous constatons que :

- a) La teneur en E.C.N. augmente pratiquement de manière linéaire avec le temps de chauffage.
- b) La teneur en E.C.N. est d'autant plus élevée que la température de chauffage de l'huile est plus haute.
- c) Nous remarquons aussi que l'apparition des E.C.N. est beaucoup plus importante dans les huiles de soja et safia que dans l'huile d'olive.

Dans cette dernière, la teneur en E.C.N. est presque insignifiante malgré la température et le temps de chauffage prolongé. Ce phénomène est probablement lié au degré d'insaturation (indice d'iode : 136 pour le soja, 121 pour la safia et 75 pour l'huile d'olive) et à la teneur en acides linoléiques qui est beaucoup plus importante pour le soja et le mélange tournesol-colza (safia : 60% TR - 40% CZ).

III.4.7. EVOLUTION DES MONOMERES CYCLIQUES DANS LES HUILES CHAUFFEES ETUDIEES

Au cours du chauffage des huiles, des modifications chimiques résultant de l'action conjuguée de la chaleur et de l'oxygène de l'air sur les triglycérides et les acides gras se produisent. Celles-ci se manifestent de deux façons : il y a d'une part apparition de produits légers volatils, responsables de l'odeur de friture et d'autre part formation de produits plus lourds restant dans le bain d'huile. Parmi ces derniers se trouvent des monomères cycliques provenant de la cyclisation intramoléculaire d'acides gras insaturés. Il s'agit essentiellement de composés cyclopentaniques, cyclohexaniques, cyclohexéniques cyclohexadiéniques et aromatiques [PERKINS (1976) ; Odile MORIN (1984)].

L'étude de ces produits d'altération à structure cyclique représente un intérêt particulier qui s'explique par la toxicité potentielle de ce type de composés. Ainsi, il ressort des études physiologiques, que les monomères cycliques sont facilement absorbés par la paroi intestinale [COMBE N. et Coll (1978)]. Ces composés sont également transmis aux jeunes par l'intermédiaire du lait maternel [POTTEAU

ressort des études physiologiques, que les monomères cycliques sont facilement absorbés par la paroi intestinale [COMBE N. et Coll (1978)]. Ces composés sont également transmis aux jeunes par l'intermédiaire du lait maternel [POTTEAU (1976)]. Dans le cas de régimes excessivement riches en composés cycliques, on a pu mettre en évidence des hypertrophies d'organes et des lésions tissulaires importantes au niveau du cœur, du foie et des reins [ALEXANDER J.C. (1978)]. La méthode de dosage a été décrite dans le paragraphe (III.3.2.). Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau N°13 et la figure N°13.

Tableau N°13 : Evolution de la teneur en monomères cycliques des huiles chauffées.

Temps (h)	Huiles	Test à 170°C			Test à 220°C		
		Olive	Safia (TR-CZ)	Soja	Olive	Safia (TR-CZ)	Soja
0		0,0	0,27	0,23	0,0	0,27	0,23
5		0,0	0,29	0,25	0,0	0,38	0,30
10		0,06	0,30	0,28	0,08	0,45	0,40
20		0,08	0,32	0,32	0,09	0,73	0,70

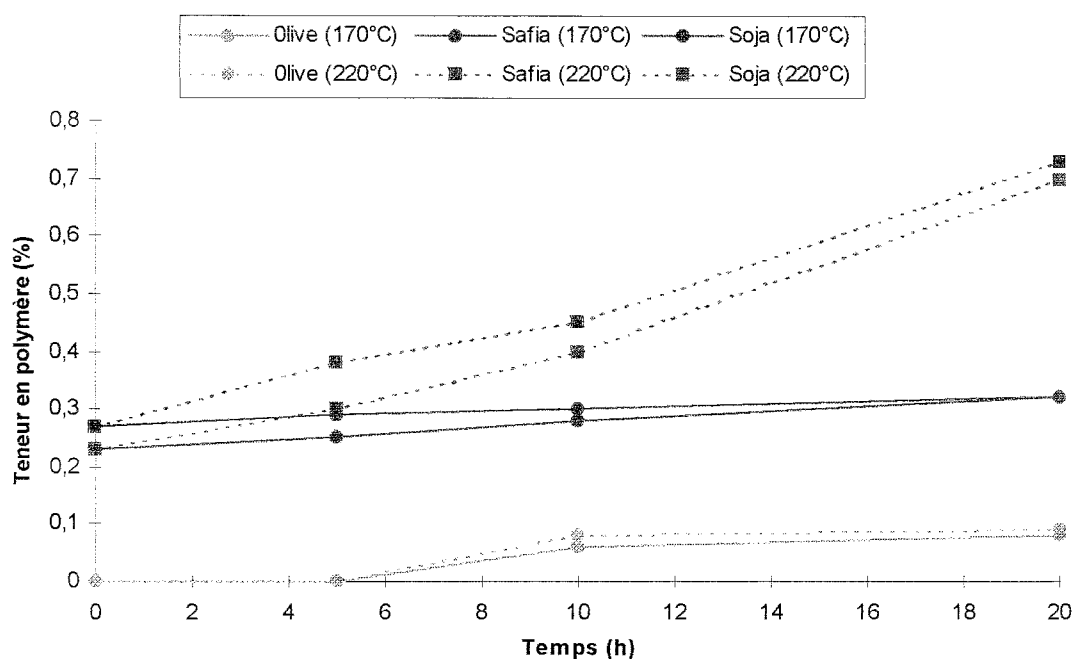
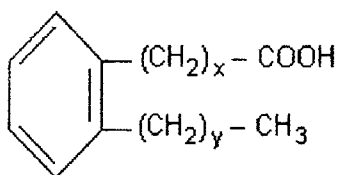


Fig.13 : Evolution de la teneur (%) monomères cycliques

La figure N°13 permet de faire les constatations suivantes :

- a) La teneur en monomères cycliques augmente en fonction de la température et du temps de chauffage.
- b) Comme pour les E.C.N., nous remarquons que les huiles de soja et « safia » sont plus sensibles à la température que l'huile d'olive. Ceci est directement liée à la teneur en acide linoléique dont la forme conjuguée est supposée être le précurseur des monomères cycliques dont le formule est :



Les résultats obtenus sont en concordance avec les travaux de N.K. ANDRIKOPOULOS et Coll. (1989), ainsi que ceux de A. GRANDGIRARD et F. JULLIARD (1987).

III.5. CONCLUSION

La dégradation des corps gras au cours de la friture est fonction de la composition de l'huile de départ (huile plus ou moins insaturés), de la nature de l'aliment ainsi que bien entendu des conditions de friture : température et durée d'utilisation pour un cycle de chauffage, nombre de cycles d'utilisation, ...

