

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI TIZI-OUZOU



Faculté des Sciences Biologiques et Agronomiques

Département des Sciences Agronomiques

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Sciences Alimentaires

Option : Sécurité Agro-alimentaire et Assurance qualité

Thème

**Effet du traitement thermo-oxydatif sur les
caractéristiques physico-chimiques de
l'huile de tournesol « Fleurial »**

Proposé et dirigé par :

M. SADOUDI R.

Présenté par :

M^{elle} AMARA Karima

M^{elle} AMEUR Fazia

Devant le jury :

Président: M. AMIR Y.

Professeur à l'UMMTO

Examineur: M. BENGANA M.

M.C.B à l'UMMTO

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné courage et volonté pour accomplir ce travail.

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères et les plus profonds à :

Notre promoteur M. SADOUDI R, Maître de conférence A au département des Sciences Agronomiques à UMMTO d'avoir accepté de nous encadrer et de nous guider tout au long de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également au président du jury M. AMIR Y. Professeur à l'UMMTO qui nous a fait l'honneur de présider le jury. Et à l'examineur M. BENGANA M. Maître de conférence B à l'UMMTO, d'avoir bien voulu juger notre travail.

Nous tenons à remercier M. METNA B. enseignant au département d'agronomie à UMMTO, pour l'aide qui nous a apportée dans l'étude statistique.

Nous remercions également les responsables du laboratoire des analyses physico-chimiques du département de Biologie à l'UMMTO pour leurs aides, leur soutien et le temps qu'ils nous ont consacré en nous tenant compagnie au cours de notre travail.

Enfin, nous tenons à remercier sincèrement toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.



Dédicaces

*J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à
ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour*

À ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus durs

et ceux à qui je dois tant,

mes parents,

Pour leur amour et leur support affectif ;

À

Mes sœurs auxquelles je souhaite la réussite dans leurs études;

Mes très chers grands parents ;

Mes oncles et tantes sans exception;

Mes cousins et cousines ;

Celle avec qui j'ai partagé mon travail « Fazia » et sa famille;

*Tous mes ami(e)s et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce
travail.*

Karima

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents à qui je dois le mérite d'en arriver là, qu'ils trouvent ici
L'expression de ma profonde gratitude et mon affection.*

Mes très adorables sœurs

Mes très chers frères

Et toute ma famille

*A tous (tes) mes très chers ami(e)s, à tous les enseignants du département
d'Agronomie ainsi que tous les responsables de l'UMMTO.*

*A ceux qui me sont très chers et qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce
travail.*

A ma camarade « Karima »

Fazia

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Etude bibliographique

I. Généralité sur les huiles végétales3

I.1. Historique.....3

I.2. les types d'huiles végétales.....3

I.3. Définitions de quelques huiles de consommation humaine.....3

I.4. Le marché mondial des oléagineuse.....4

I.5. L'huile de tournesol.....4

I.5.1. Origine4

I.5.2. Définition5

I.5.3. Composition5

I.5.4. Caractère physico-chimique.....7

I.5.5. Utilisation de huile de tournesol.....8

I.5.5.1. Utilisation alimentaire.....8

I.5.5.2. Utilisation non alimentaire.....8

II. Altération des huiles végétales.....9

II.1.Mécanisme d'altération.....9

II.1.1. Altération biologique.....9

II.1.2.Altération oxydative.....9

II.1.2.1. Auto oxydation.....11

II.1.2.2. Photos oxydation.....13

II.1.2.3. Oxydation enzymatique.....	14
II.1.3. Altération chimique.....	14
II.1.3.1. Dégradation hydrolytique.....	15
II.1.3.2. Isomérisation.....	15
II.1.3.3. Polymérisation et cyclisation.....	15
II.1.4. Altération thermo oxydative.....	15
II.1.5. Les différents produits de la thermo oxydation.....	17
II.1.5.1. Produits primaires	17
II.1.5.2. Produits secondaires.....	17
II.1.6. Effet toxicologique des huiles alimentaires.....	17
II.1.7. Facteurs favorisant l'oxydation.....	18
II.1.8. Influence de la température et de la concentration en oxygène.....	18
II.1.9. Facteurs influençant la détérioration oxydative.....	20
III. Les antioxydants.....	22
III.1. Définition.....	22
III.2. Mécanisme d'action.....	22
III.2.1. Anti oxydants primaires.....	23
III.2.2. Anti oxydants secondaires.....	23
III.3. Utilisation des antis oxydants.....	24
III.4. Classification des antis oxydants.....	24
III.4.1. Les antis oxydants synthétiques.....	24
III.4.2. Les substances synergiques.....	25
III.4.3. Anti oxydant d'origine végétale.....	25
III.5. Les propriétés des principaux antis oxydants.....	27

Etude expérimentale

Matériels et méthode

I. Objectif de l'étude.....	28
II. Conduite expérimentale.....	28

II.1. Choix de l'huile.....	28
II.2. Procédure de chauffage.....	28
II.3. L'échantillonnage.....	29
III. Méthodes d'analyses.....	30
III.1. Analyses physiques.....	30
III.2. Analyses chimiques	32
IV. Analyses statistiques.....	35...
Résultats et discussion	
I. Évolution des paramètres physico-chimique de l'huile chauffée.....	36
I.1. Critères chimiques.....	36
I.1.1. Évolution de l'acidité.....	36
I.1.2. Évolution de l'indice peroxyde.....	39
I.1.2. Évolution de l'indice d'iode.....	41
I.2. Critères physiques.....	44
I.2.1. Évolution de densité.....	44
I.2.2. Évolution de l'humidité.....	46
I.2.3. Évolution de viscosité.....	48
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques	
Annexe	
Résumé	
Abstract	

- A%** : Acidité ;
- AFNOR** : Association française de normalisation ;
- AG** : Acide gras ;
- AGE** : Acide gras essentiel ;
- AGI** : Acide gras insaturé ;
- AGL** : Acide gras libre ;
- AGMI** : Acide gras mono insaturé ;
- AGPI** : Acide gras polyinsaturé ;
- AGS** : Acide gras saturé ;
- AGT** : Acides gras totaux ;
- BHA** : Butylhydroxyanisole ;
- BHT** : Butylhydroxytoluene ;
- A ω** : Activité de l'eau ;
- CG** : Corps gras ;
- C.O.G.B** : Complexe corps gras Bejaïa ;
- CPT** : Composes Polaires Totaux ;
- CT** : Triènes conjugués ;
- DPTG** : polymères de triglycérides ;
- ECN** : Espèce chimique nouvelle ;
- I_i** : Indice d'iode ;
- I_p** : Indice de peroxyde ;
- D** : densité ;
- I_r** : Indice de réfraction ;
- I_s** : Indice de saponification ;
- ISO** : International Standards Organization ;
- ITERG** : Institut européenne des corps gras ;
- PI** : Période d'induction ;
- Q** : Déviation standard ;
- MAG** : Monoacylglycérols ;
- MDA** : Malonaldehyde ;
- PET** : Polyéthylène téréphtalate ;

R° : Radical libre d'acide gras ;

ROO°: Radical peroxy;

ROOH: Hydroperoxyde;

SPA : Société par action ;

TAG : Triacylglycérides ;

TBHQ : Tertiobutyl-hydroxyquinon ;

TGO : triglycérides oxydés ;

TPG : polymères de triacylglycérols ;

USDA: United States Departement of Agriculture.

N°	Titre	page
01	Représentation graphique de la composition en acides gras des deux types d'huiles de tournesol	7
02	Schématisation de la cinétique d'oxydation des AGI (<i>EYMARD, 2003</i>).	10
03	Schéma des réaction d'oxydation des lipides (<i>BERSET et CUVELIER, 1996</i>)	11
04	oxydation d'un acide gras insaturé (<i>MOLLE et al, 1998</i>).	12
05	aperçu schématique de l'auto-oxydation des AGI (<i>ANONYME, 2006</i>)	13
06	Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique(<i>GERMAN et KINSELLA, 1985</i>).	14
07	Formation des radicaux libres oxyacides (<i>FRENOT et VIERLING, 2001</i>).	17
08	vitesse d'oxydation et activité de l'eau (<i>FRENOT et VEIRLING, 2001</i>)	21
09	Mécanisme d'action de l'alpha-tocophérol (<i>VERLEYN, 2001</i>)	26
10	friteuse électrique « ARCODYM »	29
11	les échantillons d'huile « Fleurial » analysée.	29

12	un balance de précision (photo originale).	30
13	étuve (photo originale)	31
14	viscosimètre (photo originale)	32
15	évolution de l'acidité de l'huile « Fleurial » en fonction du temps de chauffage.	38
16	évolution de l'indice de peroxyde de l'huile « Fleurial » en fonction du temps chauffage.	41
17	évolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage.	43
18	évolution de la densité de l'huile « Fleurial » en fonction du temps de chauffage.	45
19	évolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage	47
20	évolution de la viscosité en fonction du temps de chauffage.	50
21	apparition de couleur rose persistante (photo original)	Annexe
22	l'apparition de couleur bleu noirâtre (photo original)	Annexe
23	l'apparition de la couleur jaune (photo original)	Annexe

N°	Titre	page
I	composition en insaponifiables de l'huile de tournesol (<i>MERRIEN, 1992</i>).	5
II	Composition en acides gras de l'huile de tournesol (% acides gras totaux) (<i>MORIN et al., 2012</i>).	6
III	Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol (<i>MERRIEN, 1992</i>).	8
VI	principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique (<i>DANA et SAGUY, 2003</i>).	16
VII	Facteurs favorisant l'oxydation (<i>MULTON, 2002</i>).	18
VIII	Quelque exemple d'utilisation réglementé des antioxydants de synthèse (<i>PERRINE, 1992</i>)	25
IX	sources alimentaires d'antioxydants naturels(<i>GRAILLE, 2003</i>).	25
X	les propriétés des principaux antioxydants (<i>MULTON, 2002</i>) ;	27
XI	caractéristiques d'huile « Fleuriel » portée sur l'étiquette de l'emballage.	28
XII	résultat de mesure de l'acidité d'huile chauffée (A %).	37
XIII	résultat de mesure d'indice de peroxyde (meq d'O ₂ /kg).	39
XIV	résultat de mesure de l'indice d'iode (g d'iode /100g d'huile).	42
XV	résultats de l'évaluation de la densité de l'huile chauffée.	44
XVI	résultats de mesure de l'humidité de l'huile chauffée « fleuriel ».	47

XVII	résultats de mesure de la viscosité.	49
------	--------------------------------------	----

INTRODUCTION GNERALE



Introduction générale

Les huiles végétales occupent une place appréciable dans la ration alimentaire de notre population liée au changement dans les habitudes alimentaires. C'est ainsi que notre pays est contraint de recourir à l'importation des huiles végétales pour satisfaire la demande nationale de plus en plus importante. Ces huiles sont importées à l'état brut et sont raffinées localement.

Ces huiles raffinées sont utilisées dans la cuisson et la friture notamment. Les aliments frits sont de plus en plus prisés par la population. Sur le plan nutritionnel, les huiles fournissent une quantité d'énergie supérieure à celle apportée par les glucides. De plus, les huiles végétales raffinées sont des sources privilégiées d'une part de macronutriments essentiels (ou indispensables), notamment en acide linoléique de la série oméga 6 et en acide α -linoléique de la série oméga 3 et micronutriments tels que la vitamine E et les phytosterols d'autre part, indispensables au bon fonctionnement de l'organisme (*PIERRE-OLIVIER, 2010*).

Néanmoins, leur principal inconvénient est de s'oxyder facilement lors de la préparation des aliments frits notamment. Il s'agit de l'une des principales causes de l'altération de la qualité des aliments ; cette réaction de détérioration diminue la valeur nutritionnelle, altère le goût, modifie la texture et l'aspect de la denrée alimentaire (*WARNER et al., 1989*).

En effet, l'oxydation des lipides est le principal processus de détérioration se produisant pendant le traitement thermique des huiles végétales contenant des AGPI (*GERTZ et al., 2000 ; EL ANANY, 2007*).

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des modifications chimiques des corps gras au cours du chauffage et à l'incidence de ces transformations sur la valeur nutritionnelle des produits obtenus en relation avec la santé du consommateur (*GUILLAUMIN et al., 1977*).

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude dont l'objectif consiste à évaluer les changements des propriétés physico-chimiques d'une huile végétale raffinée commercialisée dans notre pays. C'est ainsi que l'huile 100% tournesol de marque « fleurial » est soumise à un chauffage à 180°C dans une friteuse ouverte pendant 8 heures en continue. Des échantillons de cette huile en chauffe ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers : 0,5, 2, 4, 6 et 8 heures.

Plusieurs méthodes physico-chimiques ont été adoptées afin de suivre l'évolution de la qualité de cette huile chauffée. Ainsi, des changements dans certaines caractéristiques physico-chimiques dans cette huile ont été évalués. Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel STAT BOX et comparés aux normes et aux résultats obtenus sur d'autres huiles raffinées.

Synthèse bibliographique

I. Généralité sur les huiles végétales

I.1 Historique

L'huile est utilisée depuis des siècles, bien que les premières matières grasses utilisées par l'homme proviennent de la graisse fondue des animaux. La première utilisation de l'huile n'avait pas de vocations alimentaires, il s'agissait bien souvent de combustible servant à l'éclairage.

L'huile est une matière grasse, onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante. Elle renferme en général plus de 99% de lipides ; elle ne contient ni glucides ; ni protides et très peu ou pas de cholestérol ; quelques vitamines et antioxydants liposolubles complètent le pourcentage restant (1%).

Elles sont indispensables pour la santé car elles apportent les acides gras (AG) nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme. Les huiles végétales diffèrent par leurs compositions, d'où l'importance de bien choisir ses corps gras (CG), dans les préparations des aliments (*DEBRUYNE, 2001*).

I.2. Les types d'huiles

De nombreuses huiles végétales sont disponibles sur le marché, parmi elles, on cite : les huiles saturées, dans lesquelles on trouve les huiles de Coprah, de Palme et de Palmiste ; les huiles semi-siccatives, les plus abondantes avec l'huile, d'olive, d'arachide, de purgère, de colza, moyennement visqueuses et les huiles de tournesol, soja, maïs, coton, carthame, plus fluides ; les huiles siccatives comprenant les chaînes carbonées les plus longues, telles que l'huile de lin et les huiles de poisson (*APFELBAUM et ROMON, 2004*).

I.3. Définition de quelques huiles

Selon le codex alimentarius (1993), les huiles végétales comestibles sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'AG exclusivement d'origine végétale. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les AGL naturellement présents dans l'huile. Les huiles vierges sont obtenues exclusivement au moyen des procédés mécaniques notamment des traitements thermiques. Elles peuvent être purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation. En fin, les huiles pressées à froid sont obtenues, sans modification de l'huile, exclusivement par des procédés, mécanique, sans utilisation de

procédés thermique. Elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation.

I.4. Marché mondial des oléagineux

I.4.1. Production des huiles végétales dans le monde

Le marché mondial des oléagineux connaît un développement spectaculaire au niveau de la production des graines, des huiles et des tourteaux que des échanges mondiaux. Le terme « oléagineux » désigne un ensemble de produits agricoles qui, une fois transformés ou triturés, donnent des huiles qui sont recherchées sur tous les marchés mondiaux. Le soja (*Glycine max L. Merrill*), est une plante appartenant à la famille des Légumineuses, sa teneur en huile est de 20-22%. Selon le *OIL WORLD(2004)*, le soja représente 70% de la production mondiale des sept principales cultures oléagineuses : soja, coton, arachide, tournesol, canola/colza, coprah et graine de palmiste. Le tournesol (*Helianthus annuus*) appartient à la famille des Composées. La teneur en huile des différentes variétés varie de 40 à 60%. Le tournesol représente 7% de la production mondiale de graines oléagineuses (4ème rang) (*ANONYME, 2011*).

Les principaux pays producteurs de l'huile de Soja sont les Etats-Unis, le Brésil et l'Argentine ; Les producteurs de Tournesol sont la Russie, l'Ukraine et l'Argentine selon les statistiques de l'USDA et la FAOSTAT la production mondiale de graines oléagineuses se caractérise par une reprise de la croissance durant la campagne 2009/2010. La production totale, a augmenté de plus de 8,2% par rapport à la campagne précédente et a enregistré un nouveau record de 440,5 millions de tonnes. La campagne 2009/2010 traduit une hausse de la production mondiale des huiles/matières grasses de 5,2% par rapport à la campagne 2008/2009.

I.5. Tournesol

I.5.1. Origine

Le tournesol (*Helianthus annuus*) est originaire d'Amérique du Nord. En 1880, des variétés sélectionnées en Europe ont été introduites en Amérique du Nord et au XXème siècle, l'aire de la culture s'est étendue vers l'Asie, l'Australie et l'Afrique. La sélection a permis des progrès importants pour les critères de teneur en huile et de résistance à la pyrale (*GUIGAZ, 2006*).

I.5.2. Définition

L'huile de tournesol est jaune pâle, pratiquement dépourvue de goût, préparée à partir des graines de tournesol. On distingue deux classes de tournesol, le standard et l'oléique. Pour le tournesol standard, les huiles ont comme caractéristique essentielle, la richesse en acide linoléique 60 à 70% et un taux de 15 à 20% d'acide oléique (DELPLANQUE, 2000). L'accumulation de ces deux acides gras insaturés est due à un système enzymatique appelé desaturase (BOYELDIE, 1991). L'apparition du tournesol oléique fut mentionnée pour la première fois en Russie dans les années 70 ; les huiles extraites sont riches en acide oléique (83%) (KARLESKIND, 1992).

I.5.3. Composition

La composition d'une huile végétale est fortement influencée par les conditions de production. L'huile de tournesol, comme toutes les huiles végétales, se compose essentiellement de 98 à 99% de TG (KARLESKIND, 1992). Sa teneur en insaponifiables est comprise entre 0,5 et 1,5% ; mais deux fractions seulement sont plus importantes, les stérols et les tocophérols (vitamine E) (tableau I).

