

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES BIOLOGIQUES ET DES SCIENCES AGRONOMIQUES
DEPARTEMENT DE BIOCHIMIE-MICROBIOLOGIE



Mémoire de fin d'études



En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Agronomie

Option : Management de la qualité totale et sécurité des aliments

Thème

**Effet du traitement thermique sur
la stabilité de trois huiles raffinées :
« elio », « LaBelle » et « Oléor ».**

Proposé et dirigé par :

M^r SADOUDI R.

Présenté par :

M^{elle} Khelifa Chahrazad

M^{elle} Amari Sabrina

Devant le jury :

Président :

M^r ARKOUB M.

Maître assistant chargé de cours à l'UMMTO

Examineurs :

M^r BENGANA M.

Maître assistant B chargé de cours à l'UMMTO

M^{me} BENTAYEB S.

Maître assistant B chargé de cours à l'UMMTO

Promotion : 2016 – 2017

Remerciements

Nous remercions le bon Dieu pour nous avoir donné courage et volonté pour réaliser ce travail et qui nous a éclairé les chemins par la lumière de son immense savoir.

Nous exprimons toute notre gratitude à notre promoteur M^r SADOUDI R. pour sa présence et sa disponibilité durant cette année, pour l'encadrement et les interventions enrichissantes et encourageantes qu'il nous a accordées au cours de ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de Laboratoire de Recherche au département des sciences biologiques et agronomiques à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la responsabilité des ingénieures de laboratoire. Nous tenons ici à les exprimer notre plus vifs remerciements et notre profonde reconnaissance pour nous avoir donné la possibilité de réaliser ce travail dans un environnement aussi enrichissant tant sur le plan scientifique que personnel, et le temps qu'elles ont bien voulu consacrer à nous tenons compagnie au cours de notre travail.

Nous remercions aussi M^r METINA B. pour nous avoir aidées dans la réalisation de l'étude statistique.

Nous tenons à remercier très sincèrement :

M^r ARKOUB M. Chargé de cours à la faculté d'agronomie à l'UMMTO qui nous a fait l'honneur de présider le jury de soutenance, également pour la bonne formation qu'il nous a accordé durant notre cursus universitaire.

M^r BENGANA M. Chargé de cours à la faculté d'agronomie à l'UMMTO qui nous a fait l'honneur de participer à notre jury en ce jour particulier en qualité d'examineur.

M^{me} BENTAYEB S. Maitre assistante B chargé de cours à la faculté d'agronomie à l'UMMTO qui nous a fait l'honneur de participer à notre jury en ce jour particulier en qualité d'examinatrice.

ET enfin, nous témoignons notre reconnaissance à tous les enseignants du Département des Sciences Agronomiques et en particulier ceux de la spécialité Management de la Qualité Totale et Sécurité des Aliments. Merci à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A tous ce qui luttent pour un lendemain meilleur.

Chahrazad et Sabrina

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

La lumière de mes yeux mes très chers parents que Dieu me les garde

Mes très chers frères Ali, Arezki et ma sœur Zohra à qui je souhaite une grande réussite dans leur vie

Mon très cher mari Abderhman et toute sa famille

Mes amies : Lynda et Karima, ainsi que mon binôme et ma très chère amie Sabrina et sa famille

Tous ceux qui me portent dans leur cœur

Tous ceux qui me connaissent de loin ou de près

Toute la promotion MQTSA (2016/2017)

Tous ceux qui luttent pour un lendemain meilleur

Chahrazad



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de mon père et de mes grands pères que leur âmes reposent en paix et que Dieu les accorde en son vaste Paradis ;

Ma chère mère pour ses sacrifices, ses encouragements, sa tendresse et sa patience afin que je réalise ce travail ;

Ma très chère sœur Ouahiba pour son grand soutien ;

Mon très cher frère Ferhat et sa fiancée ;

Mon très cher cousin Mouhand ;

Mes amis : Lamia, Lynda, Karima, Hassen ainsi que mon binôme et ma très chère amie Chahrazad

Et sa famille

Tous ceux qui me connaissent de loin ou de près

Toute la promotion MQTSA (2016/2017)