Les différentes analyses effectuées dans ce travail ont montré que l'altération des différentes huiles s'est manifestée par :

- Un accroissement de l'indice de réfraction et de la viscosité.
- Un abaissement de l'indice d'iode.
- Une augmentation de l'absorbance.
- Une augmentation des E.C.N., ainsi que des monomères cycliques.
- Et enfin une perte en acides gras insaturés.

Plus la température de l'huile est élevée, plus les modifications chimiques sont importantes. Il faut cependant atteindre des températures de l'ordre de 220 à 240°C pour qu'apparaissent des quantités notables de certains composés tels que les acides gras trans et les monomères cycliques [GRANDGIRARD et JULLIARD (1987)].

Dans nos conditions de chauffage, il apparaît nettement que l'huile d'olive (la moins insaturée) est de ce point de vue la moins altérée. Il semble que la présence d'acide linoléique ait une influence notable sur la formation des espèces chimiques nouvelles. Ces dernières ont des répercussions néfastes sur l'organisme compte tenu de leur incorporation dans les aliments.

III.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALEXANDER J.C. (1978) : « Long-term rat feeding study with used frying fats », J.A.O.C.S., N°55, p.711.
- ALFIN-SLATER R., MORRIS R.B., AFTERGOOD L., MELNICK D. (1969) : « Dietary fat composition and tocopherol requirement. II-Nutritional status of heated and unheated vegetable oils of different ratios of unsaturated fatty acids and vitamin E », J. amer Oil chem. Soc., N°46, p. 657 à 661.
- ANDRIKOPOULOS N.K. and COLL (1989) : « Deterioration of some vegetable oils during heating of frying of several foods », Rev. Fse corps gras, N°10, p. 127 à 129.
- ARTMAN N.R. 1969) : « The chemical and biological properties of heated and oxidized fats », Adv. Lipids. 7, p. 245 à 330.
- COMBE N., CONSTANTIN N.J., ENTRESSANGLES B. (1978) : « Etude sur les huiles chauffées : IV. Absorption intestinale des espèces chimiques nouvelles (E.C.N.) formées au cours du chauffage des huiles », Rev. Fse. Corps gras, N°25, p. 27 à 28.
- COMBE N., CONSTANTIN N.J., ENTRESSANGLES B. (1982) : « Etude du passage dans la lymphe des produits d'oxydation thermique des huiles chauffées

et de leur incorporation dans les lipides membranaires », Cahier de Nutrition Diététique, XVII., p. 139 à 141.

- CUESTA C., SANCHEZ-MUNIZ F.J., HERNANDEZ I. (1991) : « Evaluation of non polar methylesters by column and gas chromatography for the assessment of used frying olive oils », J.A.O.C.S., Vol. 68, N°6, p. 443 à 445.
- GENTE M., GUILLAUMIN R. (1977) : « Dosage des monomères cycliques », Rev. fse corps gras, N°18, p. 211 à 218.
- GRANDGIRARD A. (1980) : « Recherches récentes sur les effets physiologiques de différents types de composés présents dans les corps gras chauffés », Ann. Nutri. Alim., N°34, p. 377 à 388.
- GRANDGIRARD A., JULLIARD F. (1987) : « Influence de divers paramètres sur la dégradation d'huiles végétales au cours du chauffage : nature de l'huile, température et durée de chauffage », Rev. fse corps gras, N°14, p. 213 à 219.
- GUILLAUMIN R. (1973) : « Détermination des espèces chimiques nouvelles formées durant le chauffage des huiles », Rev. fse corps gras, N°22, p. 285 à 287.
- GUILLAUMIN R., GENTE-JAUNIAUX M., BARBATI C. (1977) : « Etude sur les huiles chauffées : 1. Préparation et caractéristiques chimiques des huiles d'arachide, palme, soja et tournesol chauffées à 220°C », Rev. fse corps gras, N°24, p. 477 à 481.
- LESIEUR B. (1973) : « Huiles chauffées : aspects sensoriels », Rev. fse corps gras, N°20, p. 481 à 483.
- MORIN O. (1984) : « Etude des méthodes de dosage des monomères cycliques formés au cours du chauffage des corps gras », Rev. fse corps gras, N°27, p. 341 à 345.
- PERMANYER J.J., BOATELLA-RIERA J., DELATORRE BORONAT (1986) : « Influence of the unsaturation on chemical alterations of heated fats », Fette Seifen Anstrichmittel, N°7, p.88.
- PERKINS E.G. (1976) : « Chemical, nutritional and metabolic studies of heated fats », Rev. fse corps gras, N°23, p. 257 à 262 et p 313 à 322.

-
- PERRIN J.L., PERFETTI P., DIMITRIADES C. et NAUDET M. (1985) : « Etude analytique approfondie d'huiles chauffées », Rev. fse corps gras, N°16, p. 151 à 157.
 - POTTEAU B., CAUSERET J. (1971) : « Valeur nutritionnelle et effets physiologiques des corps gras chauffés », Rev. fse corps gras, N°18, p. 591 à 604.
 - POTTEAU B. (1976) : « Transfert d'acides monomères à structure cyclique dans le lait de la rate ingérant de l'huile de lin thermopolymérisée », Ann. Alim., N°30, p. 89 à 93.
 - SEBEDIO J.L., LEQUERE J.L., SEMONE MORIN O., PREVOST J., GRANDGIRARD A. (1987) : « Heat treatment of vegetable oils. II GC-MS and GC-FT-R spectra of some isolated cyclic fatty acid monomers », J. Am. Oil. Chem. Soc., Vol. 64, N°9, p. 1324 à 1333.

CONCLUSION GENERALE

A travers cette étude, nous avons montré plusieurs aspects quant au comportement des huiles étudiées tant pendant le stockage, qu'en cours des traitements thermiques qu'on leur fait subir pour simuler les fritures. Ainsi, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- a. Les changements observés pendant le stockage et au cours des traitements thermiques restent toujours liés aux caractéristiques initiales des huiles, notamment l'insaturation (indice d'iode) et la composition acide (richesse relative en acides gras polyinsaturés notamment l'acide linoléique).
- b. Les huiles raffinées des graines oléagineuses sont de par les procédés subis fragilisés par la perte en substances antioxydantes telles que les tocophérols et leurs teneurs élevées en acides gras polyinsaturés.
- c. L'huile d'olive, de par sa nature monoinsaturée est moins sensible à l'oxydation et à la polymérisation thermique. Par ailleurs, son état d'huile vierge lui permet de garder ses antioxydants naturels (tocophérols et polyphénols) qui freinent les phénomènes d'oxydations.

Les monomères cycliques, acides gras atypiques, se forment surtout à partir des acides gras insaturés, notamment l'acide linoléique ($C_{18:3 \omega.3}$). Cet acide gras essentiel se trouve en quantité relativement importante dans l'huile de soja (6,4%) et l'huile « Safia » (5,8%), ce qui rend ces huiles plus sensibles à la formation des monomères cycliques.