Tableau I : composition en insaponifiables de l'huile de tournesol (MERRIEN, 1992).

Insaponifiable	Teneurs (en mg/100g)
Stérols	325-515
Hydrocarbures	15-20
Tocophérols	44-120
Alcools aliphatiques	100

Globalement, l'huile de tournesol se compose de 90% d'AGI (acide oléique et linoléique) et 10% d'AG saturés (acide palmitique et stéarique) (ROCHE, 2005). La composition détaillée en AG de l'huile de tournesol est indiquée dans le *tableau II*.

Tableau II : Composition en acides gras de l'huile de tournesol (% acides gras totaux)
(MORIN *et al.*, 2012).

Acide gras	Nombre de carbone	% AG totaux
Acide myristique	C14:0	< 0,2
Acide palmitique	C16:0	5-8
Acide margarique	C17:0	< 0,1
Acide stéarique	C18:0	4-6
Acide arachidique	C20:0	< 0,5
Acide béhénique	C22:0	0,5-1
Acide lignocérique	C24:0	< 0,3
Acide palmitoléique	C16:1	< 0,5
Acide héptadinoïque	C17 :1	-
Acide oléique	C18:1	15-25
Acide gadoléique/gondoïque	C20:1 (n-11)/C20:1 (n-9)	< 0,5
Acide érucique	C22:1 n-9	< 0,2
Acide linoléique	C18:2 n-6	62-70
Acide Alpha-linolénique	C18:3 n-3	< 0,2
Acide gras saturés	AGS	10-16
Acide gras mono-insaturés	AGMI	15-26
Acide gras polyinsaturés	AGPI	62-70

On distingue deux types d'huiles de tournesol : huile tournesol classique et huile de tournesol oléique ; les teneurs en AG de ces deux huiles sont illustrées par la *figure 1*.

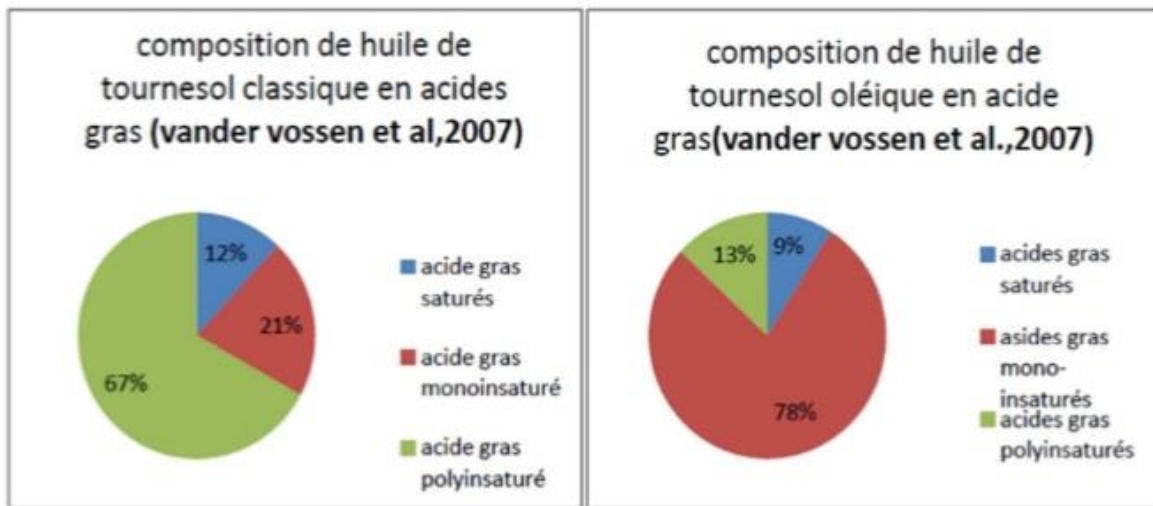


Figure 01 : Représentation graphique de la composition en acides gras des deux types d'huiles de tournesol (VANDER et al.,2007)

Les phospholipides sont des composés constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en position une et deux par des acides gras et le 3^{ème} par un phosphate qui peut être libre ou lié à un groupement aminé ou un sucre. Les phospholipides sont présents dans les huiles végétales dans des proportions variables selon la nature de l'huile et leurs conditions d'obtention ; la teneur de l'huile de tournesol est en moyenne comprise entre 0,5 à 1,3% (DENIS,1998).

I.5.4. Caractères physico-chimiques

Comme toutes les huiles végétales très insaturées, l'huile de tournesol est sensible aux températures élevées ; elle ne doit pas être chauffée au-delà de 180°C (WIBOUT, 1986) à cause de sa richesse en AGPI, sensibles à la peroxydation (MEDART, 2009). Le *tableau III* résume les constantes de l'huile de tournesol.

Tableau III. Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol (MERRIEN, 1992).

Constantes	Valeurs
Densité à 20°C	0.920 à 0.925
Viscosité à 20°C	51 à 57
Indice de réfraction	1.474 à 1.476
Indice d'iode (g d'I ₂ /100g huile)	120 à 134
Indice de saponification (mg KOH/g huile)	188 à 193

I.5.5. Utilisation de l'huile de tournesol

I.5.5.1. Utilisation alimentaire

L'huile de tournesol est utilisée dans l'industrie alimentaire pour la fabrication des aliments et des assaisonnements, ainsi que pour la friture et de nombreuses autres préparations. Sa richesse en acide linoléique est particulièrement recherchée pour la friture. Elle confère, en effet, une bonne stabilité de l'huile à la cuisson et de bonne aptitude technologique pour la friture industrielle

Huile pour friture et assaisonnement : La teneur en $\omega 3$ d'une huile destinée, à la fois, à la friture et à l'assaisonnement ne doit pas dépasser 2% des AG totaux, car la chaleur provoque l'isomérisation de cet AG et produit de nombreux composés indésirables, voire toxiques (isomères Trans, monomères cyclique, polymères et les produits oxydés) (ROBERFROID *et al.*, 2008).

Huile pour assaisonnement : Les huiles utilisées pour l'assaisonnement sont des huiles dont la teneur en acide α -linoléique est supérieure à 2%. Les huiles riches en AGPI (principalement l'acide linoléique, et l'acide alphanoléique) sont, en effet, plus sensibles à l'oxydation et doivent être renouvelées plus souvent (APFELBAUM *et al.*, 2009).

I.5.5.2. Utilisation non alimentaire

Bien que la production d'huile de tournesol soit principalement destinée à l'assaisonnement et à la friture, son utilisation pour les applications industrielles s'élargit

au secteur non alimentaire. Les huiles de variétés à haute teneur oléique sont utilisées pures ou modifiées pour des applications dans les domaines de la lubrification, de la solvatisation ou encore, pour leur teneur en phytostérols ou d'autre AG dans les domaines pharmaceutique et cosmétique (*GOTOR, 2008*). Certaines utilisations non alimentaires du tournesol se développent en particulier pour la production de carburant diester (*ANONYME, 2002*).

II. Altérations des huiles végétales

Après leur extraction, toutes les huiles végétales subissent au cours de leur conservation ou de leur utilisation différentes altérations. Celles-ci se traduisent par une perte de la valeur nutritionnelle et par la détérioration de leur qualité sensorielle.

Ces huiles végétales, du fait de leur richesse en acides gras mono- et/ou polyinsaturés, sont sujettes à des réactions d'altération par l'oxygène atmosphérique, sous l'effet des températures élevées ou bien sous l'action des ultraviolets. Le degré d'insaturation influe la vitesse d'oxydation, ce qui peut limiter la durée de conservation de l'aliment (*SEKOUR, 2012*).

II.1. Mécanismes d'altération des huiles végétales

Des phénomènes d'oxydation peuvent se produire durant le traitement des graisses à partir de matières premières jusqu'au stade d'aliment ainsi que pendant le stockage, la conservation et l'utilisation (*DE MEULENER et al., 2011*). Il existe deux types d'altération : biologique et chimique.

II.1.1. Altération biologique

Les huiles végétales sont peu altérées par les microorganismes, elles subissent surtout des dommages physico-chimiques. Cependant, les germes lipolytiques peuvent parfois participer aux réactions d'hydrolyse et d'oxydation. Le contrôle microbiologique de ces produits est rarement appliqué (*GUIRAUD, 2003*).

II.1.2. Altération oxydative

Elle représente la principale altération des huiles insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. D'après *EYWARD(2003)*, l'oxydation peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs : l'auto-oxydation catalysée par

la température, les ions métalliques, etc. ; la photo-oxydation, initiée par la lumière en présence de photo-sensibilisateurs et l'oxydation enzymatique initiée par la lipoxigénase.

Cette réaction conduit à une perte de vitamines, une diminution de la valeur nutritionnelle (AGE), une détérioration du goût (composés volatils à flaveur caractéristique, rancissement) et même parfois à l'apparition de substances toxiques (aldéhydes, hydrocarbures, cétones, etc.) (POKORNY, 2003).

En fonction des agents initiateurs, l'oxydation des lipides est classée en trois types (figure 3) : l'auto-oxydation est catalysée par la température, les ions métalliques et les radicaux libres ; la photo-oxydation est initiée par la lumière en présence de photo-sensibilisateurs ; l'oxydation enzymatique est initiée par la lipoxigénase et la cyclooxygénase.

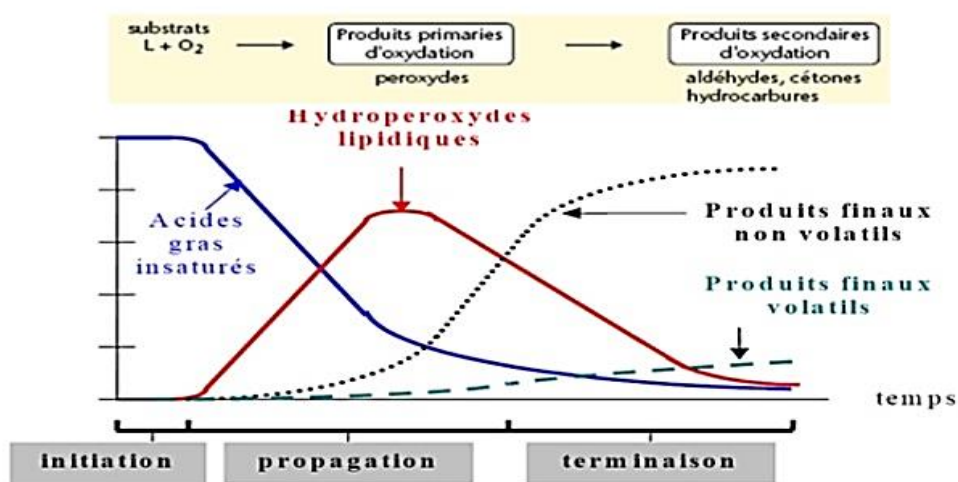
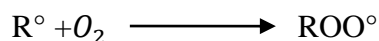


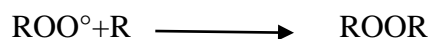
Figure 2 : Schématisation de la cinétique d'oxydation des AGI (EYMARD, 2003).

La propagation est une réaction radicalaire en chaîne. Les R° formés fixent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux peroxyde (ROO°). Ces derniers peuvent réagir avec une nouvelle molécule d'AG pour former des hydroperoxydes ($ROOH$) et un autre R° .



La vitesse de la réaction de propagation est lente lorsque la vitesse d'initiation est basse; elle est accélérée avec l'augmentation de la température d'une part et du degré d'insaturation des huiles d'autre part. La réaction en chaîne est inhibée en présence d'antioxydants (POKORNY, 2003).

L'étape de terminaison correspond à l'interaction entre deux radicaux libres ce qui donne des composés non radicalaires très divers (aldéhydes, cétones, hydrocarbures...) selon la réaction suivante (ALAIS *et al.*, 2003).



Les réactions de terminaison sont lentes lorsque la concentration en R° est basse (POKORNY, 2003).

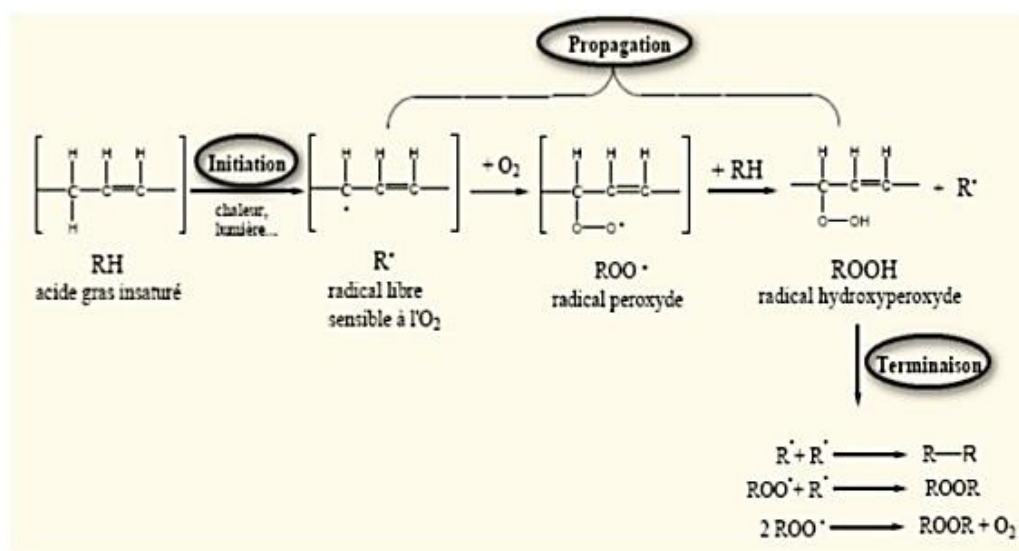


Figure 4 : oxydation d'un acide gras insaturé (MOLLE *et al.*, 1998).

La formation et la décomposition des hydroperoxydes sont représentés par la *figure 5*.

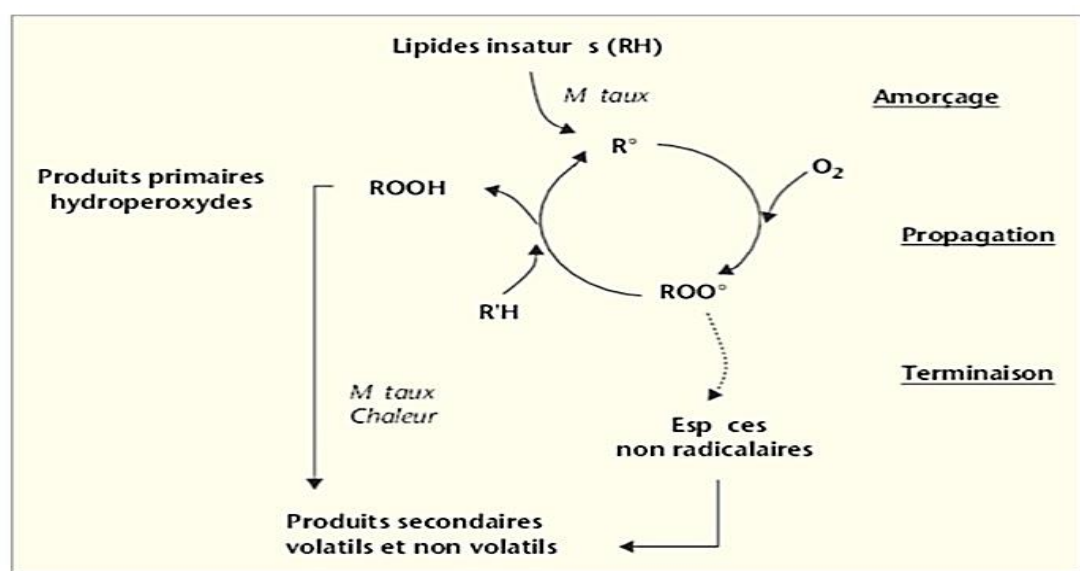


Figure 5 : aperçu schématique de l'auto-oxydation des AGI (ANONYME, 2006)

II.1.2.2. Photo-oxydation

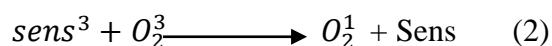
La photo-oxydation correspond à la dégradation oxydative des lipides en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs (CHOE et MIN, 2006 ; CHOE et MIN, 2009).

Les photo-sensibilisateurs (Sens) absorbent de l'énergie lumineuse et passent à l'état excité (3 Sens). Ils interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes.

Les photo-sensibilisateurs de type I agissent comme les radicaux libres initiateurs et arrachent un hydrogène de l'AGI pour former un R° qui est capable de réagir avec la molécule d'oxygène dans son état fondamental.



Les photo-sensibilisateurs de type II réagissent dans leur état excité avec l'oxygène triplet (3O2) auquel ils transfèrent leur énergie pour donner un oxygène singulet (1O2)



L'oxygène singulet est très réactif et peut attaquer les AGI pour former les ROOH.



Par la suite interviennent, les réactions radicalaires en chaîne de l'auto-oxydation. Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par auto-oxydation.

II.1.2.3. Oxydation enzymatique

L'oxydation des lipides se produit par voie enzymatique principalement par l'action de la lipoxygénase. Cette dernière catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique et aboutit à la formation d'hydroperoxydes (figure 6). Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases. D'autres enzymes sont susceptibles de catalyser l'oxydation des lipides, mais elles sont de loin moins actives que les lipoxygénases (POKORNY, 2003).