Tous ceux qui luttent pour un lendemain meilleur

Sabrina



Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Etude bibliographique

I. Huiles végétales 3

I.1. Définition de quelques huiles de consommation humaine..... 3

I.1.1. Les huiles végétales comestibles 3

I.1.2. Les huiles vierges 3

I.1.3. Les huiles pressées à froid 3

I.1.4. Les huiles alimentaires 4

I.2. Marché mondial des oléagineux..... 4

I.3. Les différentes marques d'huiles commercialisées en Algérie et leur composition..... 6

I.3.1. Huile de tournesol..... 6

I.3.1.1. Origine 6

I.3.1.2. Définition 6

I.3.1.3. Caractéristiques physico-chimiques 7

I.3.1.4. Composition 7

I.3.1.5. Utilisation de l'huile de tournesol 8

I.3.1.5.1. Utilisation alimentaire 8

I.3.1.5.2. Utilisation non alimentaire 9

I.3.2. Huile de Soja..... 9

I.3.2.1. Origine 9

I.3.2.2. Définition 10

I.3.2.3. Caractéristiques physico-chimiques 10

I.3.2.4. Composition 10

I.3.2.5. Intérêt nutritionnel de l'huile de soja 11

II. Altérations des huiles 12

II.1. Altération biologique 12

II.2. Altération chimique 12

II.2.1. Hydrolyse 12

| | |
|---|-----------|
| II.2.2. Isomérisation | 12 |
| II.2.3. Polymérisation et cyclisation..... | 12 |
| II.2.4. Altération Oxydative | 13 |
| II.2.4.1. Auto-oxydation | 13 |
| II.2.4.2. La photo-oxydation | 16 |
| II.2.4.3. Oxydation enzymatique | 16 |
| II.3. Altération thermo-oxydative..... | 17 |
| II.4. Les différents produits de la thermo-oxydation | 18 |
| II.4.1. Produits primaires | 18 |
| II.4.2. Produits secondaires | 19 |
| II.4.2.1. Produits volatiles | 19 |
| II.4.2.2. Produits non volatiles | 20 |
| II.4.3. Effets toxicologiques des huiles alimentaires chauffées | 21 |
| II.5. Les facteurs influant l'oxydation des lipides | 21 |
| II.5.1. Catalyseurs de l'oxydation | 21 |
| II.5.2. Facteurs retardant l'oxydation..... | 22 |
| II.6. Influence des traitements thermiques sur quelques composés des huiles | 22 |
| III. Les antioxydants | 25 |
| III.1. Définition | 25 |
| III.2. Mécanisme d'action | 25 |
| II.2.1. Antioxydants primaires | 25 |
| II.2.2. Antioxydants secondaires..... | 26 |
| III.3. Utilisation des antioxydants | 26 |
| III.4. Classification des antioxydants | 27 |
| III.4.1. Les antioxydants synthétiques | 27 |
| III.4.2. Les substances synergiques | 27 |
| III.4.3. Antioxydant d'origine végétale | 27 |
| III.5. Les propriétés des principaux antioxydants..... | 29 |

Etude expérimentale

Matériel et méthodes

| | |
|---|----|
| I. Objectif de l'étude | 30 |
| II. Conduite expérimentale | 30 |
| II.1. Choix de ces huiles | 30 |
| II.2. Procédure de chauffage..... | 31 |
| II.3. Echantillonnage | 32 |
| III. Méthodes d'analyse | 33 |
| III.1. Fraction saponifiable | 33 |
| III.1.1. Analyses chimiques | 33 |
| III.1.2. Les analyses physiques | 37 |
| IV. Analyses statistiques | 41 |

Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| I. Evolution des paramètres physico-chimiques des huiles chauffées | 42 |
| I.1. Critères chimiques | 42 |
| I.1.1. L'acidité..... | 42 |
| I.1.2. Evolution de l'indice de peroxyde..... | 45 |
| I.1.3. Evolution de l'indice d'iode | 49 |
| I.1.4. Evolution de l'indice de saponification | 51 |
| I.2. Critères physiques | 54 |
| I.2.1. Densité | 54 |
| I.2.2. Humidité | 56 |
| I.2.3. Viscosité | 58 |
| I.2.4. Composés polaires totaux | 61 |
| I.2.5. Composés phénoliques | 64 |
| Conclusion générale | 68 |