Lorsque ces huiles polyinsaturés sont utilisées telles quelles, elles devraient être orientées vers l'assaisonnement. Leur utilisation en friture exige la formulation de mélanges judicieux avec des huiles moins insaturées, abaissant le taux d'acide linoléique à 2%.

De nombreuses études montrent que les propriétés physiologiques de l'huile d'olive et sa stabilité aux traitements thermiques, sont liées, à sa composition acide et aux composés mineurs de l'insaponifiable.

Aussi, l'étude détaillée de ces composés, constituerait un support scientifique pour mieux comprendre le mythe de l'huile d'olive en Méditerranée.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1

Fig. a : Spectre UV d'huile d'olive fraîche.

Fig. b : Spectre UV d'huile « safia » fraîche.

Annexe 2

Fractionnement des insaponifiables des huiles étudiées par CCM.

Annexe 3

Spectre UV de l'alpha- tocophérol.

Annexe 4

Fig. a : Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras d'huile d'olive fraîche.

Fig. b : Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras d'huile « safia » fraîche.

Fig. c : Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras d'huile de soja fraîche.

Annexe 5

Fig. a : Spectre UV d'huile d'olive stockée pendant 450 jours (verre).

Fig. b : Spectre UV d'huile « safia » stockée pendant 180 jours (PVC).

Annexe 6

Fig. a : Chromatogramme des esters méthyliques d'acides gras d'huile d'olive chauffée pendant 10 heures à 220°C.

Fig. b : Chromatogramme des esters méthyliques d'acides gras d'huile « safia » chauffée pendant 10 heures à 220°C.

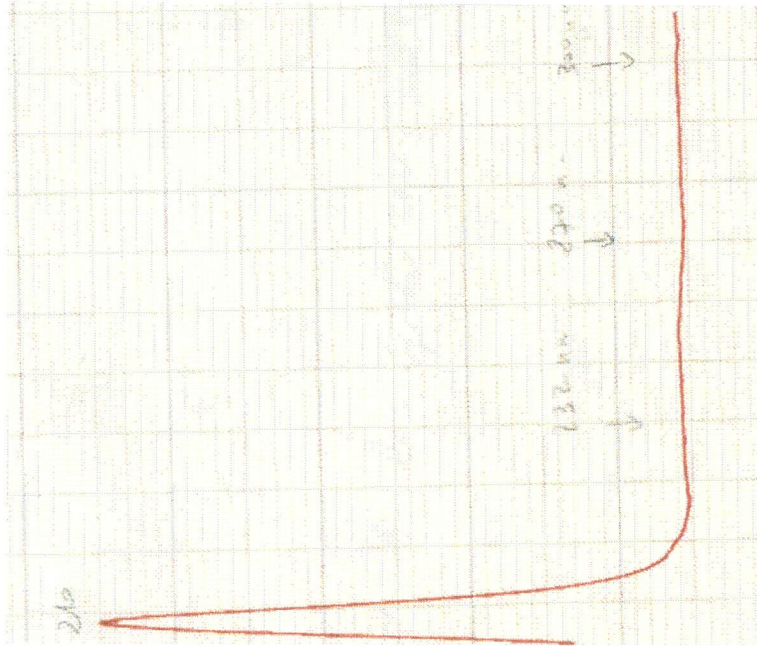
Annexe 7

Fig. a : Mise en évidence des monomères cycliques dans l'huile de soja chauffée à 220°C pendant 5 heures.

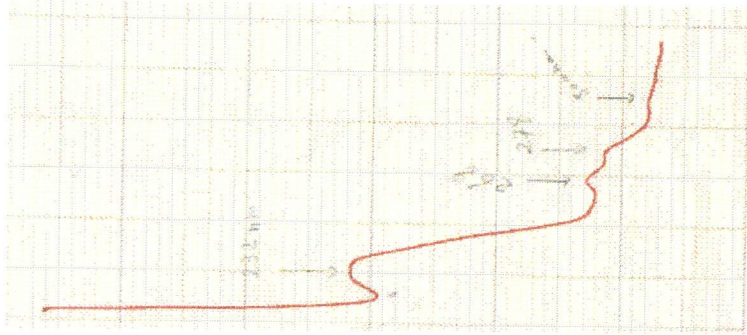
Fig. b : Mise en évidence des monomères cycliques dans l'huile « safia » chauffée à 170°C pendant 5 heures.

Annexe 8

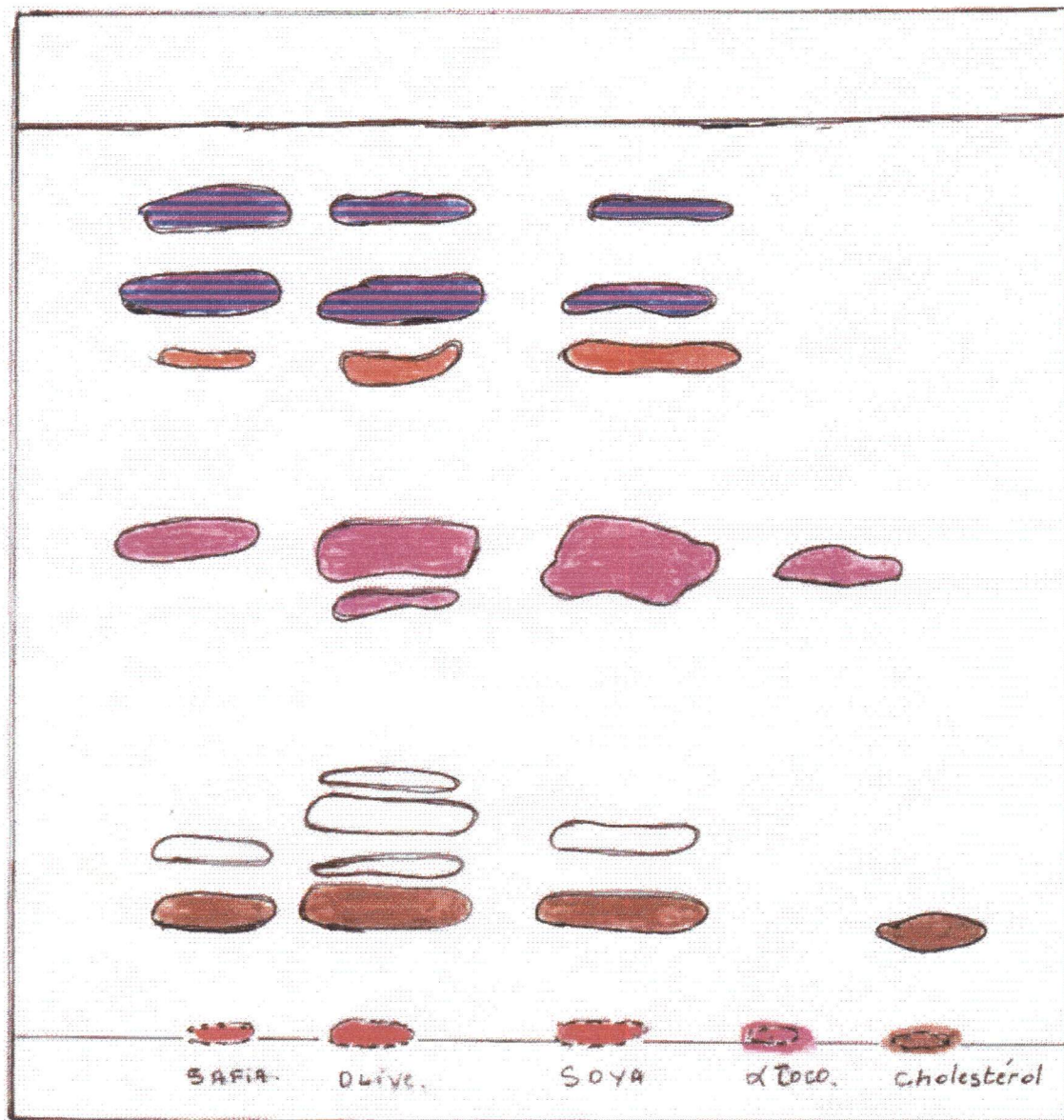
Méthode de mise en évidence des traces d'acides gras en faible quantité par changement de sensibilité de l'enregistreur.