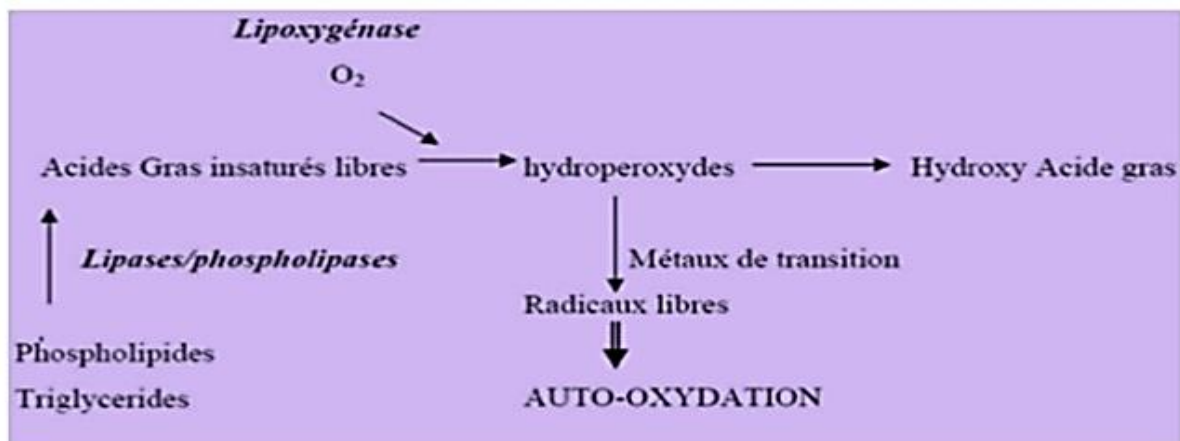


Figure 6 : Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique (GERMAN et KINSELLA, 1985).

II.1.3. Altération chimique

Oxydation (Rancissement) Le rancissement oxydatif des acides gras est un phénomène chimique, spontané, évolutif, irréversible et altératif. Il peut entraîner deux conséquences majeures: la dégradation des qualités nutritionnelles, sensorielles et physiques des aliments, et le développement de plusieurs pathologies, telles que des désordres intestinaux chroniques, l'artériosclérose, l'athérogenèse, les maladies neurodégénératives et divers types de cancer lorsque les produits issus de l'oxydation sont consommés pendant longtemps (JESSUP et al., 2004 ; CHENG et LI, 2007; GUILLEN et GOICOCHEA, 2008).

II.1.3.1. Dégradation hydrolytique

Les lipides ont tant qu'esters d'AG peuvent être hydrolysés en AGL, diacylglycérol et monoacylglycérol par fixation d'une, deux ou trois molécules d'eau (*PRIOR, 2003*). On distingue:

- l'hydrolyse enzymatique par des lipases se produisant uniquement dans les huiles brutes puisque, le raffinage élimine toutes les enzymes.

- l'hydrolyse spontanée se déroulant lors du stockage et des traitements thermiques de CG d'autre part (*PERRIN, 1992*).

II.1.3.2. Isomérisation

A des températures élevées (au-dessus de 200°C), les doubles liaisons des acides gras polyinsaturés sont susceptibles de subir des réactions d'isomérisation en formant le plus souvent des systèmes conjugués. Les doubles liaisons qui ont migré prennent la configuration géométrique trans plus stable que la forme cis initiale. Cette réaction intervient généralement au cours de la désodorisation des huiles végétales au cours du raffinage (*GRAILLE, 2003*).

II.1.3.3. Polymérisation et cyclisation

La polymérisation des huiles riches en AGPI peut se traduire lors de chauffage au dessus de 200 - 230°C. Certains des polymères formés sont des corps cycliques nocifs pour la santé (*TREMOLIERE et al., 1984*). Dans les huiles de fritures, deux types de polymères se forment : des polymères oxydatifs résultant de la combinaison des radicaux libres formés par l'auto-oxydation et des polymères thermiques qui sont des longues molécules issues des interactions entre les composés formés au cours de décomposition de l'huile à une température élevée. La polymérisation est un critère pertinent pour suivre la détérioration des huiles de friture ; elle peut être inhibé par les antioxydants (*PRIOR, 2003*).

II.1.4. Altération thermo-oxydative

Les CG alimentaires peuvent être soumis à différents types de traitements thermiques, aussi bien au stade de raffinage, qu'au stade de l'utilisation ménagère ou industrielle (friture), en présence d'air, cela se traduit par nombreuses transformations et modifications chimiques. Celles-ci résultent de la destruction des liaisons insaturées, de l'addition d'oxygène aux molécules, de la scission des TG en AGL et en AG à courte chaîne (*GRANDGIRARD, 1992*).

Les différents produits d'altérations au cours d'un traitement thermique d'un CG sont présentés dans le tableau VI.

Tableau VI : principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique (DANA et SAGUY, 2003).

Réaction		Description	Les produits formés
Hydrolyse		-La réaction de des estérifications mène au fendage des liaisons entre le glycérol et les AG	-Di glycérides mono glycérides AGL, glycerol
Oxydation	Oxydation primaire	-Affectation de la saveur, de gout et de la couleur d'huile	-Formation des hydro peroxyde
	Oxydation secondaire	-Fusion des hydro peroxyde a température élevé	-Formation des produit secondaire :alcool, carbonylique AGL etc. -Formation des composes polaire et MDA (malonaldehyde).
Polymérisation thermique		-Polymérisation des produits secondaire d'oxydation	-formation des polymères, obscurcissement et augmentation de la viscosité d'huile.

II.5. Les différents produits de la thermo oxydation

L'oxydation des lipides comprend d'abord la formation de composés réactifs comme les radicaux peroxydes (GRAILLE, 2003). Les peroxydes sont peu stables ; ils donnent naissance, par scission, des molécules plus petites : hydrocarbures, aldéhydes, cétones, acides ; celle-ci sont responsables de la détérioration organoleptique (MOLL et MOLI, 1998).

II.5.1. Produits primaires

Ce sont les mêmes que ceux de l'auto-oxydation, c'est-à-dire des radicaux peroxydes, des hydroperoxydes variés et des R° (KANAZAWA *et al.*, 2000).

II.5.2. Produits secondaires

Les hydro-peroxydes, produits primaires de la réaction, sont des molécules instables. Ils se décomposent sous l'effet de la chaleur ou des métaux en donnant naissance à des produits secondaires non radicalaires possédant des fonctions chimiques variées (aldéhydes saturés et insaturés, cétones, alcools...). Ces composés sont, soit des molécules de faible poids moléculaires volatils, soit des produits non volatils qui restent porteurs de la structure glycéridique initiale.

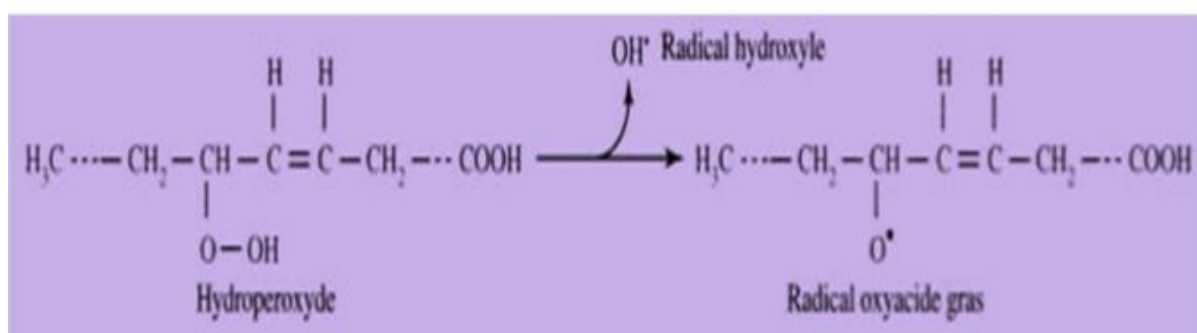


Figure 7: Formation des radicaux libres oxyacides (FRENOT et VIERLING, 2001).

II.6. Effet toxicologique des huiles alimentaires chauffées

Les effets néfastes de la consommation des huiles chauffées ont fait l'objet de nombreuses recherches. Les anomalies induites diffèrent d'un organisme à un autre. Les symptômes décelés sont variés, ils consistent en une perte d'appétit, diminution de la croissance, diarrhée, modifications histologiques des tissus et à l'extrême la mort (IZAKI *et al.*, 1984).

II.7. Facteurs favorisant l'oxydation

Le comportement vis-à-vis de l'oxydation des lipides est très variable ; ces variations peuvent être expliquées par l'influence de différents facteurs (ALAIS *et al.*, 2008). Ces facteurs sont représentés dans le *tableau VII*.

Tableau VII : Facteurs favorisant l'oxydation (MULTON, 2002).

Facteurs internes	Facteurs externes
Nature de la matière grasse (acides gras libres)	Oxygène
Instauration (nombre et position)	Température
Dispersion (augmentant la surface d'échange avec O ₂)	Lumière (radiation UV ou ionisation)
Activité de l'eau > 0.3 (favorisant l'oxydation enzymatique et l'activité des métaux)	
Enzymes (lipases et lipoxygénases)	
Pigments (catalysant la photo-oxydation)	
Métaux de transition (fer et cuivre)	

II.8. Influence de la température et de la concentration en oxygène

Durant la réaction d'oxydation, une grande interaction existe entre la température et la concentration d'oxygène. Ainsi, il est assez difficile d'évaluer l'effet de ces facteurs individuellement. La solubilité de l'oxygène est très élevée à température ambiante ou à basse température (ANDERO *et al.*, 2003). Pendant la phase de propagation, l'oxygène réagit rapidement avec les radicaux alkyl R° pour générer les hydroperoxydes ROOH (VALESCO *et DOBARGANES*, 2002).

La cinétique de formation du ROOH est largement élevée par rapport à leur décomposition. Par contre, lorsque la température augmente, la solubilité de l'oxygène diminue considérablement (ANDERO *et al.*, 2003). La réaction d'initiation devient plus importante et la concentration des radicaux libres R° augmente. Ceci entraîne la formation des polymères, une réaction faisant intervenir les radicaux alkyl R° (VALESCO *et DOBARGANES*, 2002).

La lumière (les ultraviolets)

La lumière joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes. Elle intervient dans la photo-oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs, tels que les hémoprotéines ou la riboflavine (KAHOULI, 2010).

La composition des acides gras Elle est très importante pour la stabilité à l'oxydation d'une huile. En effet, plus la teneur en acides gras insaturés est élevée, plus l'oxydation sera plus rapide (CHEFTEL, 1977).

Les métaux

Ce sont des catalyseurs efficaces de l'oxydation, même à l'état de traces. L'initiation de l'oxydation lipidique par les métaux peut se faire par transfert d'électrons ou par formation de complexes de transition ou de complexes avec le peroxyde d'hydrogène qui catalysent l'auto-oxydation et la décomposition des hydroperoxydes par des réactions de type rédox.

Les mécanismes et les vitesses de l'oxydation initiés par les métaux de transition sont déterminés par plusieurs, facteurs tels que le potentiel d'oxydo-réduction, la présence d'agents chélatants, la phase de localisation du métal, et la disponibilité de l'oxygène ou des hydroperoxydes préformés.

La lipoxygénase

Initialement isolée à partir du soja, puis de différentes légumineuses, elle est en fait présente chez de nombreuses plantes. En présence d'oxygène moléculaire, l'enzyme catalyse la formation d'hydroperoxydes selon un processus radicalaire ; les hydroperoxydes en position 13-(S) et 9-(R) sont les composés formés de façon majoritaire. Le rapport entre ces deux isomères dépend essentiellement de la spécificité de l'enzyme.

Activité de l'eau et l'état physique de l'eau

Elle influence fortement la stabilité oxydative d'un aliment. La stabilité maximale des lipides est observée pour des A_w comprise entre 0,2 et 0,4. La vitesse relative d'oxydation des lipides augmente très significativement de part et d'autre de cette fenêtre. La vitesse de formation du peroxyde et la vitesse d'oxydation croissent avec l'augmentation de la teneur en eau (POKORNY, 2003).

II.9. Facteurs influençant la détérioration oxydative

II.9.1. Teneur en oxygène

La teneur en oxygène est le facteur prépondérant, car la molécule initie ces réactions d'oxydation. Pour assurer une bonne conservation des aliments riches en lipides, il faut les placer sous emballage non poreux et en atmosphère pauvre en oxygène (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

II.9.2. Température

Une élévation de la température favorise l'oxydation des lipides. Cette dernière est d'autant plus rapide que la température est importante: l'abstraction des hydrogènes allyliques et la décomposition des hydroperoxydes en produits secondaires sont favorisés. L'effet de la température sur l'oxydation des lipides est complexe et dépend toutefois de la concentration en oxygène dans le milieu (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

II.9.3. Présence d'agents antioxydants

Les aliments contiennent soit naturellement, soit sous forme d'additif, des molécules plus oxydables que les lipides. Les tocophérols, l'acide ascorbique, les acides aminés soufrés et les protéines complexent les métaux pro-oxydants (*FRENOT et VIERLING, 2001*). Ainsi, ces molécules permettent de stopper la phase de propagation de l'auto-oxydation et augmentent les cinétiques de réaction de terminaison pour protéger les acides gras de l'oxydation (*GRAILLE, 2003*).

II.9.4. Présence d'agents pro-oxydants

La présence des métaux activateurs des oxydations tels que le fer, cuivre et manganèse, peut accélérer la décomposition des lipides (*GRAILLE, 2003*).

II.9.5. Teneur en acides gras libres

Les acides gras libres, du fait de leur dispersion plus grande, sont plus sensibles à l'oxydation que les estérifiés. Les lipases accélèrent l'oxydation des acides gras des triglycérides (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

II. 9.6. Activité de l'eau

On peut suivre la vitesse d'oxydation des acides gras en fonction de l' A_w , comme illustré par la *figure 8*.

- $A_w < 0,1$: l'oxydation est très élevée parce que l'oxygène insoluble dans l'eau est réactif en phase hydrophobe ;
- Entre 0,2 et 0,3 : l' A_w a une faible influence. La monocouche d'eau s'oppose au passage de l'oxygène jusqu'aux lipides et bloque l'oxydation ;
- $0,2 < A_w < 0,5$: les peroxydes actifs réagissent avec l'eau et peu avec les lipides. Les antioxydants solubles ont une action protectrice efficace ;
- $A_w > 0,5$: les catalyseurs métalliques diffusent vers les sites d'oxydation et la catalyse minérale exerce son plein effet ;
- $A_w > 0,9$: l'oxydation ralentit par effet de dilution (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

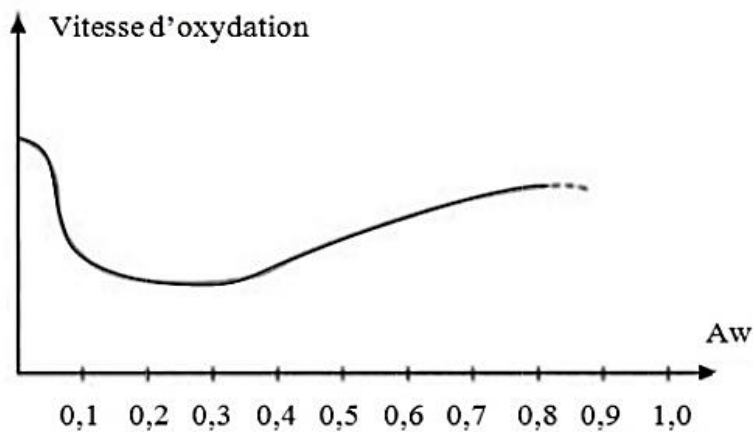


Figure 8 : vitesse d'oxydation et activité de l'eau (*FRENOT et VEIRLING, 2001*)

III. Antioxydants

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydoréductions qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux libres.

La Protection contre les effets délétères induits par ces radicaux oxygénés s'effectue à l'aide de trois types d'agents différents : les protéines non enzymatiques, les enzymes et enfin les Antioxydants, tels que les caroténoïdes, les tocophérols (vitamine E), l'acide ascorbique (vitamine C) et les polyphénols qui sont des antioxydants essentiels pour l'homme.

Les antioxydants sont capables de stopper ou retarder ces réactions en chaîne, en se réduisant avec les radicaux libres et annihilant ainsi leurs action. Ces propriétés se trouvent beaucoup dans les familles des phénols (*BOURAS et HOUCHI, 2013*).

III.1. Définition

Ce sont des molécules capables d'interagir avec les radicaux libres et de mettre fin à la réaction en chaîne avant que les molécules vitales ne soient endommagées (*PELLY et al, 2003*). Il existe des molécules naturelles (vitamine C et vitamine E) et synthétiques pouvant jouer ce rôle. Ce sont généralement des molécules phénoliques mono ou poly-hydratées.

La substitution par des groupements donneurs d'électron augmente la capacité anti-oxydante surtout si ces groupements sont placés en ortho ou para des fonctions hydroxylées et plus particulièrement si les groupements sont du type butyle ou éthyle. Pour être utilisées en industries agroalimentaires, il faut qu'elles ne soient pas toxiques, c'est la raison pour laquelle on recourt à des substances naturelles.

III.2. Mécanisme d'action

En présence de l'oxygène, l'oxydation des lipides insaturés ne peut pas être empêchée. De plus, c'est une réaction irréversible ; cependant, elle peut être inhibée. Les antioxydants peuvent agir sur différentes étapes de l'oxydation. Ils réagissent généralement sur les radicaux libres produits pendant les phases d'initiation et de propagation et les rendent moins actifs. L'action préventive bloque l'initiation en complexant les catalyseurs et en réagissant avec l'oxygène ou en déviant de l'aliment les effets de la lumière ou des rayonnements (*MARC et al., 2004*).

III.2.1. Antioxydants de type I

Les antioxydants de type I sont des molécules ayant la capacité à inactiver les radicaux libres. Ils comprennent principalement des composées phénoliques. Les antioxydants primaires sont le plus souvent retrouvés dans le domaine alimentaire. Ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres présents dans le milieu. Il y a formation de nouveaux radicaux stables qui ne possèdent pas l'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides et la propagation s'arrête.

Parmi les composés phénoliques naturels, on trouve :

α -tocophérol qui est le plus utilisé. Il agit en faible quantité et il est encore largement présent dans les huiles végétales raffinées.

Le romarin (*Rosemarinus officinalis*) est un extrait naturel utilisé en industries alimentaires.

Les gallates inhibent l'action de la lipoxigénase, leur solubilité en milieu hydrophobe est pratiquement nulle si la fonction acide carboxylique n'est pas totalement estérifiée.