Annexe1. Fig. a : Spectre UV d'huile d'olive fraîche.

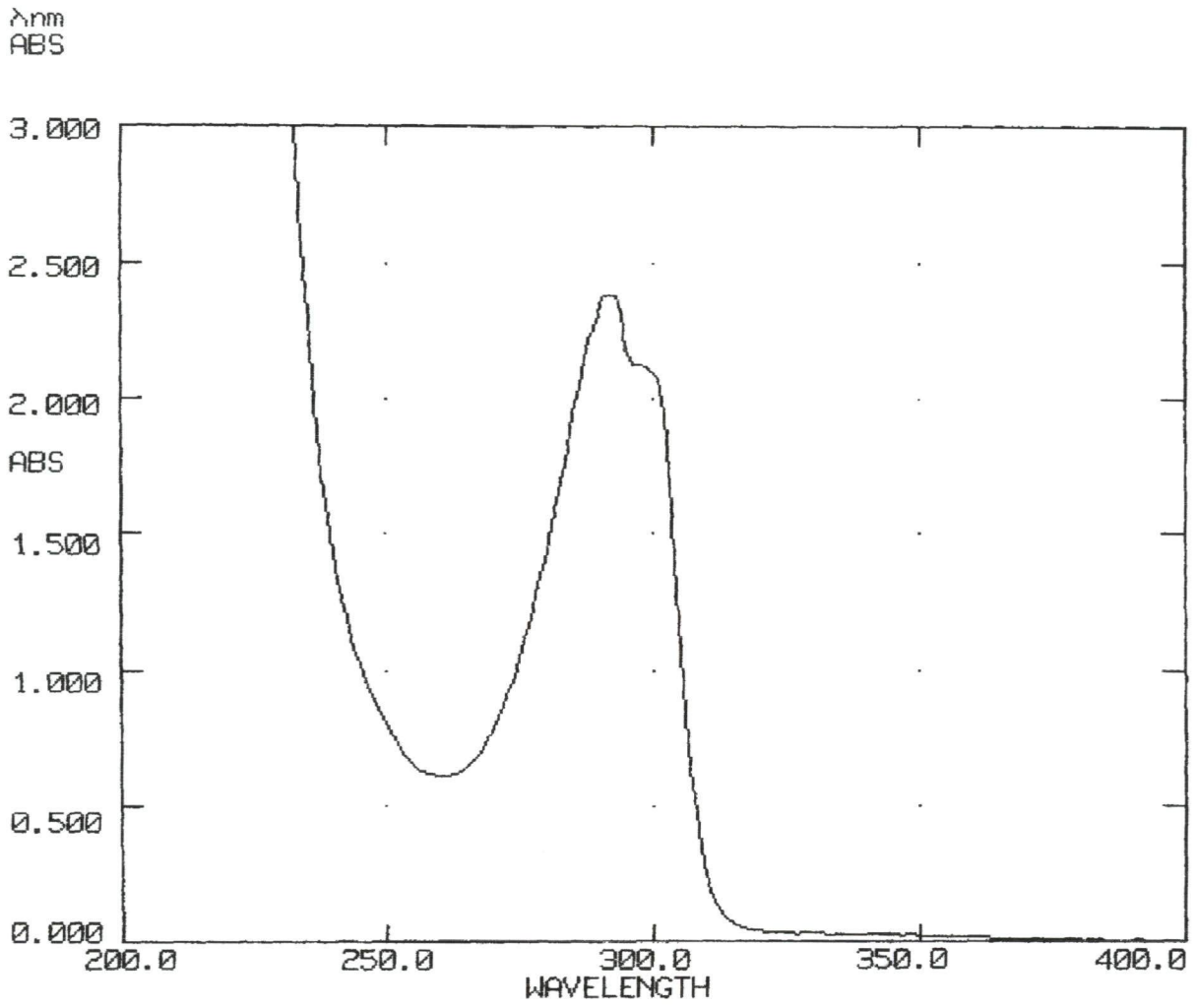


Annexe 1. Fig. b : Spectre UV d'huile « safia » fraîche.

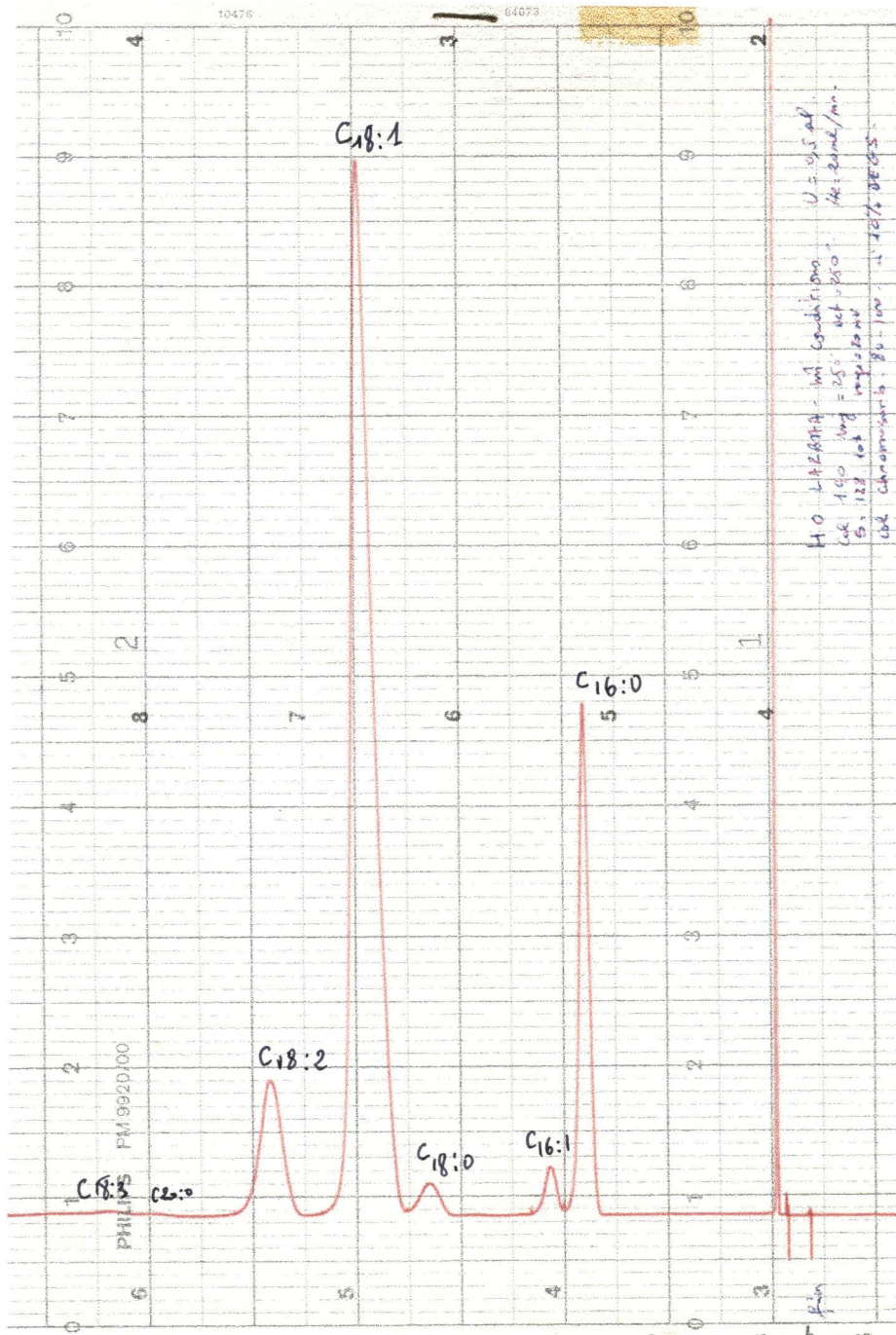


- tocopherols
- carotenes
- sterols
- Hydrocarbures
- dérivés d'insaponifiables

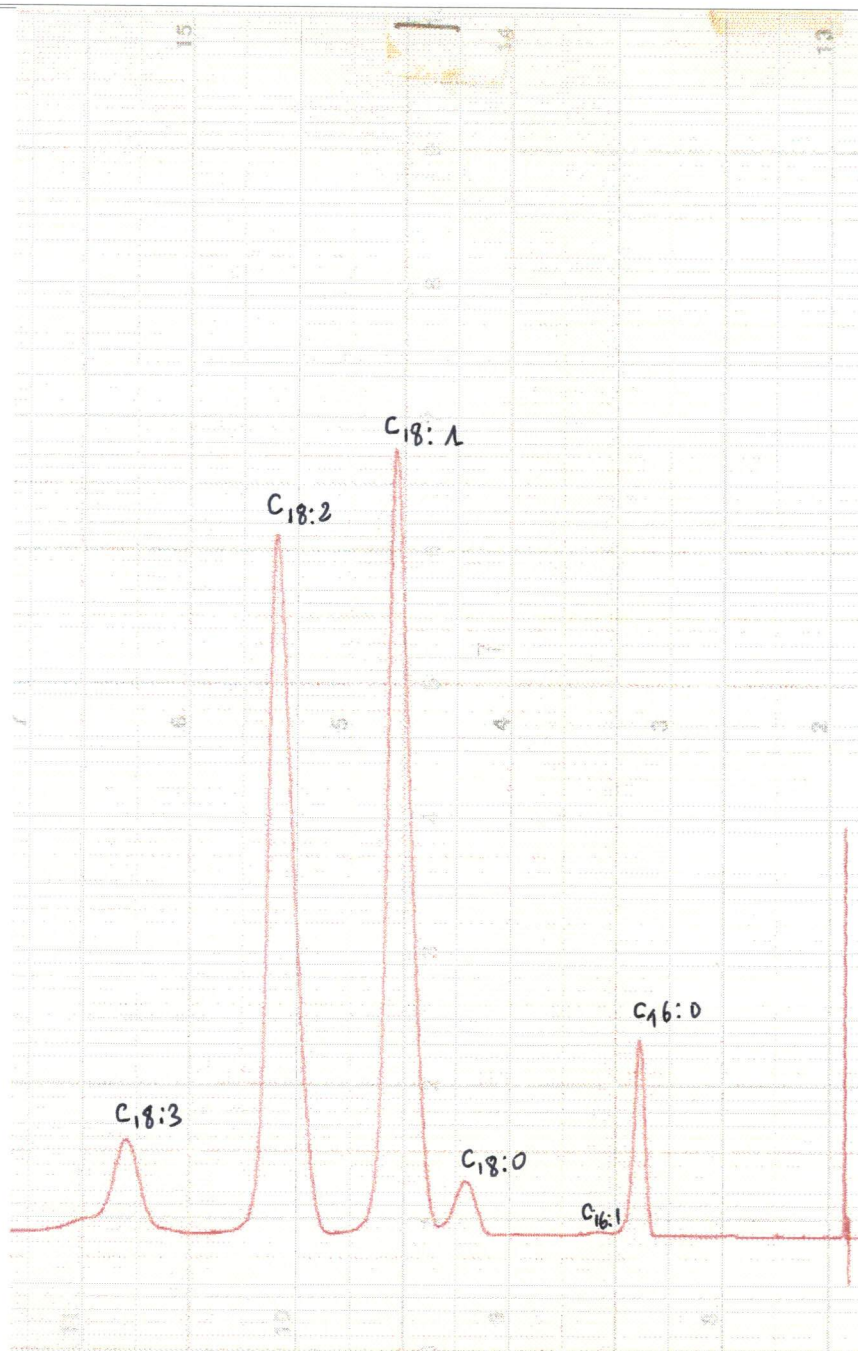
Annexe 2. Fractionnement des insaponifiables des huiles étudiées par CCM.