Ter butylhydroquinone (TBHQ) qui est une molécule modérément soluble dans les phases grasses, elle est très utilisée au cours des procédés de raffinage des huiles car la molécule est très stable, n'entraîne pas de phénomène de coloration ni de mauvaises odeurs. C'est l'antioxydant de choix lors de la fabrication des chips.

III.2.2. Antioxydants de type II

Les antioxydants secondaires sont considérés comme des antioxydants préventifs ; ils peuvent agir en éliminant ou en diminuant la concentration d'oxygène présent dans l'huile. On trouvera différentes classes de molécules comme : les agents chélateurs de métaux pro-oxydants : ils piègent les métaux pro-oxydants (fer et cuivre) ; c'est le cas de l'acide citrique ; Les antioxydants agissant sur le niveau énergétique de l'oxygène singlet : c'est le cas des caroténoïdes ; Les antioxydants secondaires synergistes qui sont des substances qui prolongent la durée de vie des antioxydants primaire comme par exemple l'acide ascorbique.

De manière générale, il est pertinent de combiner les antioxydants entre eux, en associant par exemple, l'efficacité d'un antioxydant primaire avec un antioxydant secondaire synergiste, prolongeant la durée de vie du premier, et un antioxydant secondaire chélateur de métaux (*JUDDE, 2004*).

Le choix d'un antioxydant pour une utilisation en industrie agroalimentaire est dicté par différents paramètres comme :

- la facilité d'incorporation dans le produit,
- la stabilité au pH et à la température,
- la tendance ou non à donner des modifications de coloration ou d'odeur,
- la disponibilité de la molécule et son coût.

III.3. Utilisation des antioxydants

Les antioxydants sont des composés puissants qui peuvent neutraliser les radicaux libres impliqués dans la dégradation cellulaire, et nous aident ainsi à garder une vie active et saine. Quelques antioxydants sont fabriqués par le corps humain, d'autres telles les vitamines et polyphénols, doivent être apportés par notre alimentation.

La plupart des études d'observation montrent un effet protecteur d'une alimentation riche en antioxydants sur le risque de maladies cardiovasculaires ou de cancers. Une autre vertu des antioxydants concerne la peau. En réduisant les effets nocifs des radicaux libres, les antioxydants limitent le vieillissement cutané.

III.4. Classification des antioxydants

Les antioxydants sont classés selon leur origine en antioxydants naturels ou synthétiques.

III.4.1. Les antioxydants synthétiques

Dans l'industrie alimentaire, les antioxydants synthétiques, tel que le BHA Butylhydroxyanisole, BHT Butylhydroxytoluène etc. sont utilisés largement parce qu'ils sont efficaces, et moins chers que les antioxydants naturels (*LISU et al., 2003*). Leur concentration d'utilisation est généralement 10 fois plus faible que celle des conservateurs et se situe entre 0,02 et 0,05% (*PERRIN, 1992*).

Tableau VIII montre quelque limite d'utilisation des antioxydants.

Tableau VIII : Quelque exemple d'utilisation réglementé des antioxydants de synthèse (PERRINE, 1992)

Nature de l'aliment	Antioxydant	Concentration maximale (ppm)
Saindoux, graisse de bœuf, de volaille et de mouton, huile de poisson.	BHA	200
	BHT	100
Compléments alimentaires	BHT et BHA	400
Soupes et viandes déshydratées, lait en poudre	BHT	200

III.4.2. Les Substances synergiques

Ce sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants. Parmi eux se trouvent : acide lactique, tartrique et quelques sels tels que le sodium. Leurs propriétés peuvent s'expliquer par un effet chélatant de métaux comme le fer ou le cuivre, dont on connaît bien l'effet pro-oxydant à faible dose.

III.4.3. Antioxydant d'origine végétale

Les plantes constituent des sources très importantes d'antioxydants. Les antioxydants naturels dont l'efficacité est la plus reconnue aussi bien dans l'industrie agroalimentaire que pour la santé humaine sont : les tocophérols, les caroténoïdes, les flavonoïdes et les poly phénols.

Tableau IX : sources alimentaires d'antioxydants naturels (GRAILLE, 2003).

Plantes	
Graines	Sésame, colza, tournesol, olives
Céréales	Germes de riz, germes de blé
Noix, haricots	Soja, arachide, abricots verts
Boissons	Thé vert, thé noir, café, cacao
Fruits et légumes	Citron, abricot, prune, raisin, brocoli, baies, laitue
Feuilles	Épinards, tomates, cerisier
Ecorces, racines	Eucalyptus
Herbes et épices	Romarin, sauge, thym, ail, vanille, etc.
Aliments fermentés	
Dérivés du soja	Pâtes (fromage), sauce
Alcools	Vins rouge, vins blancs

III.4.3.1. La vitamines E

Le terme de vitamine E l' α -tocophérol qui est de loin le plus répandu dans les huiles végétales. Dans l'industrie alimentaire, l'utilisation d'extraits d'origines naturelles riches en tocophérols seuls ou en mélange avec l' α -tocophérol de synthèse est permise pour la protection des matières grasses et des margarines, à une concentration de 0,05%.

L' α -tocophérol réagit avec les radicaux libres en formant un radical tocophéryle (figure 9) qui stoppe la chaîne de la réaction radicalaire grâce à sa stabilité (CHAZAN, 1987).

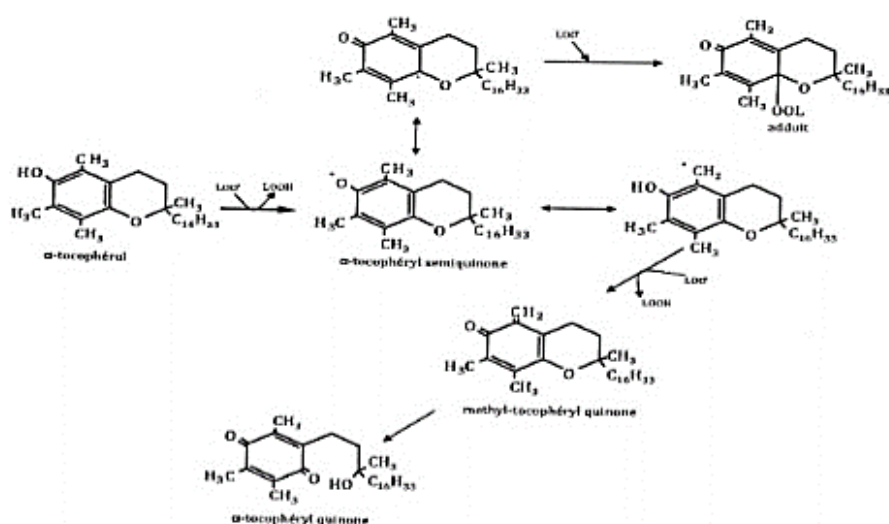


Figure 9: Mécanisme d'action de l' α -tocophérol (VERLEYN, 2001)

III.4.3.2. Les caroténoïdes

Sont avec la chlorophylle les pigments les plus répandus dans la nature. À ce jour, plus de 600 caroténoïdes ont été identifiés, mais seule une quarantaine est retrouvée régulièrement dans l'alimentation humaine. En effet six caroténoïdes sont connus : l' α -carotène, le β -carotène, le lycopène, la lutéine, la β -cryptoxanthine, et la zéaxanthine (BEN TEKAYA et HASSOUNA, 2007).

III.4.3.3. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont constitués de trois grandes catégories : les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins (BALK et al., 2010). Ils ne se rencontrent pas dans la nature à l'état libre mais sous forme d'esters ou plus généralement sous forme d'hétérosides (GAYON, 1968).

Acides phénols : l'acide gallique, un triphénol, existe dans les plantes alimentaires sous forme hydrosoluble, il est thermosensible à haute température, et présent dans de nombreux fruits et légumes sous forme libre (*PAGANGA et al., 1999*) qui existe dans l'huile, protège efficacement contre la thermo-oxydation des lipides (*FUJIMOTO, 1994*).

Les flavonoïdes : on les trouve dans de nombreux fruits, légumes, feuilles et fleurs ; ce sont les plus actifs parmi les antioxydants végétaux alimentaires (*KUEHNAU, 1976*).

III.5. Les propriétés des principaux antioxydants

Le *tableau X* montre quelques propriétés des principaux antioxydants

Tableau X : les propriétés des principaux antioxydants (*MULTON, 2002*) ;

Nature	Solubilité	Stabilité à la chaleur	Remarque
Tocophérol	Liposoluble	Stable	Présent naturellement dans les huiles végétales, vitamines E synergie avec l'acide ascorbique
Acides ascorbique	Hydrosoluble	Peu stable	
Acide érythorbique	Hydrosoluble	Peu stable	
Palmitate d'ascorbyle	Peu liposolubles	Peu stable	
BHA	Très liposolubles	Très stable	Action de transfert, synergie avec BHT et gallate
BHT	Liposoluble	Stable	Synergie avec BHA formation de colorations jaunes en présence de fer
Gallate	Moyennement liposolubles	Thermosensible	Formation de colorations bleues avec le fer en présence d'eau
TBHO	Très liposolubles	Très stable	Peu volatile, sensible au PH

Matériel et méthode



I. Objectif du travail

L'objectif central de ce travail consiste en une évaluation du degré de résistance d'une huile végétale raffinée, 100% tournesol, dénommée « Fleurial », fabriquée par Cévital (spa Bejaïa). La particularité de cette huile est sa teneur élevée en acide linoléique (C18:2, $\omega 6$) et sa carence en acide α -linoléique (C18:3, $\omega 3$) (SADOUDI *et al.*, 2014). Notre démarche consiste à suivre quelques paramètres physico-chimiques indicateurs de la qualité de cette huile au cours de traitement thermique.

II. Conduite expérimentale

II.1. Choix de l'huile

Notre choix a porté sur l'huile « Fleurial » pour sa grande disponibilité sur le marché et sa large consommation, en dépit de son prix élevé en la comparant aux autres huiles raffinées. Les caractéristiques portées sur l'étiquette de l'emballage de cette huile sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau XI : caractéristiques d'huile « Fleurial » portée sur l'étiquette de l'emballage.

Fleurial
100% tournesol Assaisonnement, cuire et frire, dorer et préparation de gâteaux Riche en vitamine A, D et E Sans cholestérol Température conseillée : max 180°C Réutilisation 10 fois Date de fabrication : 05.06.2021 Date de péremption : 05.06.2022 Stockée à l'abri de la lumière et source de chaleur

II.2. Procédure de chauffage

Afin de garder la même température au cours de ce traitement thermo oxydatif, on a choisi un mode de chauffage électrique par l'utilisation d'une friteuse de marque « ARCODYM », model NO : 246112, et de 220V ,50Hz 1800 W, d'une contenance de 3 litres ; cette friteuse comporte un couvercle amovible, un thermostat et est dotée d'une minuterie.

Un volume de 3 litres d'huile à été transvasé dans cette friteuse aussitôt ouverte; la température a ensuite réglé à 180°C, soit la température de friture après un temps d'attente de

15minute le chronomètre à été enclenché ; ce temps d'attente permet à l'huile d'atteindre la température souhaitée. Ce traitement thermique est réalisé en continue pendant une durée de 8 heures durant laquelle la friteuse a été maintenue ouverte, au cours de ce long processus thermique; des échantillons ont été prélevés à des temps réguliers pour les analyser.



Figure10 : friteuse électrique « ARCODYM »

II.3. Echantillonnage

Après 30 minutes de traitement thermique, un volume de 200ml d'huile est prélevé après homogénéisation du bain. L'huile prélevée est mise aussitôt dans des flacons en verre (*figure 11*), recouverts de papier aluminium ; après refroidissement à la température ambiante, l'huile du bain prélevée est conservée dans un réfrigérateur réglé à +4°C. Les échantillons prélevés apparaissent sur la photographie suivante :



Figure 11: les échantillons d'huile « Fleurial » analysée.

(De gauches à droite les huiles prélevées après 0.5, 2, 4, 6, 8 heures de chauffage)

Les échantillons ainsi obtenus ont fait l'objet de plusieurs analyses pour suivre la qualité de ces huiles étudiées et par conséquent mettre en évidence la stabilité ou la sensibilité

de cette huile au traitement thermique. Certaines de ces analyses n'ont pas été effectuées immédiatement à cause de l'indisponibilité du matériel et de certains réactifs, ce qui nous a contraints à conserver les échantillons au réfrigérateur pendant quelques jours.

III. Méthodes d'analyse

Pour évaluer le degré de résistance ou de sensibilité de l'huile « Fleurial » au cours du chauffage, les critères suivants : acidité, indice de peroxyde, indice d'iode, la viscosité et la densité ont été analysés. Ces paramètres ont été évalués sur l'huile à l'état frais et sur les échantillons de cette huile prélevés à différent temps de ce traitement thermique.

III.1. Les analyses physiques

III.1.1. Détermination de la densité (AFNORNFT606-21,1984)

La densité relative à 20°C (D₂₀) d'une huile ou d'une graisse est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de ce corps gras à une température (°C) par la masse de même volume d'eau distillée à 20°C.

La densité est déterminée en pesant dans une éprouvette de 5 ml le même volume d'eau et d'huile prises à la même température. La densité est exprimée par la relation suivante :

$$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Soit :

m : poids de l'éprouvette vide ;

m₁ : poids de l'éprouvette pleine d'huile ;

m₀ : poids de l'éprouvette pleine d'eau.



Figure12 : un balance de précision (photo originale).

III.1.2. Teneur en eau (AFNOR NF T606-201,1984)

La teneur en eau d'un CG est définie comme étant la perte de masse subit par ce produit après son chauffage à $103\pm 2^\circ\text{C}$ pendant un temps suffisamment court pour éviter l'oxydation, mais suffisamment long pour permettre l'élimination totale de l'eau.

Le principe consiste à chauffer une prise d'essai à $103\pm 2^\circ\text{C}$ dans une étuve pendant 2 heures et pendant 24 heures de temps (l'élimination complète de l'eau). La teneur en eau est donnée par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m1-m2}{m1-m0} \times 100$$

Soit :

m0 : masse en gramme de bécher ;

m1 : masse en gramme du bécher et de la prise d'essai ;

m2 : masse en gramme du bécher et du résidu de la prise d'essai après chauffage



Figure13 : étuve (photo originale)

III.1.3. La viscosité

La viscosité est définie comme étant le coefficient de frottement intramoléculaire. C'est la mesure du temps que nécessite une balle en métal pour s'écouler dans un capillaire d'un viscosimètre rempli d'huile.

La viscosité est exprimée par la formule suivante :

$$\mu(C. \rho_0) = k(\rho_f - \rho)t$$

Sachant :

μ : La viscosité en Centipoise ;

p_f : La densité de la balle de métal qui est égale à 8,02 g/ml ;

ρ : Densité de l'huile ;

t : Le temps de descente en minute ;

K : Constante du viscosimètre qui est égale à 35.



Figure14 : viscosimètre (photo originale)

III.2. Analyses chimique

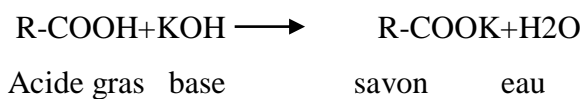
III.2.1. Acidité (AFNOR-NF T60-204, 1988).

L'acidité est l'expression conventionnelle en pourcentage d'acide gras libre selon la nature du corps gras. Généralement, l'acidité est estimée selon le taux d'acide oléique pour 34 l'ensemble des CG.

La détermination de l'acidité a une grande importance dans la mesure où elle permet de mesurer le degré d'altération (hydrolyse des triglycérides) de la matière grasse.

Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres à l'aide d'une solution de KOH en présence de phénolphthaléine comme indicateur coloré.

Selon la réaction suivante :



L'acidité est donnée par la formule suivante :

$$\text{A}\% = \frac{V.N.m}{10.M}$$

Soit :

A : acidité exprimée en pourcentage ;

V : volume en (ml) de la solution KOH utilisée pour le titrage ;

N : normalité de la solution KOH qui égale à 0.1 N ;

m : masse en (g) de la prise d'essai ;

M : masse molaire de l'acide oléique (282.5g/mol).

III.2.2. Indice de peroxydes (AFNOR NF T60-220, 1988)

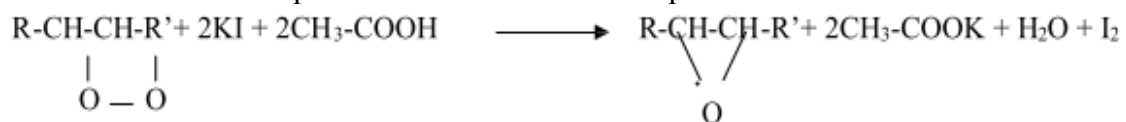
L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. Il est exprimé en meq d'O₂/kg d'huile. Il donne une évaluation sur la quantité de peroxydes présents dans un corps gras.

Le principe de cette méthode consiste à un traitement d'une quantité d'huile en solution dans l'acide acétique et le chloroforme, par une solution d'iodure de potassium (KI). Le titrage d'iode libéré se fait par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à 0.01N en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

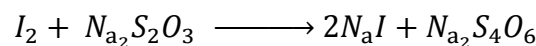
La réaction de formation de peroxyde est :



La réaction d'iodure de potassium au milieu acide se présente comme suit :



L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium comme suit :



L'indice de peroxyde est donné par la formule suivante :

$$I_p \text{ (meqO}_2\text{/kg)} = \frac{N \cdot (V - V_0)}{m} \times 10^3$$

Soit :

Ip : indice de peroxyde en milliéquivalent d'oxygène actif/ Kg d'huile.

m : masse en gramme de la prise d'essai ;

V : Volume en ml de KOH utilisé pour le titrage

V0 : volume de la solution Na₂S₂O₃ utilisée pour l'essai à blanc en ml.

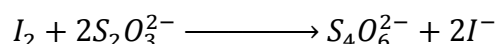
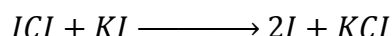
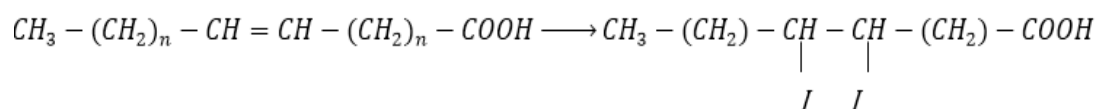
N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0.01 N).