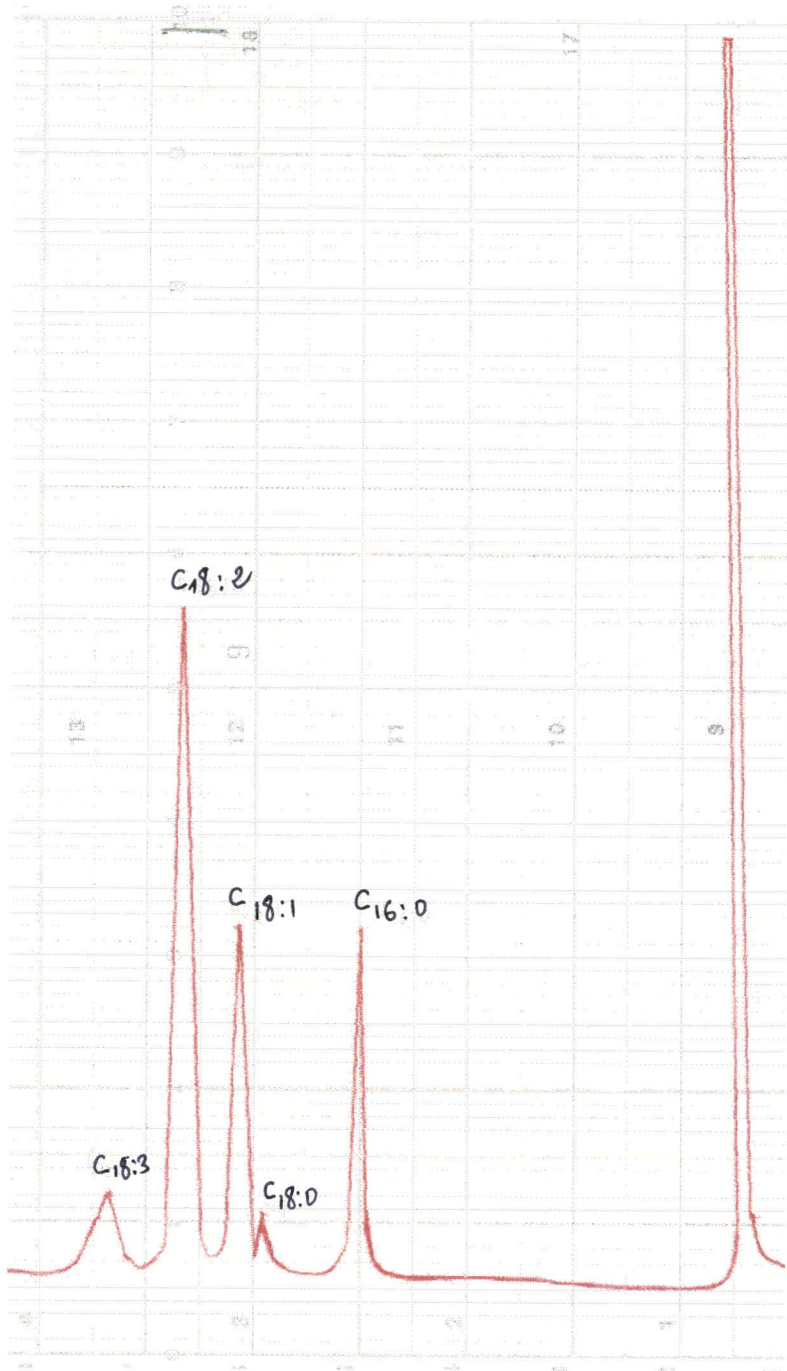
Annexe3. Spectre UV de l'alpha- tocophérol.



Annexe 4. Fig. a : Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras d'huile d'olive fraîche.



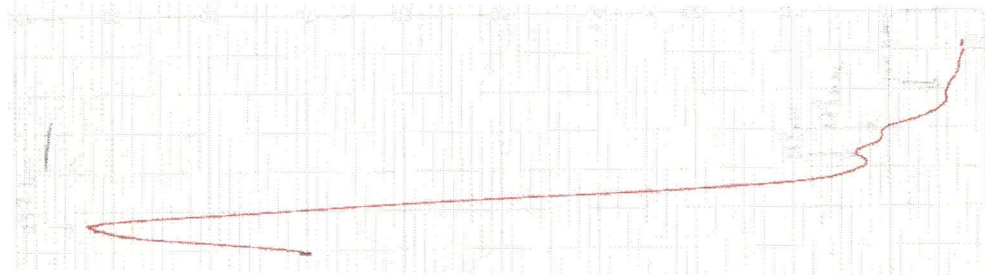
Annexe 4. Fig. b : Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras d'huile « safia » fraîche.



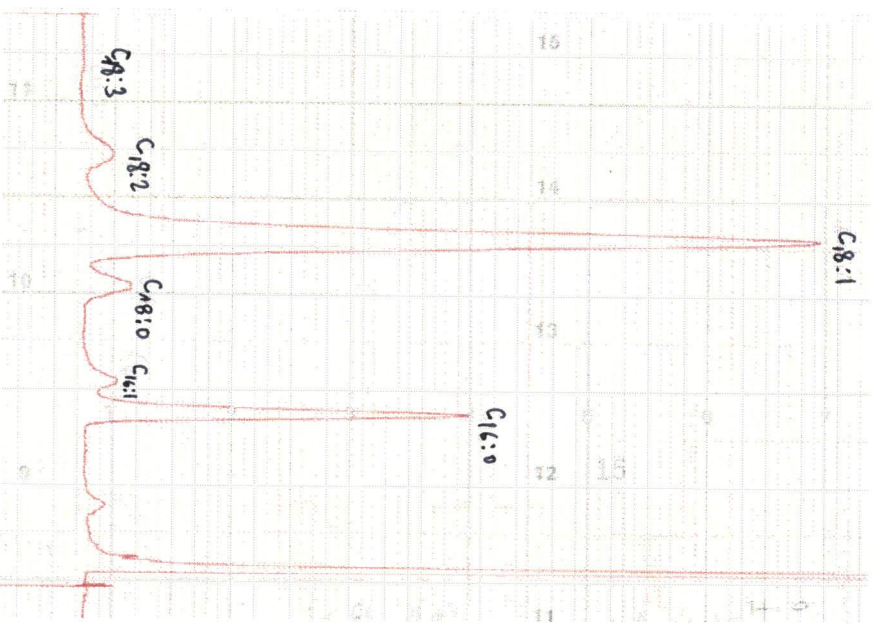
Annexe 4. Fig. c : Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras d'huile de soja fraîche.



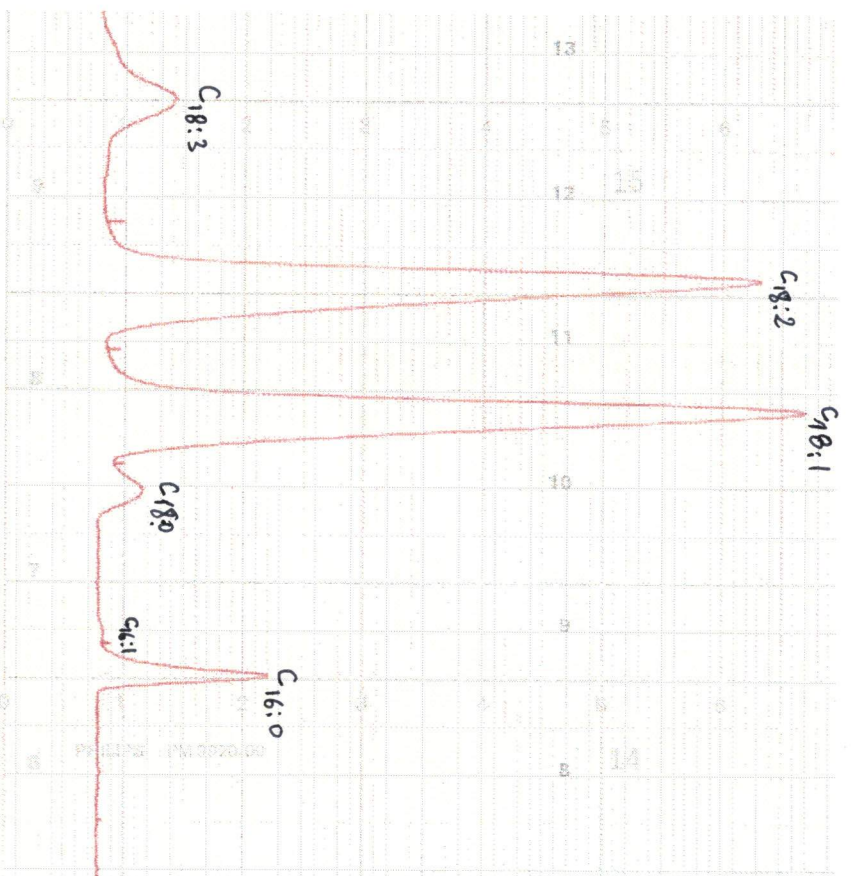
Annexe 5. Fig. a : Spectre UV d'huile d'olive stockée pendant 450 jours (verre).



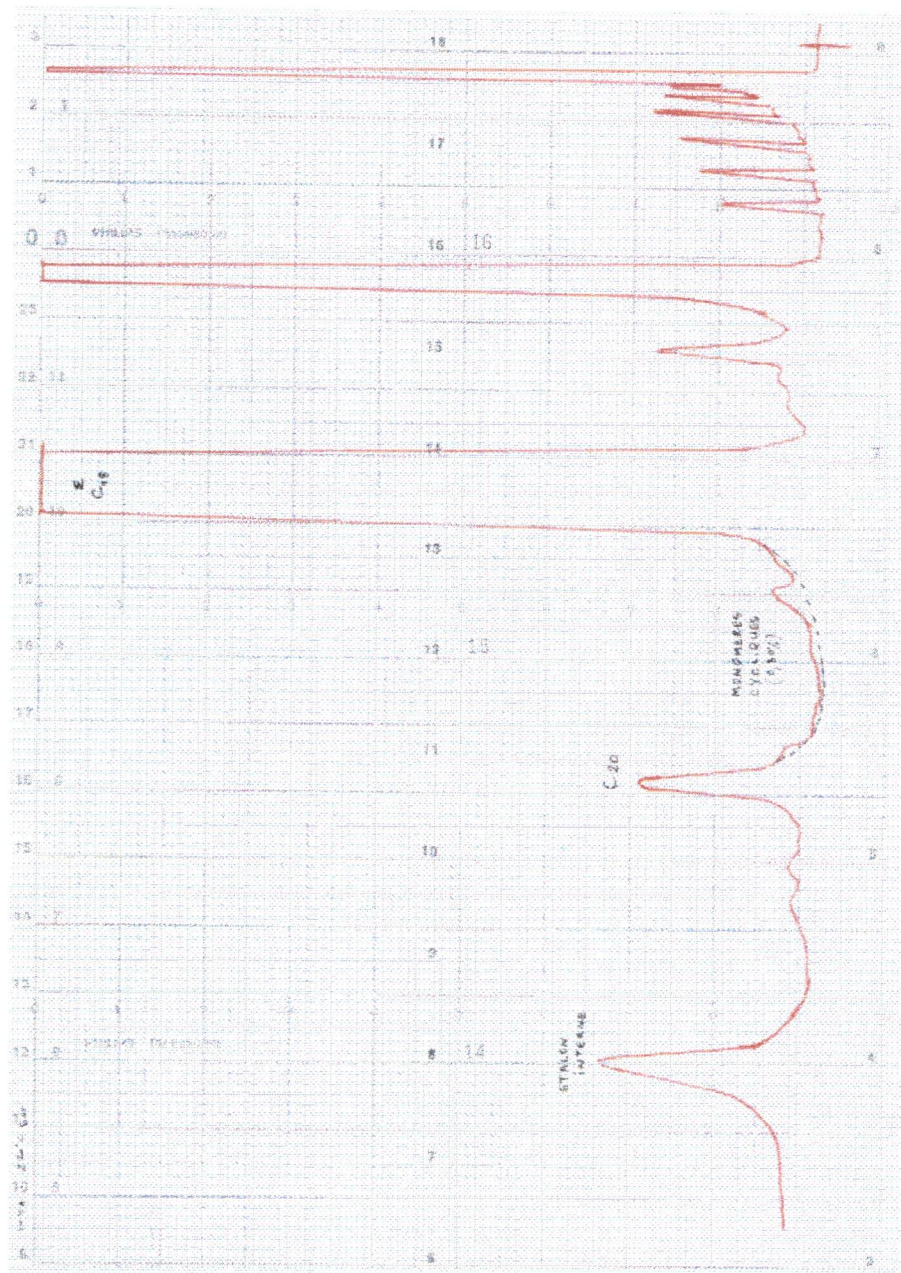
Annexe 5. Fig. b : Spectre UV d'huile « safia » stockée pendant 180 jours (PVC).