III.2.3. Indice d'iode (AFNOR-NFT60-203,1988)

L'indice d'iode (Ii) est la quantité de l'iode en gramme fixée par 100 g de corps gras. Le principe consiste à ajouter une solution de monochlorure d'iode dans un mélange d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone.

Après un temps de réaction donné (30min), on détermine l'excès d'halogène par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau distillée, puis par titrage d'iode libéré par une solution titré de thiosulfate de sodium.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :



L'indice d'iode est exprimé par :

$$Ii (gI_2/100g) = \frac{(V_0 - V)}{P} \times 126.9 \times N$$

Soit:

Ii : indice d'iode ;

V0 : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc en ml ;

V : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode en ml ;

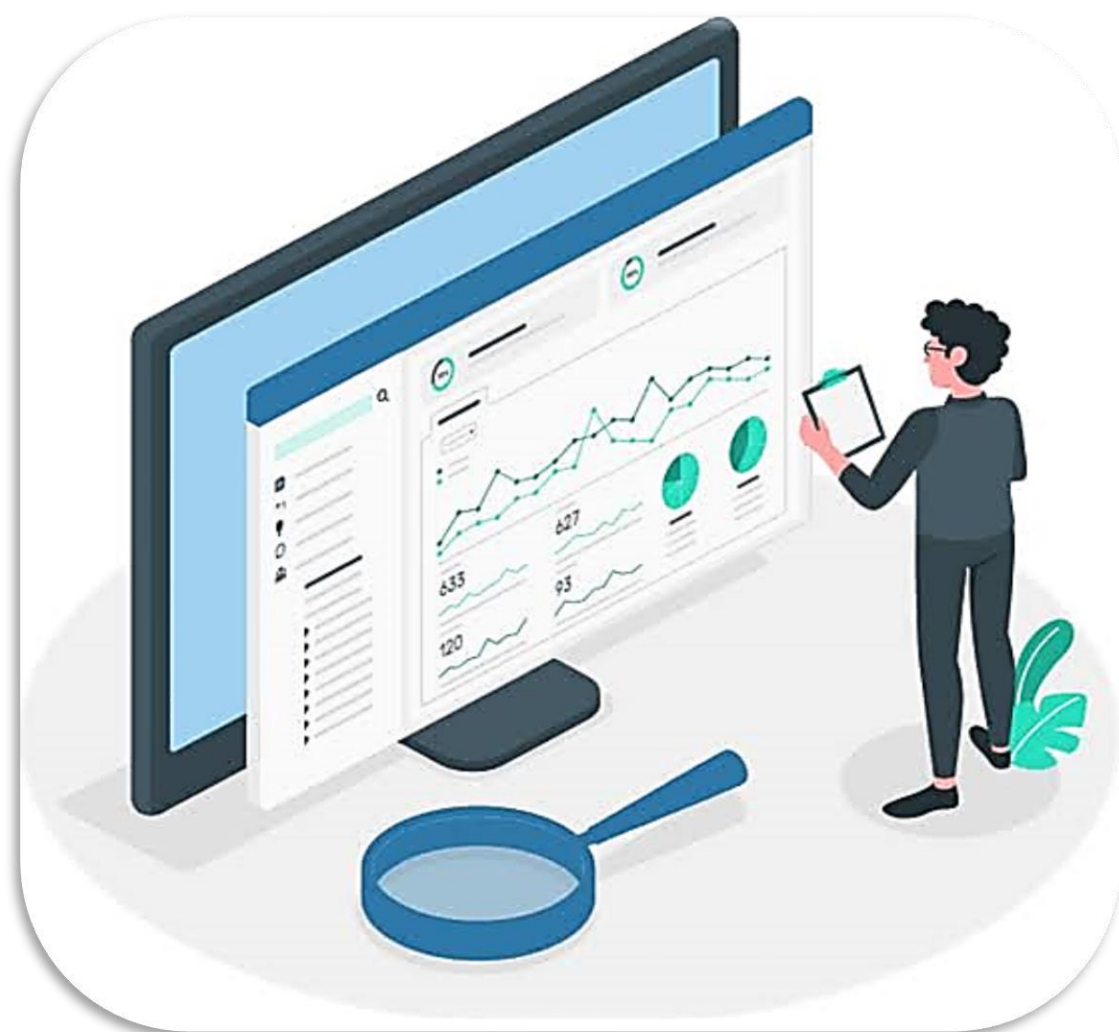
N : normalité de thiosulfate de sodium ;

12.69 : masse d'iode correspondant à 1ml de thiosulfate de sodium pour 100g de corps gras.

IV. Analyse statistique

Le traitement statistique des résultats obtenus sur des analyses chimiques (indice de peroxyde, acidité, indice d'iode) et des analyses physiques (densité, viscosité) est réalisé par l'utilisation du logiciel STATBOX. Il consiste à une analyse de la variance à un facteur étudié à savoir le temps de chauffage.

Résultats et discussion



I. Résultats et discussion

I.1. Evolution des paramètres physico-chimiques durant le chauffage

Dans cette étude, l'huile 100% tournesol de marque « Fleurial » a été soumise à un traitement thermo-oxydatif à 180°C pendant 8 heures en continue dans une friteuse électrique sans incorporation d'aliments à couvercle ouvert.

Des échantillons de cette huile ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers pour suivre les modifications induites suite à ce traitement thermique appliqué.

Cette huile raffinée est utilisée dans la préparation des aliments frits par des ménages et dans des industries alimentaires. C'est une huile riche en acides gras polyinsaturés ; *SADOUDI et al., (2014)* ont dosé les AGPI dans cette huile.

I.2. Paramètres chimiques

I.2.1. Acidité

L'acidité d'une huile est un moyen de mesurer son degré d'altération hydrolytique ; elle permet de mettre en évidence le déroulement de la réaction d'hydrolyse des triglycérides. Il s'agit de mesurer la quantité d'AGL contenus dans cette huile. Elle est souvent exprimée en quantité d'acide oléique. Elle renseigne principalement sur l'altération des TG suite à une hydrolyse chimique ou enzymatique lorsque cette huile est mise dans des conditions propices (*ADRIAN et al., 1998*).

Dans le processus d'hydrolyse, la molécule de TG réagit avec une molécule d'eau pour donner un AGL et un diacylglycérol (*GUPTA, 2005*). Les AGL sont formés pendant l'hydrolyse suite à la scission de la molécule de TAG (*PERKINS, 1996*).

L'acidité de l'huile fraîche utilisée dans cette étude est de 0.0309% (*tableau XII*). Cette valeur est inférieure à la norme algérienne (*NA-1169-1990*), qui l'établit à un taux inférieur à 0.20%.

Tableau XII : Valeurs de l'acidité des échantillons d'huile chauffée

Temps de chauffages (h)	Acidité (A%)
0	0.0309 ± 0.071
0.5	0.0530 ± 0.283
2	0.143 ± 0.354
4	0.066 ± 0.354
6	0.066 ± 0.212
8	0.199 ± 0.283
% d'augmentation	544%

Ces résultats sont une moyenne de deux répétitions

L'acidité de cette huile est nettement inférieure à celle obtenue par *BRAHIMI (2017)* sur l'huile de la même marque (« fleurial ») qui est de 0,127% ; cette valeur est aussi inférieure à celle obtenue par ce même auteur sur une huile 100% soja de marque « Oléor » avec une acidité de 0.212 à l'état frais.

L'acidité de « notre » huile est également inférieure à celle obtenue par *KECILI et TRACHE (2014)* sur la même marque d'huile, ayant enregistré une valeur de 0.051% à l'état frais. Ces auteurs ont également déterminé l'acidité d'autres huiles raffinées ; les valeurs obtenues sont de 0.054/0.051/0.044/0.050 respectivement pour les huiles de marques La Belle, Oléor, Elio, Afia.

Cette faible variation d'acidité de l'huile de marque « Fleurial » (100 % tournesol), comparée aux huiles « Labelle » et « Oléor » (100% soja) pourrait être due aux types de raffinage utilisés. Elle dépend aussi de plusieurs facteurs, notamment la qualité des graines oléagineuses, conditions de stockage de ces graines, leur conditionnement, mode d'extraction, transport de l'huile brute.

L'acidification d'une huile alimentaire dépend de nombreux paramètres, on en cite le type de raffinage adopté, la qualité des graines oléagineuses, les conditions de stockage de ces graines, leur conditionnement, le mode d'extraction, transport de l'huile brute, etc.

Avant de subir le raffinage, la plupart des huiles brutes sont exposées aux changements de températures pendant un temps relativement long dans des hangars de stockage et/ou dans les cales des navires pendant le transport. L'auto-oxydation ou la rancidité oxydative est la principale cause des pertes de qualité des huiles brutes et raffinées pendant le stockage (*CRAPISTE et al. 1999*).

Pendant la période de chauffage, les valeurs de l'acidité des échantillons d'huile augmentent de façon très hautement significative (*figure 15*). Le pourcentage d'augmentation est de 544%.

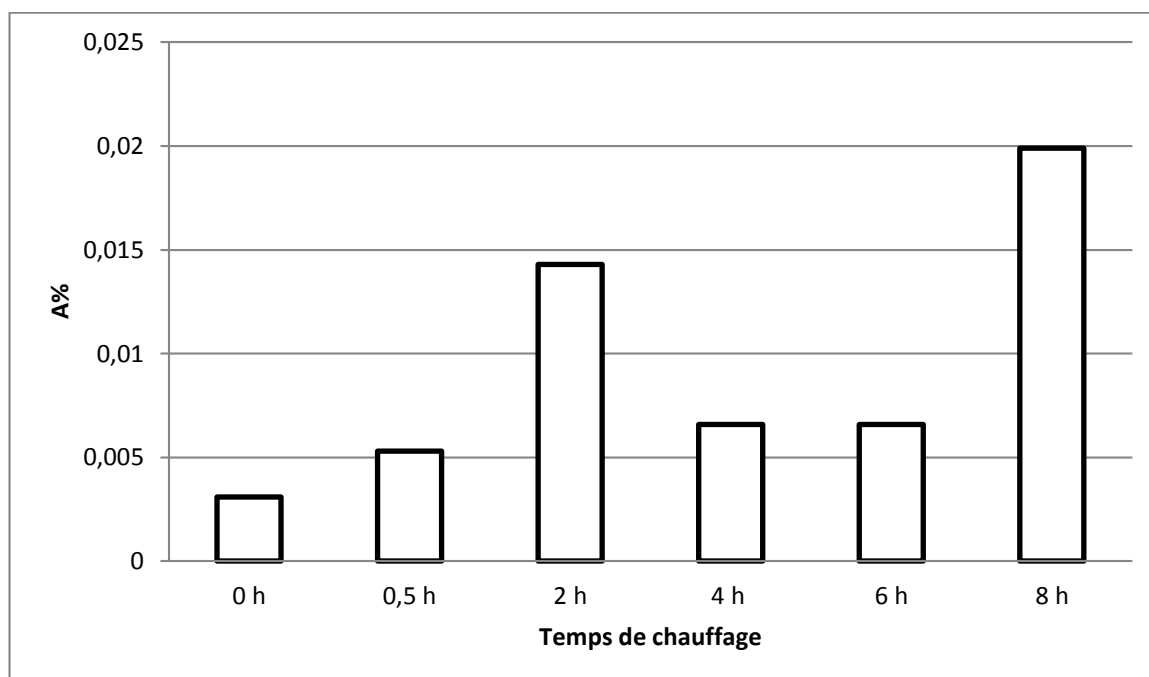


Figure 15: évolution de l'acidité de l'huile « Fleurial » en fonction du temps de chauffage.

L'acidification d'une huile serait due à la réaction d'hydrolyse des TAG ; ce processus peut être favorisé par l'eau contenue dans l'huile même sous forme de traces (*IQBAL et BHANGER, 2007*). L'intensité de la réaction d'hydrolyse dépend de divers facteurs, on en cite entre autres, la température appliquée à l'huile ainsi que sa teneur en eau ; il semble que l'eau hydrolyse l'huile plus vite que la chaleur (*POKORNY, 1989*). Néanmoins, l'action catalytique de l'eau est accentuée par le chauffage.

Ces deux facteurs hydrolysent les TAG en produisant des mono-, di-glycérides, AGL et éventuellement du glycérol. Le glycérol s'évapore au-dessus de 150°C et l'équilibre de la réaction se déplace vers la libération d'autres produits d'hydrolyse (*POKORNY, 1989*). Les AGL s'accumulent dans l'huile augmentant ainsi son acidité (*GUILLAUMIN, 1969*).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un facteur (le temps de chauffage). Il ressort de ce traitement que le facteur « temps » montre un effet hautement significatif ($p=0,00005$) sur l'huile étudiée et donc sur l'acidité. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 2 groupes homogènes (A, B) (*Annexe 7*).

I.2.2. Indice de peroxyde

D'après *ROLLAND (2004)*, la mesure de l'oxydation d'un CG en temps réel se fait par la mesure de l'indice de peroxyde. Cet indice correspond au nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de lipide susceptible d'oxyder l'iodure de potassium avec libération d'iode. Par ailleurs et selon *BONNEFIS, (2005)*, les peroxydes, représentant les premiers produits d'oxydation, sont des composés chimiquement instables ; ces groupes d'atomes visent à stabiliser leur énergie par l'arrachement d'un proton d'une molécule d'AG. Par ailleurs, selon (*BONNEFIS, 2005*), la majorité des AG libérés suite à l'hydrolyse des triglycérides sont oxydés partiellement au cours de la friture en peroxydes.

La valeur de l'indice de peroxydes de l'huile de tournesol de marque « fleurial » utilisée dans cette étude est de 1,5 meq O₂/Kg (*tableau XIII*). Cette valeur est nettement inférieure à la norme *ISO 3960*, qui fixe un maximum de 10meq/Kg d'huile ; cette valeur est proche de celle obtenue par *HAFRAD et HAMITECHE (2021)* ayant travaillé sur la même marque d'huile, pour laquelle la valeur enregistrée est de 1,6 d'O₂/Kg d'huile à l'état frais.

Tableau XIII : Résultat de la détermination de l'indice de peroxyde.

Temps de chauffages (h)	Ip (meq.O₂/kg huile)
0	1.5± 0.00
0.5	4.75± 0.071
2	7.275± 0.219
4	14.75± 0.212
6	12 ±0.141
8	10.5± 0.141
% augmentation	600%

Ces résultats sont en moyenne de deux répétitions

Cependant, le taux de peroxydes de « notre » huile est inférieur à celui enregistré par *BELAIDI et BERKANI (2015)*, qui ont noté une valeur de 7.66 meq d'O₂/Kg d'huile« Fleurial » ; mais, supérieure à celle obtenue par *BRAHIMI (2017)* qui est de 0,75 meq O₂/Kg d'huile. Les conditions de récolte, de raffinage et de stockage, etc. peuvent être à l'origine de la formation des peroxydes dans les l'huiles raffinées.

Ces valeurs obtenues sont proches de celles obtenues par *KECILI et TRACHE (2014)* ayant travaillé sur d'autres marques d'huiles « Elio », « Labelle » et « Oléor » pour lesquelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 1.70, 2 et 1.97 meq. d'O₂/Kg d'huile.

L'indice de peroxyde augmente très significativement pour atteindre une valeur maximale de 14.75 meq.O₂/kg d'huile après 4 heures de chauffage.

Nos valeurs sont inférieures à celle obtenue par *HAFRAD et HAMITECHE (2021)* qui ont enregistré une augmentation de 13.75 meq. d'O₂/Kg d'huile après 2 h de chauffage puis une diminution de 12 meq. d'O₂/Kg d'huile après 8 h de chauffage.

L'indice de peroxyde augmente au cours du traitement thermique, le pourcentage d'augmentation est de 600 % respectivement pour « Fleurial » cela est due à la présence d'oxygène car on a travaillé avec friteuse ouverte. Cette augmentation serait due, selon *CONSTANTIN (2000) ; JUDDE (2004)* à la formation des produits primaires d'oxydation (le radical peroxy ROO°) à partir des radicaux libres instables (R°) des AGI.

En effet, la formation de ces peroxydes pourrait être influencée par : la présence de l'oxygène de l'air (O₂), l'action de la chaleur (effet combiné de la température et du temps de chauffage) et la destruction de tocophérols, présents dans l'huile, qui jouent un rôle d'antioxydant (*CONSTANTIN, 2000 ; O'BRIEN, 2009*).

Après 4 heures de chauffage, on a enregistré une diminution très significative ; après 6 et 8 heures de traitement thermique, les valeurs enregistrées sont respectivement de 12 et 10.5 meq.O₂/kg d'huile. Ceci se traduit par la transformation des hydro-peroxydes en oxyacides puis en divers composés secondaires.

CRAPISTE et al., (1999) suggèrent qu'une température élevée entraîne la décomposition des hydroperoxydes et par voie de conséquence une diminution de l'IP. Des produits secondaires d'oxydation, tels que les aldéhydes, les cétones se forment dans l'huile chauffée. Ces auteurs suggèrent que l'énergie d'activation de la réaction de décomposition des produits primaires d'oxydation est nettement supérieure à celle de leur formation.

La transformation des hydro-peroxydes en oxyacides puis en divers composés secondaires d'oxydation se déroule selon deux voies principales : la première voie est dite de « scission », elle conduit par coupure de liaison à la libération des composés volatils, tels que les aldéhydes et cétones, qui sont les plus répandus. La deuxième voie est dite de « remaniement » ; elle conduit, à travers les différents types de pontage intra ou inter AG, à la formation d'AG oxydés (cétones insaturés, dicétones et d'hydroxyacides) et de polymères oxydés (*JUDDE, 2004*).