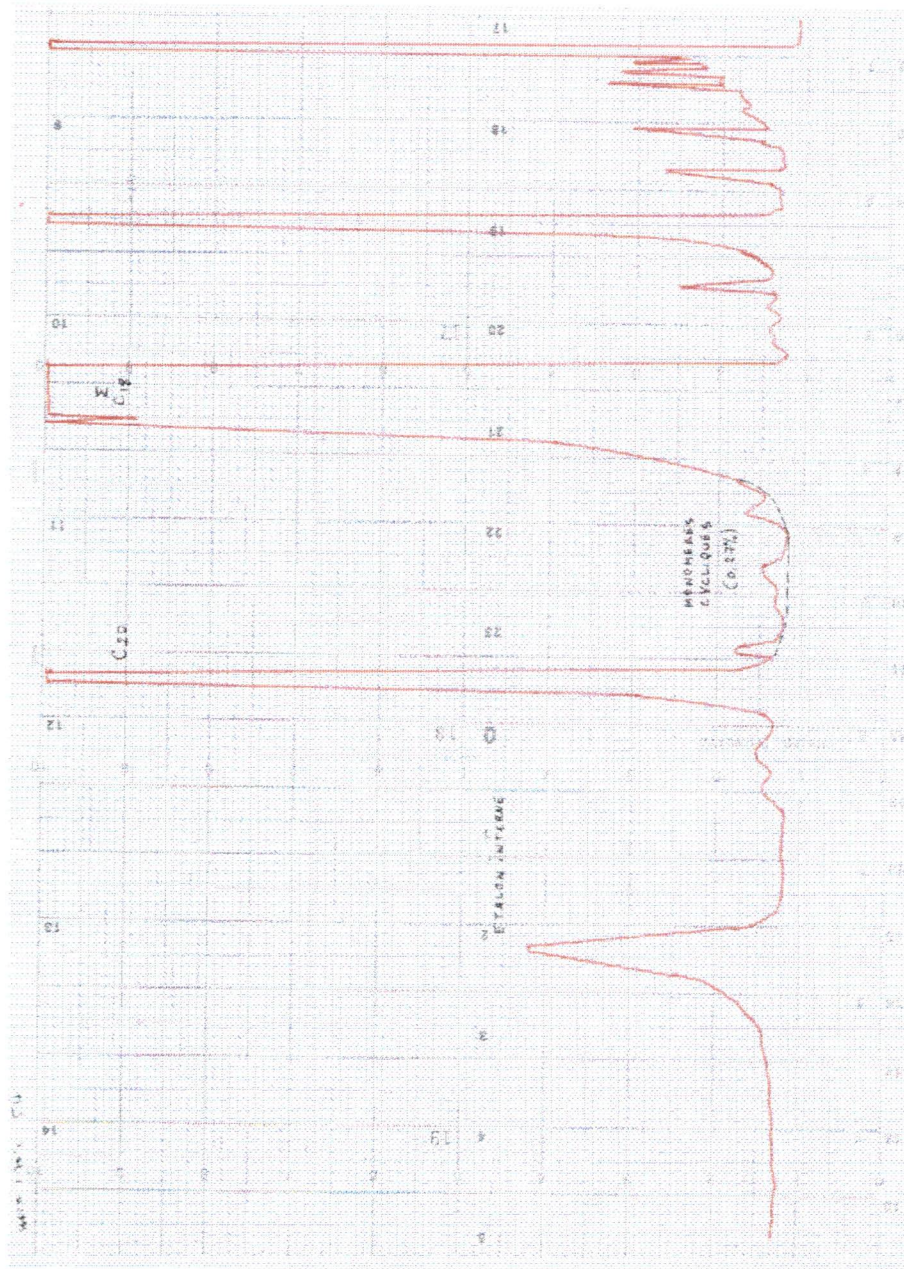
Annexe 6. Fig. a : Chromatogramme des esters méthyliques d'acides gras d'huile d'olive chauffée pendant 10 heures à 220°C.



Annexe 6. Fig. b : Chromatogramme des esters méthyliques d'acides gras d'huile « safia » chauffée pendant 10 heures à 220°C.



Annexe 7. Fig. a : Mise en évidence des monomères cycliques dans l'huile de soja chauffée à 220°C pendant 5 heures.



Annexe 7. Fig. b : Mise en évidence des monomères cycliques dans l'huile « safia » chauffée à 170°C pendant 5 heures.

RESUME

Ce travail a pour objectif de répondre à des préoccupations liées à l'utilisation des huiles alimentaires consommées en Algérie : l'olive, soja et « safia » qui est un mélange de tournesol et de colza.

Des méthodes d'analyses éprouvées ont été appliquées pour caractériser les huiles et pour suivre leur évolution au cours du stockage et des essais de simulation de friture.

Le stockage des huiles a été effectué dans différents emballages (PVC et verre), pendant plus d'une année à des températures ambiantes dans un placard de laboratoire simulant les conditions d'une cuisine. Les résultats obtenus montrent que l'huile d'olive étudiée se conserve relativement mieux que les huiles de graines.

D'autre part, les huiles ont subi des traitements thermiques simulant :

- des fritures normales à 170°C,
- et des fritures sévères à 220°C.

Dans des conditions standards répétables, les indices mesurés sont l'indice d'iode, l'indice d'acide, l'indice de peroxyde et l'indice de réfraction. La viscosité, les extinctions spécifiques E_1' à 232 nm et E_1' à 270 nm ainsi que les variations de la composition acide sont analysés.

Des analyses chromatographiques ont permis de déterminer les substances toxiques apparaissant dans les bains de fritures :

- dosage des E.C.N.
- Dosage des monomères cycliques.

Il ressort de cette étude que l'altération subie par les huiles est fonction des teneurs en acides gras polyinsaturés notamment l'acide linoléique ($C_{18:3 \Omega.3}$).

Mots clés : huile - olive - soja - colza - tournesol - altération thermo-oxydatives

ABSTRACT

This study has for object to answer to some questions about oils consumed in Algeria : olive oil, soybean oil and « safia » which is a mix of sunflower oil and rapeseed oil.

Analysis methods tested were applied for characterisation of oils and to describe their evolution during storage and tests of simulation of frying.

Storage of these oils was executed in differents packings (P.V.C. and glass) fore more then a year at an ambient temperature in a laboratory cupboard simulating a kitchen conditions.

The results obtained show that the olive oil studied is relatively more preserved than seeds oils.

In other part, the oils were submitted to heating treatments simulating :

- normal frying at 170°C,
- deep frying at 220°C.

In standart conditions, mesured values are iodine value, acidic value. And then viscosity, specific extinctions E_1' at 232 nm et E_1' at 270 nm and variations of acidic composition.

Chromatographic analysis has permitted to determine toxic substances which appear in frying oils :

- quality determination of N.O.S. (new chemical species),,
- quantity determination of cyclic monomers.

It emerges of this study that the deterioration undergone by the oils is in relation with the rate of polyunsaturated fatty acids especially linolenic acid ($C_{18:3 \Omega.3}$).

Keywords : oils, olive, soybean, rapeseed, sunflower, thermooxydative deterioration.