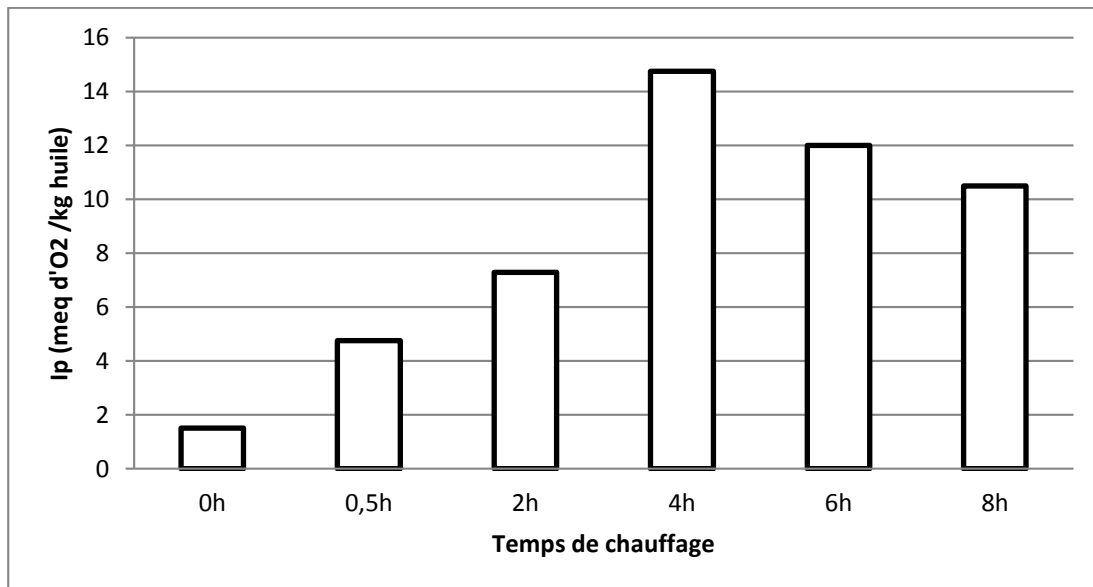


Figure 16 : Evolution de l'indice de peroxyde de l'huile pendant le chauffage.

Les résultats obtenus dans cette étude sont soumis à une analyse de la variance à un facteur à savoir, le temps de chauffage. Il ressort de ce traitement que le temps de chauffage a un effet très hautement significatif ($p=0.00005$) sur l'indice de peroxyde de l'huile chauffée. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans quatre groupes homogènes (*A, B, C, et D*).

I.2.3. Indice d'iode

L'indice d'iode « *I_i* » indique le nombre de doubles liaisons ou le degré d'insaturation globale des lipides. Selon *KPOVIESSI et al.*, (2004), les valeurs élevées de l'indice d'iode indiquent que ces huiles sont riches en AGI. L'indice d'iode est un bon indicateur du degré d'altération des huiles (*MILLER et WHITE, 1988*). Ainsi, cet indice renseigne sur le degré d'oxydation des huiles, et par conséquent sur leur stabilité oxydative (*VINAIXA et al, 2005*).

L'huile fraîche de tournesol de marque « Fleurial » utilisée dans cette étude est de (*tableau XIV*). 125.96 g I₂/100g huile. Cette valeur est conforme à la norme nationale comprise entre 120 – 143 g I₂/100g huile ; elle est proche de celle trouvée par *HAMITECHE et HAFRAD (2021)* ayant enregistré une valeur de 124.362 g I₂/100g huile. Elle est toutefois inférieure à celle notée par *BELAIDI et BERKA (2015)* (141.49 g I₂/100g huile) sur la même marque d'huile.

Tableau XIV : Résultat de la détermination de l'indice d'iode.

Temps de chauffage (h)	Ii (g d'iode / 100 g d'huile)
0	125.96± 0.071
0,5	123.22 ±0.141
2	120.73 ±0.212
4	120.29 ±0.354
6	112.28 ±0.071
8	109.01 ±0.071
% de diminution	13.45%

Ces résultats sont en moyenne de deux répétitions

Ces valeurs sont proches de celles obtenues sur d'autres huiles issues de graines de soja analysées par *KECILI et TRACHE (2014)*, telles les huiles 100% soja (de marques « LaBelle » et « Oléor ») avec des valeurs de 127.05 et 124.07 gI₂/100g huile. Selon *KPROVIESSI et al., (2004)*, les valeurs élevées de l'indice d'iode indiquent que ces huiles sont riches en AGI. La différence entre les huiles issues de graines oléagineuses réside dans la proportion des acides gras polyinsaturés. *SADOUDI et ALI AHMED (2017)* ont noté la richesse de l'huile de tournesol de marque « fleurial » en acide linoléique par rapport à l'huile de soja de marque « LaBelle » ; les valeurs enregistrées sont respectivement de 64,442% et 49,366%. En revanche, l'huile 100% tournesol est « carencée » en acide α -linoléique que l'huile 100% soja, les valeurs notées sont de 0,327 et 5,199% respectivement.

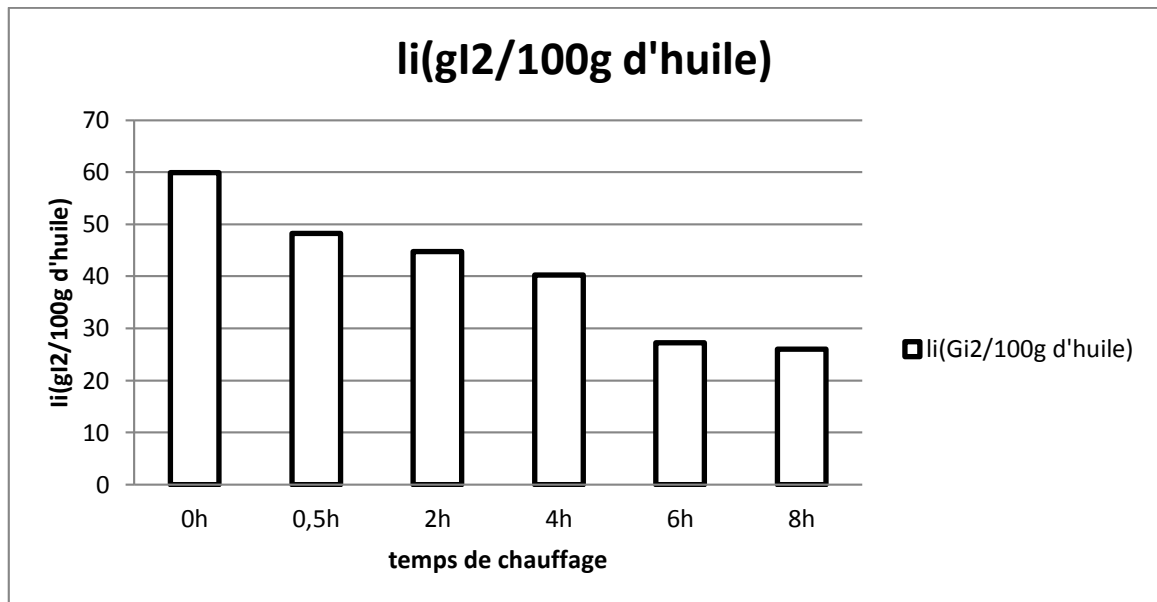


Figure 17 : évolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage.

Pendant le chauffage, on remarque une diminution significative de cet indice (*figure 17*). Après 2 h de chauffage, la valeur chute à 120.73 gI₂/ 100g d'huile. La valeur et indice diminue dans le cas de « Fleurial » ou il passe de 125.96 gI₂/ 100g d'huile à l'état frais jusqu'à 109.01 gI₂/100g huile chauffée pendant 8 heures, ce qui témoigne d'une forte peroxydation de cette huile.

Nos résultats sont supérieurs à celle obtenue par *HAFRAD et HAMITECHE (2021)* pour la même marque d'huile qui ont enregistrées des valeurs de 124.362 gI₂/ 100g à l'état frais et 106.278 gI₂/ 100g après 8 heures de chauffage.

La particularité de l'huile « Fleurial » 100% tournesol est sa richesse en acide linoléique, donc une grande sensibilité à la thermo-oxydation.

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par *ADRIAN et al., (1997)* qui suggèrent que l'abaissement de cet indice reflète une diminution sensible de l'insaturation globale l'huile. Par ailleurs, la diminution du degré d'insaturation des huiles utilisées est principalement due à la polymérisation thermique des chaînes grasses insaturées des AGI constitutifs de l'huile (*GRANDGIRARD et JULLIARD, 1987*).

Selon *GERTEZ (2008)*, l'abaissement de cet indice est le reflet d'une diminution sensible de l'insaturation globale de l'huile dégradée. Cette destruction résulterait de l'action combinée de la chaleur (favorisant les réactions de polymérisation) et de l'oxygène (favorisant les réactions d'oxydation) sur les doubles liaisons des AGI de l'huile fraîche. Plus une huile

est insaturée, plus la perte en AGE est importante et par conséquent une diminution du nombre de doubles liaisons des chaînes hydrocarbonées.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un seul facteur à savoir le temps de chauffage (*Annexe 8*). Il ressort de ce traitement que le facteur « temps de chauffage » a un effet très hautement significatif ($p=0.00002$) sur l'indice d'iode. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huile chauffée dans 5 groupes homogènes (A, B, C, D et E).

I.3. Paramètres physiques

I.3.1. Densité

La masse volumique est désignée souvent par l'appellation «densité». Selon *KARLESKIND (1992)*, la densité d'une huile renseigne sur le groupe systématique auquel elle appartient. La densité d'une huile est influencée par sa composition intrinsèque, la longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que l'insaturation de ses AG constitutifs.

La densité de l'huile est fonction non seulement de l'insaturation, mais aussi de son état d'oxydation ou de polymérisation. Elle dépend de sa température et sa composition chimique. La densité des AG et des glycérides diminue au fur et à mesure que leur poids moléculaire diminue et que le degré d'insaturation augmente (*WOLFF, 1968*).

Selon le *Codex alimentarius (1999)*, la densité des huiles raffinées se situe entre 0.909 et 0.916. La densité de l'huile fraîche de marque «Fleurial» qu'on a utilisé dans notre expérimentation est de 0,880 (*tableau XV*). Cette valeur est inférieure à cette norme ; cet écart pourrait être dû à sa faible teneur en insaponifiable et aux conditions intrinsèques.

Tableau XV : Résultats de la mesure de la densité de l'huile chauffée.

Temps de chauffage (h)	Densité
0	0.900±0.206
0.5	0.885±0.132
2	0.882±0.06
4	0.887±0.183
6	0.895±0.075
8	0.899±0.028

Ces résultats sont en moyenne de deux répétitions

La densité de cette huile est inférieure à celle trouvée par *HAMITECHE et HAFRAD (2021)* ayant travaillé sur la même marque d'huile, pour laquelle une valeur de 0.914 est notée. La densité de « notre » huile est également inférieure aux huiles raffinées issues de graines de soja commercialisées sous différentes marques. Les valeurs trouvées par *HAMOUCHE et SANAT (2015)* sur la marque « elio » est de 0.908 ; *KECILI et TRACHE(2014)* ont enregistré respectivement des valeurs de 0,926 ; 0,926 et 0,922 sur les huiles de marques « Labelle », « Oléor » et « Elio ».

Notre huile est cependant légèrement plus dense que l'huile de marque « Afia » qui un coupage de Soja et maïs (95% et 5%) analysée par *MANI et IGHIL (2016)* ayant enregistré une valeur de 0,864.

Les densités des huiles fraîches diffèrent légèrement entre les types d'huile ; ces différences sont dues à des différences dans leurs compositions (*FORMO et al., 1979*).

Les résultats de l'évaluation de la densité au cours de chauffage sont illustrés par la *figure18*.

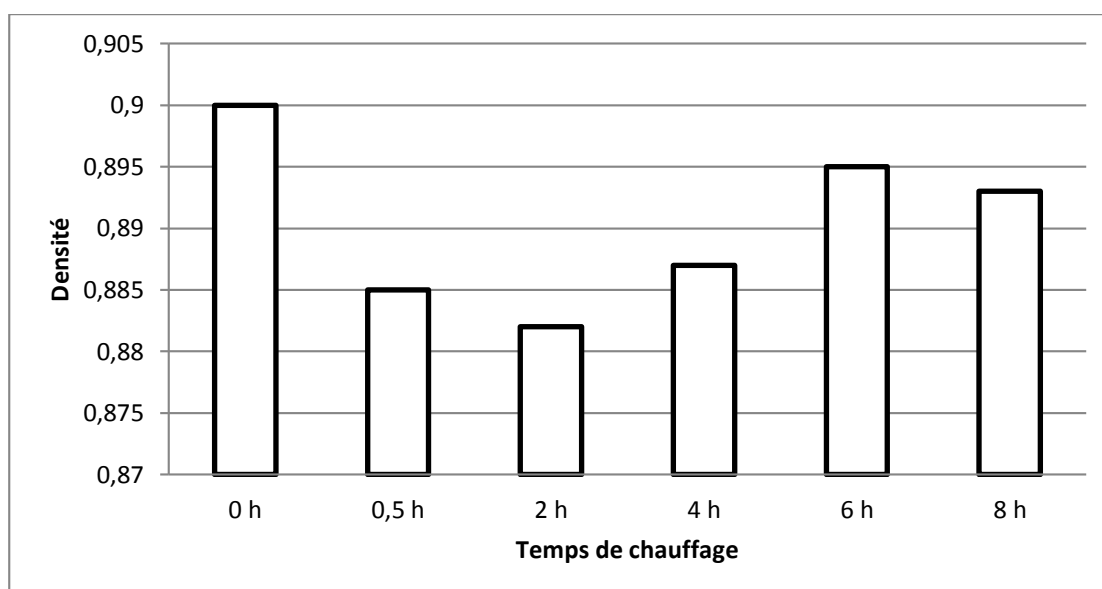


Figure 18: Evolution de la densité de l'huile pendant le chauffage.

Pendant le chauffage, la densité de l'huile diminue significativement après 2 heures de chauffage. Selon *EL SHAMI et al., (1992)*, la diminution de la densité serait due à la formation des composés primaires d'oxydation aux chaînes plus au moins courtes.

Après 4 heures de chauffage, la densité des échantillons de cette huile augmente significativement sans toutefois atteindre la valeur initiale (de l'huile fraîche). La densité atteint la valeur maximale de 0.895 après 6 heures de chauffage.

Nos résultats sont inférieurs à celle obtenue par *HAFRAD et HAMETECHE (2021)* qui ont enregistré une valeur de 0.922 après 2 h de chauffage et 0.956 après 8 h de chauffage.

Les valeurs obtenues sont supérieures à celles trouvées par *KHALIFA et AMARI (2017)* sur d'autres marques d'huiles, telles que « elio », « LaBelle » et « Oléor » avec des valeurs respectivement de (0.877, 0.875 et 0.885) après 4 h de traitement thermique.

Cependant lors des essais de fritures, *KEBAILI et NEDIL (2015)* ont noté une forte densité de l'huile après 3 heures de friture menée avec l'huile de marque « fleurial », soit une valeur de 0,929. *BOUAOUD et DAHMOUN (2015)* ont enregistré une densité de 0,903 après 2 heures et 40 minutes de friture avec l'huile 100% soja de marque « LaBelle ».

Cette augmentation observée dans notre étude peut être expliquée par le déroulement des réactions d'oxydation, d'isomérisation, d'hydrolyse et surtout aux réactions de polymérisation des AG sous l'action combinée de la chaleur (température et durée de chauffage) et de l'oxygène conduisant à la formation des composés de haut poids moléculaire (polymères). Cependant, l'augmentation de la densité d'une huile en chauffe est favorisé dans les bains profonds et à des températures élevées au cours des fritures répétées (*KALOGIANNI et al., 2011*).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un seul facteur à savoir le temps de chauffage. Il ressort de ce traitement que le facteur « temps de chauffage » n'a aucun effet significatif ($p=0,74656$) sur la densité.

I.3.2. Humidité

Selon les normes fixées par le *Codex Alimentarius (1992)*, les huiles raffinées fraîches ne doivent pas contenir de l'eau même sous forme de trace. Lors du traitement technologique, notamment à l'étape de désodorisation, l'humidité contenue dans l'huile brute est éliminée.

La présence de l'eau même à l'état de trace pourrait être liée au mode de traitement thermique appliqué lors de l'étape de désodorisation dans la raffinerie où cette huile a été élaborée (*CHAFIKA et al., 2014*).

Les résultats obtenus dans notre étude sont groupés dans le *tableau XVI*.

Tableau XVI : Résultats de mesure de l'humidité.

Temps de chauffage (h)	Humidité%
0	0.03
0.5	0.019
2	0.019
4	0.014
6	0.017
8	0.03

Ces résultats sont en moyenne de deux répétitions

L'huile raffinée fraîche « Fleurial » utilisée dans notre étude expérimentale est caractérisée par une humidité de 0,03. Cette valeur est inférieure à celle trouvée par *HAMITECHE et HAFRAD (2021)* qui ont enregistré une valeur de 0,038% à l'état frais.

L'humidité de l'huile utilisée dans cette étude est supérieure à celle de l'huile analysée par *HAMOUCHE et SANAT (2015)* qui ont enregistré une valeur de 0,020% pour l'huile de marque « elio » et l'huile de marque « LaBelle » analysée par *KEBAILI et NEDIL (2014)* avec un taux de 0,0233%.

Cette variation est illustrée par la *figure 19*

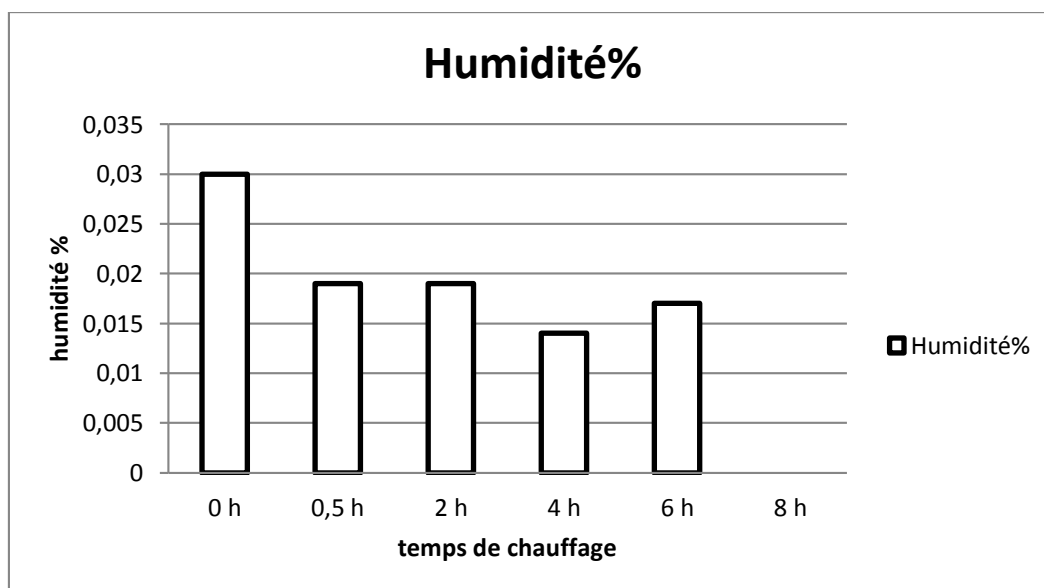


Figure 19 : Evolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage.

Comme pour la densité, l'humidité des huiles a diminué durant leur traitement thermique en absence d'aliment.

Le traitement thermique appliqué à l'huile chauffée, a induit une augmentation du taux d'humidité après 2h de traitement thermique, puis une diminution a été notée après 8 heures de chauffage. Les valeurs notées sont respectivement de 0.019 ; 0.03% pour notre huile.

L'humidification des échantillons d'huile chauffée pourrait être due à la formation de l'eau et des matières volatiles au cours des réactions thermo-oxydatives. En effet, l'eau et le CO₂ constituent les produits terminaux de la décomposition des hydroperoxydes.

Cependant, lors de son utilisation en friture, *HAMOUCHE et SANAT (2015)*; *DAHMOUNE et BOUAOUD (2015)* ont obtenus une humidification de l'huile « elio » avec un taux de 0,056% ; 0,205 % après 2heures 40 minutes de friture, ceci pourrait être dû à l'eau apportée par les tranches de pomme de terre fraîche à frire.

KEBAILI et NEDIL(2015) ont enregistrée une valeur de 0,1430% après 2heures 40 minutes de friture sur l'huile « LaBelle ».

I.3.3. Evolution de la viscosité

La viscosité est la résistance de l'huile à l'écoulement. La mesure de la viscosité pourrait être un bon test pour apprécier l'état d'altération des corps gras. Au cours des fritures, l'augmentation de la viscosité peut atteindre 20 à 70% de la valeur initiale selon le type d'huile examinée (*PERRIN, 1992*).

Selon *GRAILLE (2003)*, l'accroissement de la viscosité de l'huile au cours des fritures répétées serait dû à la formation des composés secondaires non volatils de haut poids moléculaire (polymères). Cette augmentation confère à l'huile une consistance sirupeuse, ce qui engendre un taux de cisaillement élevé (*KALOGIANNI et al., 2011*).

Dans le cas d'un chauffage électrique, la formation de ces polymères résulte de la polymérisation thermique, plutôt que la polymérisation oxydative (*GERTZ et KOCHAAR, 2001*). Les résultats obtenus dans notre étude sont groupés dans le *tableau XVII*.

L'huile de tournesol utilisée dans la présente étude a une viscosité de 30.24 c.P0. Cette huile est plus visqueuse que celle analysée par *HAMITECHE et HAFRAD (2021)* pour laquelle la valeur enregistrée est de 37.69 c.P0.

Tableau XVII : Résultats de mesure de la viscosité des échantillons d'huile de tournesol.

Temps de chauffage (h)	Viscosité (c.P0)
0	30.24±0.028
0.5	42.20±0.00
2	42.22±0.276
4	45.43±0.141
6	48.87±0.092
8	52.38±0.368

Ces résultats sont en moyenne de quatre répétitions

Il ressort dans notre étude une augmentation très hautement significative de la viscosité d'huile pendant le chauffage (*figure 20*). Une valeur maximale de 52,38 est notée après 8 heures de chauffage. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par *KEBAILI et NEDILI (2014)*, qui ont noté une augmentation plus importante de la viscosité pendant les essais de fritures ; ils ont noté des valeurs de 46.412, 60.738 et 62.459 c.P0 respectivement pour la 1^{ère}, la 15^{ème} et la 20^{ème} friture. Cette différence peut-être due, dans notre cas à l'augmentation de temps de chauffage et absence d'aliment.

En outre, les valeurs obtenues dans la présente sont inférieures à celles obtenues par *GUETTAR et HAMOUNI (2015)*, qui ont noté une augmentation de la viscosité ; ils ont noté des valeurs de 44,485 ; 48,469 et 43,75 C.Po respectivement après 8 minutes, 2 heures et 2 heures et 30 minutes de friture.

Cependant, ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par *HAMOUCHE et SANAT(2015)* ; *HIDEUR et CHIBANE (2015)* ayant analysé une huile de marque « elio » pour laquelle les valeurs enregistrées sont de 38,041 et 36,679 c.P0.

L'augmentation de la viscosité au cours du traitement thermique est due à la polymérisation des triacylgcérols et à la formation de composés de haut poids moléculaire.

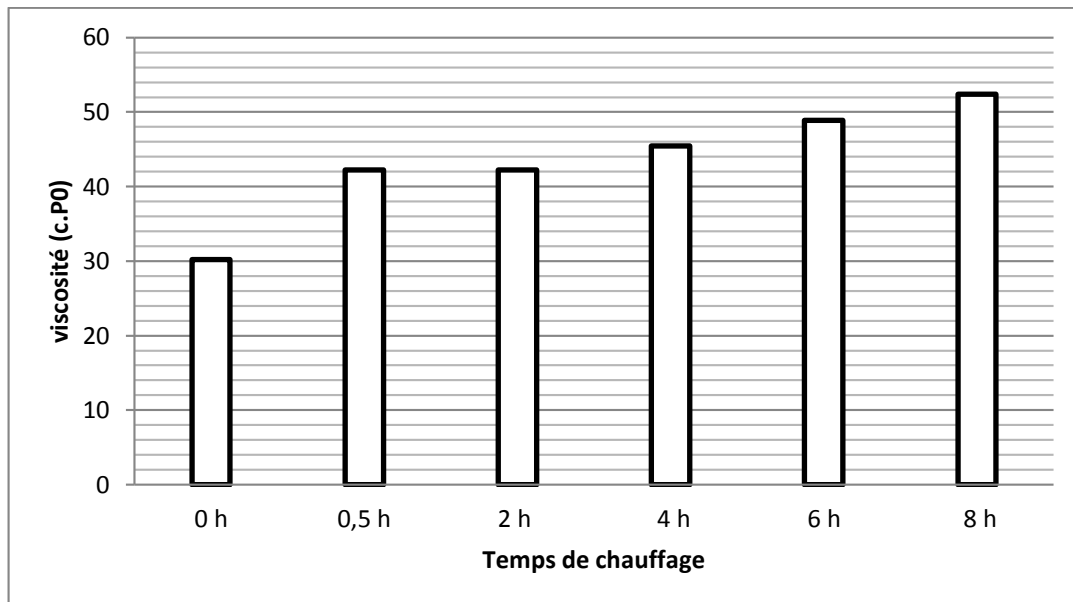


Figure20 : évolution de la viscosité en fonction du temps de chauffage.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à un seul facteur à savoir le temps de chauffage. Il ressort de ce traitement que le facteur « temps de chauffage » a un effet très hautement significatif ($p=0.00009$) sur La viscosité. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 5 groupes homogènes (*A, B, C, D, et E*).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette étude a consisté à évaluer l'effet du chauffage sur les propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol raffinée de marque « fleurial » commercialisée dans notre pays. Cette huile est utilisée par les ménages et l'industrie alimentaire dans la préparation des aliments, notamment celle des frites. Cette huile est particulièrement riche en acides gras polyinsaturés, très sensibles aux températures élevées et à l'oxygène.

Dans la présente, cette huile a été chauffée à une température de 180°C (température de friture) en absence d'aliment dans une friteuse électrique ouverte. La durée de chauffage est de 8 heures ; après un intervalle de temps régulier de 30 minutes, un échantillon d'huile a été prélevé pour suivre l'évolution des critères physico-chimiques, indicateurs de la qualité de l'huile.

Les valeurs de l'indice de peroxyde, renseignant sur la formation et l'accumulation des produits primaires d'oxydation, ont augmenté très significativement au début du chauffage, puis diminuent après 6 heures de traitement thermique. Ceci confirme ainsi l'instabilité des hydroperoxydes aux températures élevées et leur transformation en produits secondaires, responsables de l'altération de la qualité de l'huile que de sa sécurité sanitaire.

Les réactions de peroxydation et polymérisation se déroulent au niveau des insaturations des chaînes hydrocarbonées de l'acide linoléique, principal acide gras de cette huile. Ceci s'est traduit par une diminution de l'indice d'iode indiquant une diminution du nombre de doubles liaisons de cette huile.

L'analyse de l'acidité a donné des valeurs élevées dépassant la limite maximale requise. En s'appuyant sur les résultats de cette étude, il est indispensable de sensibiliser les commerçants (de gros et de détail) pour une meilleure manutention de cette huile afin de limiter au maximum la vitesse de détérioration de cette huile polyinsaturée et par conséquent augmenter sa durée de validité lors de son utilisation en cuisson.

Enfin, il serait judicieux de compléter cette étude en tentant, dans un premier temps, de confirmer les résultats obtenus dans la présente, et réaliser d'autres analyses, comme la chromatographie en phase gazeuse pour estimer la perte en acide linoléique, précurseur de toutes les réactions d'altération de l'huile et suivre également la perte en α -tocophérols et β -carotène, principaux composés mineurs antioxydants afin de déterminer la durée de validité des huiles raffinées largement utilisées par les ménages Algériens.

A

- ADRIAN J., DAN VILLIER P. et POTUS J. (1998). Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaire. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 47 – 171
- ANONYME (1995). Portaria No. 1135/95. 1995: Diário da República. P: 5836.file:///C:/Users/CBS%20Computer/Downloads/SPCNA_20081213113452_Portaria_n113595de1509.pdf.
- ANONYME 3. (2011). INRA - Carrefours de l'innovation agronomique 9 juin 2011.
- ANONYME 6, (2013). Le tournesol. In : Normes pour les huiles végétales, nom spécifique. Codex Stan 210-199, Adopté 1999. Révisions 2001, 2003, 2009. Amendé 2005, 2011, 2013. pp : 1-17.
- ANTOLOVICH M., PRENZLER P. D., PATSALIDES E., MCDONALD S. et ROBARDS K.(2002).Methods for testing antioxidant activity.Analyst. PP:127, (1), 183- 198

B

- BONNEFIS C.S. (2005). Effets biologiques des peroxydes et approche de la participation des aliments composés à leur apport chez le chien et le chat. Thèse de doctorat. Université Paul-Sabatier de Toulouse, France.
- BOURAS F. Z. et HOUCHI A. (2013). Étude de l'activité antioxydante de la plantes rumex vesicarius l.Mémoire master académique.Université KASDI MARBAH OUARGLA. Faculté des sciences et technologie et sciences de la matière.
- BOYD B. , FORD C., KOEPKE MICHAEL C,GARY K ,HORN E , MCANALLEY S, et MCANALLEY B.(2003) . Étude pilote ouverte de l'effet antioxydant d'Ambrotose AOTM sur des personnes en bonne santé .Glycoscience and nutrition .4(6). PP:7.
- BOYELDIEU J. (1991). Le tournesol. In : Produits des grains oléagineux et protéagineux. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 67 – 112.
- BRAHIMI M. (2017).Effet de traitement thermique sur la stabilité de deux huiles raffinées : « Fleurial » et « Oléor ».Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- BRIÜHL L. (2014). Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 116, pp: 707-715.

- BRULE G., CROGUNENNEC T., JEANTET R., et SCHUCK P. (2006). Science des aliments : Biochimie-Microbiologie-Procède-Prouduits.toml. Edition : Tech et Doc, Lavoisier, Paris. PP : 95-120.

C

- CHIBANE Z. et HIDEUR N.(2015).Effet de la température de friture sur la stabilité thermo-oxydative de l'huile « elio ».Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- CHAZAN J.B. et SZULC M.(1987).Free radicals and vitamin E, Cah. Nutr. Diet. V.2266-70.
- CHEFTEL J.C. (1980).Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments Paris, Tome 1 et 2.
- CODEX ALIMENTARIUS (1992).Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actualité en chimie*
- CODEX ALIMENTARIUS (1993).Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actualité en chimie*
- COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS (1999).Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires comite du codex sur les graisses et les huiles,Seizième session, Londres (Royaume-Uni), 8-12 mars 1999.

D

- DAHMOUN M. et BOUAOUD A. (2015). Effet du mode de friture sans couvercle sur la stabilité de l'huile « elio ».Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- DANA D. and SAGUY I. S. (2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. Food Chemistry, 50:143-152
- DE GREYT W, KELLENS M. (2000). Refining practice in : Hamm W, Hamilton RJ, editors. Edible oil processing. Sheffield : Sheffield Academic Press; 2000, p.79-127.
- DELAPLANQUE B. (2000). Intérêt nutritionnel des huiles de tournesols: tournesol linoléique et tournesol à haute teneur oléique. O.C.L; Vol.7; n°06. pp : 467 – 472.
- DENIS J (1998). Manuel des corp gras. In : raffinage des corp gras. tome 2 eme éd. Paris : éd lavoisier.88p.

- DOBARGANES C. (1998). Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. OCL, Vol. 5, n°1, p. 41-47.

E

- EL- SHAMI S. M., ZAKI SELEM I., EL- ANMAR I.M. et EL-MALLAH H.(1992). Dielectric properties for monitoring the quality of heated oil. J.A.O.C.S.
- EYMARD S. (2003). Mise en évidence et suivie de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation de chichard (*Trachurustrachurus*) : Choix des procédés. Thèse de doctorat, université de Nantes, France.

F

- FARHOOSH R. et TAVASSOLI-KAFRANI M.H. (2010). Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. Food Chemistry, vol.122, pp: 381 – 385.
- FORMO M.W., JUGERMANN E., NORRIS F.A. et SONNTAG N.O.V. (1979). Physical properties of fats and fatty acids, 4ème édition : Swern, D. Bailey's Industrial Oil . and Fat Products, vol. 1 John Wiley and Sons, New York, pp : 177 – 232.
- FRANKEL (1998). Problèmes de stabilité des produits alimentaires lés à la présence des lipides. In : lipides et corps gras alimentaires. Edition : tec et Doc, Lavoisier, Paris, PP: 51
- FRENOT M ; et VIERLING E. (2001). Biochimie des aliments : Diététique du sujet bien portant. 2eme édition : Doin éditeur. PP: 79-94.
- FARHOOSH R. et TAVASSOLI-KAFRANI M.H. (2010). Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. Food Chemistry, vol.122, pp: 381 – 385.
- FUJIMOTO K. (1994). Natural antioxidants, in Antioxidants. In: Niki E, shimasaki H, Mino M. Free Radical and Biological Defense. Japan SciSoc Press. PP: 107-115.

G

- GARCIA J.M. YOUSFI K. MATEOS R. OLMO M. et CERT A., (2001). Reduction of oil bitterness by heating of olive (*Olea europaea* fruits). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (49), pp: 4231-4235
- GERMAN J.B. et KINDELLA J.E. (1985). Lipid oxidation in fish tissue, enzymatic initiation via lipoxygénase. *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol 33. PP: 680- 683
- GERTZ C. et KOCHAAR P. (2001). A new method to determine oxidative stability of vegetable fat and oil at simulated frying temperature. *OCL*. Vol 8. N° 1, p.82-91
- GRAILLE J. (2003). *Lipides et corps gras alimentaires*. Edition : Tec& Doc, Lavoisier, Paris. pp : 1– 170 • GRANDGIRARD et SEBEDIO J.L. (1989). Cyclic fatty acids: natural sources. Vol 28. PP: 303. Formation during heat treatment, synthesis and biological properties. *Prog. Lipid. Res.*
- GRAILLE J. (1998). Réactions chimiques induites par la friture. *OCL*, Vol. 5, n°1, p.36- 40.
- GRANDGIRARD A. et JULLIARD(1987). Influence de divers paramètres sur la dégradation des huiles végétales au cours du chauffage : nature de l'huile, température et durée de chauffage. *RECG*, N° 34. PP:213.
- GRANDGIRARD A. (1992). Transformation des lipides au cours des traitements thermiques, effet nutritionnels et toxicologiques. In: aspect nutritionnel des constituants des aliments influence des technologies. Edition. Tec et Doc, Paris. PP: 49-63.
- GRAILLE J. (1998). Réactions chimiques induites par la friture. *OCL*, Vol. 5, n°1, p.36- 40.
- GUETTAR T. et HAMOUNI Z. (2015). Effet de l'augmentation de nombre de friture sur la stabilité de l'huile « elio » au cours des fritures répétées. Mémoire d'ingénieur. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- GUPTA M.K. (2005). *Frying oils*. Bailey's industrial oil and fat products. 6ème édition. John Wiley& Sons, Inc. pp : 1 – 23.
- GUILLAUMIN R, (1969). Composés non volatils formés lors des fritures. *R.F.C.G*, 16: 189-204.
- GUILLÈN M.D. et URIARTE P.S. (2011). A very simple, fast, and non-destructive approach to predict the time at which edible submitted to high temperature reach the established limits of safety. *Food Chemistry*, vol. 127, pp: 802-806

- GUTIÉRREZ R. F., RIOS J.J. et GOMEZ R.M.A.L. (2003). Main polyphenols in the bitter taste of virgin olive oil. Structural confirmation by on-line high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (51), pp: 6021–6025
- GUIRAUD J.P. (2003). *Microbiologie alimentaire*. Edition: Dunod, Paris. PP: 143
- GUTTERIDG, J.M.C., (1994). Biological origin of free radicals, and mechanisms of antioxidant protection. *Chemico-Biological Interactions*, 91, (2-3), pp: 133-140.

H

- HALLAL Z.(2011). Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites des Citrus. Application sur la sardine (*Sardina pilchardus*). Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.
- HAMOUCHE T.et SANAT T.(2015) .Evaluation de la stabilité de l'huile « elio » au cours des fritures répétées avec incorporation régulière de l'huile fraîche. Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- HAFRAD et HAMITECHE ,(2021) évaluation de l'effet thermique sur la stabilité de l'huile « fleurial ». Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.

I

- IQBAL S., and BHANGER MI., (2007). Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chemistry*, 100: 246–254.
- IZAKI Y., YOSHIKAWA S., and UCHIYAMA M., (1984). Effect of ingestion of thermally oxidized frying oil on peroxidative criteria in rats. *Lipids* 19:324-331.

J

- JUÁREZ M.D.(2011). Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. *Food Control*, vol.22, pp: 1920 – 1927
- JUDDE A. (2004). Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : Mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants, pour quelles applications. *OCL*, n° 6, vol.11, pp : 414 – 418.

K

- KAHOU LI I.(2010). Effet antioxydant d'extraits de plantes (laurus nobilis L., rosmarinus officinalis, origanum majorana, oléa europea l.) dans l'huile de canola chauffée. Thèse doctorat, université de Laval, Quebec. PP:84-95-111.
- KALOGIANNI E.P., KARASTOGIANNIDOU C. et KARAPANTSIOS T.D. (2011). Effect of presence and absence of potatoes under repeated frying conditions on the composition of palm oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 86 (6). PP: 561- 571.
- KARLESKIND A. et WOLFF J.P. (1992). Manuel des corps gras Edition Technique et Documentation Lavoisier, Paris. Pp : 1579
- KARLESKIND A. (1992). Principaux constituants chimiques des corps gras, propriétés chimiques des corps gras. In : Manuel des corps gras Tome 1. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. PP: 95-358.
- KARLESKIND A. et WOLFF J.P. (1992). Manuel des corps gras. Edition : Tech &Doc. pp : 1579
- KARLESKIND A. (1992). T1. Principaux constituants chimiques des corps gras. Ed Lavoisier : 95p, 358p.
- KPOVIESSI D.S., GEORGE C., ACCROMBESSI., KOCHOOH C.,
- MOHAMED M., SOUMANAU et MOUDACHIROU M. (2004). Propriétés physicochimiques et compositions de l'huile non conventionnelle de pourghère (jatropha curca) de différentes régions du Benin, (7).pp : 1007 – 1012
- KUEHNAU J (1976). The flavonoids. A class of semi-essential food components: their role in human nutrition. World Rev Nutr Diet, 24: 117-191.

L

- LABOURET P. (2005). Les huiles alimentaires. Vegetal oils: The different advantages of different oils in health, pp: 1– 6.
- LECERF J-M. (2011). Les huiles végétales particularités et utilités. Médecine des maladies Métaboliques (5) 3, pp : 257 – 262.
- LISU W., JUI-HUNG Y., HSIAO-LING L. et WUL M.J. (2003). Antioxidant effect of methanol extracts from Lotus Plumule and Blossom (Nelumbonucifera Gertn). Journal of food and Drug Analysis. 11(1): 60-66.

- LOUNI O. (2016). Évolution de la fraction insaponifiable d'une huile végétale raffinée au cours des fritures répétées. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou, Algérie.

M

- MARTY C., BERSET C. (1988). Degradation products of trans-beta-carotene produced during extrusion cooking. *J Food Sci*; 53: 1880-6.
- MASSON L., ROBERT P., LGOURIETA M., ROMERO N. et ORTIZ J. (1999). Fat deterioration in deep fat frying of "French fries" potatoes at restaurant and food shop sector,50, pp:460 – 468.
- MANSOURI A. et OURA-HMOINE F. (2000). Effet des huiles de tournesol thermoxydées sur le foie et les lipides sérique chez le rat en croissance. Mémoire de fin de cycle d'ingénieur d'état en technologie alimentaire INA (Institut National Aragonique ElHarrach).
- McCLMENTS D. J. et DECKER E., (2007). Lipids. In *Fennema's Food Chemistry*, Fourth ed.; DAMODARAN, S., PARKIN, K. FENNEMA, O. R., Eds. CRC Press: New York
- MECLEMENTS D. J.,DECKER E., DAMODARAN S., PARKIN K. et FENNEMA O. R. (2007). Lipids. In *Fennema's Food Chemistry*, Fourth ed., Eds. CRC Press: New York.
- MINGUEZ-MOSQUERA M.I., JAREN-GALAN M. (1995). Kinetics of the decolouring of carotenoid pigments. *J Sci Food Agric* 67: 153-61.
- MORDRET F. (1992). Analyse des corps gras. In : *Manuel des corps gras*. Edition : Tec & Et Doc, Lavoisier, Paris. pp : 1147 – 1182.

O

- O'BRIEN R.D. (2009). *Fat and oils: formulating and processing for applications*. 3ème Edition. CRC Press, USA. pp : 43 – 47.
- OIL WORDL. (2004). Production mondiale d'huiles et graisses, Cultures et Marchés 2001-2004. www.prolea.com.

P

- PAGES-XATART-PARES X. (2008). Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Dans : Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. F 6 070, p.18- 19.
- PERRIN J.L., (1992). Les composés mineurs et les anti oxygènes naturels de l'olive et de son huile. Revue française des corps gras. N° 39. P25-32.
- PERKINS E.G. (1996). Nutrition and practical application. Edition: Deep frying chemistry, AOCS Press, Champaign, pp: 160 – 182.
- PERRIN J.L. (1992). Analyse des corps gras. Détermination de l'altération. In : Manuel des corps gras. Tome 2. Edition : Tec et Doc, Lavoisier, Paris. PP: 1198-1216
- POKORNY J. (2003). Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In : lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec et Doc, Lavoisier, Paris. PP: 51-74.
- POKORNY J., (1989). Flavor chemistry of deep fat frying in oil. In: Flavor Chemistry of Lipid Foods (D. B. Min and T. H. Smouse, Eds.). American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, p.113–115.
- PRIOR E. (2003). Usage des corps gras alimentaires dans différents secteurs de la technologie alimentaire. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. PP: 147-17.

R

- RICHARD F., (1992).Anti oxygènes. In : Manuel des corps gras. Edition : TEC & DOC, Lavoisier, Paris, (2), pp : 1228-1240
- ROBERFROID M.B., COXAM V. et DELZENNE N. (2008). Aliments fonctionnels. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 186-195(APFELBAUM et al., 2009).
- ROCHE J. (2005). Composition de la graine de tournesol (*Helianthusannus L.*) sous l'effet conjugué des contraintes agro-environnementales et des potentiels variétaux. Thèse pour obtenir le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse. Ecole doctorale, spécialité, Science des agro ressources, pp : 298.
- ROGIS ; FAURNIER. Huile de tournesol, 2002 [en ligne]. (<http://www.prolea.com/tournesol.htm>). (page consultée en février 2007).
- ROLLAND H. (2004). Antioxydants naturels végétaux, OCL VOL. 11 N° 6.

- SANCHEZ-GIMENO A.C., NEGUERUELA A.I., BENITO M. et VECET R.O. (2008). Some physical changes in Aragon extra virgin olive oil during frying process. *Food chemistry*, (110), pp: 654 – 658.

T

- TRACHE M.et KECILI A.(2014).Etude comparative de la stabilité oxydative de cinq huiles de tables au cours des fritures répétées. Mémoire d'ingénieur en agronomie. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.
- TRACHE M. (2017). Etude comparative de la stabilité oxydative de cinq huiles de tables au cours des fritures répétées. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.

U

- USDA., FAOSTAT. (2011). In : Impact de la volatilité des prix internationaux de produits agricoles sur les industries agroalimentaires en Algérie Cas de CEVITAL agroalimentaire (huiles alimentaires et sucre), p.180.
- UZZAN A. (1984). Propriétés et emploi des huiles et graisses. In « Manuel d'alimentation humaine » JACQUOT.R, et al. Tome 2, Edition : ESF, Paris. PP : 226-230.

V

- VANSANT G. (2004) radicaux libres et antioxydants: principedebase .symposium «Antioxydants et, alimentation » Institut Danone
- VIERLING E. et FRENOT M.(2001). Les lipides. In : Biochimie des aliments, diététique du sujet et bien portant. 2ème éd. Doin, 2001. 79p (Collection dirigée par J. Figorella et F. Lonrzin). ISBN 2-7040-1105-2.

W

- WIBOT A. (1986)des produits alimentaires. Edition : MAX BREZOL.
- WOLLFF J.P (1968) Manueld'analysedescorpsgras.Paris,Azoulay. PP: 517.

Modes opératoires

➤ Les indices chimiques

Annexe 01 : Détermination de l'acidité

Matériel

- Erlenmeyers
- Burette
- Pipette graduée
- Balance analytique
- Agitateur magnétique

Réactifs

- Éthanol à 96%
- Solution d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol (0.1N)
- Phénolphtaléine : solution 10g/l dans l'éthanol à 96%

Mode opératoire

- Dissoudre une prise d'essai (10g) dans 50ml d'éthanol ;
- Ajouter quelques gouttes de la solution de phénolphtaléine ;
- Titrer en agitant avec la solution d'hydroxyde de potassium jusqu'à l'apparition de la couleur rose persistante pendant 10 secondes ;
- Déterminer le volume (V) de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée.



Figure20 : apparition de couleur rose persistante (photo original)

Annexe 2 : Détermination de l'indice de peroxyde (AFNOR NF T60-220, 1988).

Matériel

- Erlenmeyers
- Pipettes graduées
- Béchers
- Balance analytique
- Burette

Réactifs :

- Chloroforme (CHCl_3) ;
- Acide acétique (CH_3COOH) ;
- Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium (KI) ;
- Solution aqueuse à 0.01N de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ;
- Solution d'empois d'amidon à 1%.

Mode opératoire :

- Peser 2g d'huile dans une bicher ;
- Ajouter 10ml de chloroforme et 15ml d'acide acétique ;
- Puis 1ml de la solution d'iodure de potassium (1ml d'eau distillée \rightarrow 0.5ml de KI) ;
- Boucher aussitôt la fiole ;
- Agiter pendant une minute et laisser à l'abri de lumière ;
- Ajouter 75ml d'eau distillée, et quelques gouttes d'empois d'amidon à 1% ; bleu noirâtre apparaît ;
- Titrer l'iode libéré jusqu'à décoloration complète avec la solution de thiosulfate de sodium à 0.01N. Soit V ce volume ;
- Faire parallèlement un essai à blanc (sans matière grasse). Soit V_0 le volume de thiosulfate de sodium à 0.01N.



Figure 21: l'apparition de couleur bleu noirâtre (photo original)

Annexe 03 : Détermination de l'indice d'iode (AFNOR NFT 60-203)

Matériel

- Erlenmeyers (ou ballons à fond plat) ;
- Béchers Balance analytique ;
- Pipettes ;
- Agitateur magnétique ;
- Burette ;

Réactifs

- Thiosulfate de sodium (0.1N)
- Empois d'amidon
- Iode alcoolique (0.2N)
- Éthanol à 96%

Mode opératoire

- Peser 0,2g d'huile ;
- Ajouter 10 ml d'éthanol, puis 10 ml d'iode alcoolique (0.2N), après 30 ml d'eau distillée ;
- Agiter vigoureusement pendant 5 min et placer à l'abri de lumière pendant 30 min (environ) ;
- Titrer avec le thiosulfate de sodium (0.1N) jusqu'à l'apparition de coloration jaune ;
- Ajouter à la solution 1 ml de la solution d'amidon à 1% pour avoir une coloration bleu foncée ;
- Continuer à titrer la solution par le thiosulfate de sodium jusqu'à la disparition de la couleur bleue ;
- Effectuer de la même façon un essai à blanc.



Figure22: l'apparition de la couleur jaune (photos original)

Les analyses physiques

Annexe 04 : Détermination de la densité

Matériel

- Balance de précision.
- Pipette graduée de 10 ml.
- Bêcher de 50ml.

Mode opératoire

- Prélever à l'aide d'une pipette graduée 10ml d'huile ;
- Les verser dans un bêcher de 50ml de poids connu (m) ;
- Mettre le bêcher sur la balance de précision et noter le poids de l'échantillon d'huile (m0) ;
- Refaire la même expérience avec de l'eau distillée et noter le poids (m1).

Annexe 05 : Détermination de l'humidité

Matériel

- Balance analytique avec précision de 0.0001g.
- Bêchers.
- Étuve isotherme à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$.
- Dessiccateur contenant un déshydratant (le gel de silice).

Mode opératoire

- Régler l'étuve à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$;
- Sécher un bêcher en verre, le refroidir dans un dessiccateur puis le peser (soit m0 son poids) ;
- Peser 5g d'huile dans ce bêcher (soit m1 son poids) ;
- Placer le bêcher contenant l'échantillon dans l'étuve pendant 1 heure ;
- Sortir le bêcher, le refroidir dans le dessiccateur et peser une autre fois le bêcher avec le résidu (soit m2 son poids) ;

Annexes 06 : Détermination de la viscosité

Matériel

- Viscosimètre à bille
- Chronomètre

Mode opératoire

- Remplir le viscosimètre à bille de l'huile à analyser ;
- Vérifier l'absence des bulles d'air à l'intérieur de viscosimètre ;

- Chronométrer le temps nécessaire pour que la bille traverse les deux traits indiqués sur le viscosimètre.

➤ *L'analyse statistique*

Annexe 07 : Analyse de la variance de l'acidité.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	0,98	11	0,089				
VAR.FACTEUR 1	0,52	5	0,104	1,357	0,35627		
VAR.RESIDUELLE 1	0,46	6	0,077			0,277	39,56%

TEST DE NEWMAN KEULS - SEUIL = 5%

F1	LIBELLE	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
3	T2	1.05	A				
4	T3	0.75				B	
5	T4	0.75				B	
6	T5	0.70				B	
2	T1	0.6				B	
1	T0	0.35				B	

Annexe 08 : Analyse de la variance de l'indice de l'iode

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	42,789	11	3,89				
VAR.FACTEUR 1	42,584	5	8,517	249,271	0,00002		
VAR.RESIDUELLE 1	0,205	6	0,034			0,185	3,34%

TEST DE NEWMAN-KEULS - SEUIL = 5%

FACTEUR 1 : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
6.0	T5	7,95	A				
5.0	T4	7,75	A				
4.0	T3	5,65		B			
3.0	T2	4,95			C		
2.0	T1	4,4				D	
1.0	T0	2,55					E

Annexe 09 : Analyse de la variance de l'indice de peroxyde

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	12,908	11	1,173				
VAR.FACTEUR 1	12,77	5	2,554	111,029	0,00005		
VAR.RESIDUELLE 1	0,138	6	0,023			0,152	4,96%

TEST DE NEWMAN-KEULS - SEUIL = 5%

FACTEUR 1 : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
4.0	T3	4,35	A			
5.0	T4	3,8		B		
6.0	T5	3,5		B		
3.0	T2	2,855			C	
2.0	T1	2,75			C	
1.0	T0	1,1				D

Annexe10 : Analyse de la densité

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	0,149	11	0,014				
VAR.FACTEUR 1	0,046	5	0,009	0,534	0,74656		
VAR.RESIDUELLE 1	0,103	6	0,017			0,131	0,26%

TEST DE NEWMAN KEULS NON SIGNIFICATIF

Annexe 11: Analyse de la viscosité

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	16,897	11	1,536				
VAR.FACTEUR 1	16,657	5	3,331	83,11	0,00009		
VAR.RESIDUELLE 1	0,24	6	0,04			0,2	1,84%

TEST DE NEWMAN-KEULS - SEUIL = 5%

FACTEUR 1 : temps

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES					
6.0	T5	12,59	A					
5.0	T4	12,075		B				
4.0	T3	11,06			C			
3.0	T2	10,295				D		
2.0	T1	10,17				D		
1.0	T0	9,12						E

Résumé

Comprendre le processus de détérioration des huiles alimentaires végétales durant les cycles de chauffage à des températures de friture (180°C) est une préoccupation de nombreuses recherches scientifiques à cause des maladies liées à la toxicité des produits d'oxydation des acides gras polyinsaturés contenus dans les huiles utilisées en friture.

L'objectif de notre étude expérimentale était d'évaluer le degré de résistance ou sensibilité aux réactions thermiques et oxydatives de l'huile végétale au cours de leur chauffage à une température de 180°C pendant 8 heures. Cette huile est disponible sur le marché ; elle porte le nom commercial suivant : « Fleurial ».

De plus cette huile est presque totalement dépourvue des molécules minérales doté d'action anti oxygène, éliminé lors de raffinage ce qui accentué sa sensibilité thermo-oxydative. Il est important aussi de signaler que l'acidité de notre huile atteint une valeur de 0,199 % après 8 heures, ce dernier est conforme à la norme algérienne (NA-1169-1990), qui exige une valeur d'acidité inférieure à 0.20%.

Mots clés : Les huiles végétales ; chauffage ; détérioration ; résistance ; température de friture.

Abstract

Understanding the process of deteriorating plant food oils during heating cycles at frying temperatures 180°C is a concern for many scientific research of the disease-related disease of polyunsaturated fatty acid oxidation products contained in the oils used in frying.

The objective of our experimental study was to evaluate the degree resistance or sensitivity to thermal and oxidative reactions of vegetable oil during their heating at temperature of 180°C for 8 hours. This oil is available on the market, it carries the following commercial name « fleurial ».

More this oil is almost completely devoid of mineral molecules with anti-oxygen action, eliminated when refining which accentuated its thermo-oxidative sensitivity. It is also important to note that the acidity of our oil reaches a value of 0.199% after 8 hours, the latter complies with the Algerian standard (NA-1169-1990), which requires a value of acidity less than 0.20%

Keywords : vegetable oils ; heater ; deterioration ; resistance ; frying temperature.