Références bibliographiques

Annexes

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 ;
- BHA** : Butylhydroxyanisole ;
- BHT** : Butylhydroxytoluène ;
- °C** : Degré Celsius ;
- CCP** : Composés polaires totaux ;
- CG** : Corps gras ;
- COGB** : Complexe corps gras Bejaïa ;
- D** : Densité ;
- DPTG** : polymères de triglycérides ;
- ECN** : Espèce chimique nouvelle ;
- FAOSTAT** : Food and Agriculture Organisation Statistical databases ;
- I_i** : Indice d'iode ;
- I_p** : Indice de peroxyde ;
- I_s** : Indice de saponification ;
- MAG** : Monoacylglycérols ;
- MDA** : Malonaldehyde ;
- PET** : Polyéthylène téréphtalate ;
- R°** : Radical libre ;
- RH** : Acide gras ;
- ROO°** : Radical peroxyde ;
- ROOH** : Hydroperoxydes ;
- Sen** : Sensibilisateur ;
- Spa** : Société par action ;
- TAG** : Triacyglycérol ;

TBHO : Tertiobutyl-hydroxyquinon ;

TGO : triglycérides oxydés ;

TPG : polymères de triacylglycérols ;

USDA: United States Departement of Agriculture.

| N° | Titre | Page |
|----|--|------|
| 1 | Oxydation d'un acide gras insaturé | 15 |
| 2 | Schéma générale des réactions d'auto-oxydation des AGI | 15 |
| 3 | Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique | 17 |
| 4 | Formation des radicaux libres oxyacides | 19 |
| 5 | Produits volatils d'altération thermo-oxydative | 19 |
| 6 | Friteuse électrique « ARCODYM » | 32 |
| 7 | Les échantillons d'huile « Oléor » analysées | 32 |
| 8 | Les échantillons d'huile « LaBelle » analysées | 32 |
| 9 | Les échantillons d'huile « elio » analysées | 33 |
| 10 | Réfrigérant à reflux (photo originale). | 36 |
| 11 | La balance de précision (photo originale). | 37 |
| 12 | L'étuve (photo originale). | 38 |
| 13 | le viscosimètre (photo originale). | 39 |
| 14 | Photo du Testo 270(photo originale). | 40 |
| 15 | spectrophotomètre (photo originale). | 40 |
| 16 | Evolution de l'acidité des huiles en fonction de temps de chauffage | 44 |
| 17 | Evolution de l'indice de peroxyde en fonction de temps de chauffage. | 47 |
| 18 | Evolution de l'indice d'iode en fonction de temps de chauffage | 50 |

| | | |
|----|--|----|
| 19 | Evolution de l'indice de saponification en fonction de temps de chauffage | 52 |
| 20 | Evolution de la densité en fonction du temps de chauffage | 55 |
| 21 | Evolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage | 58 |
| 22 | Evolution de la viscosité en fonction du temps de chauffage | 60 |
| 23 | Evolution des taux de composés polaires en fonction du temps de chauffage. | 63 |
| 24 | Evolution de la concentration en composés phénoliques en fonction du temps de chauffage. | 66 |

| N° | Titre | Page |
|------|---|------|
| I | La production mondiale des oléagineux en millions de tonnes (MT) selon les données de l' <i>USDA</i> et la <i>FAOSTAT</i> . | 5 |
| II | Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol | 7 |
| III | Composition en acides gras de l'huile de tournesol | 8 |
| IV | Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol | 8 |
| V | Principales constantes physico-chimiques de l'huile de Soja | 10 |
| VI | Composition en AG de l'huile de soja | 11 |
| VII | Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique | 18 |
| VIII | Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles | 23 |
| IX | Quelques exemples d'utilisation réglementée des antioxydants de synthèse | 27 |
| X | sources alimentaires d'antioxydants naturels | 28 |
| XI | les propriétés des principaux antioxydants | 29 |
| XII | Composition et conseils d'utilisation portés sur les étiquettes des huiles étudiées. | 30 |
| XIII | Résultats de la mesure de l'acidité (%) | 43 |
| XIV | Résultats de la mesure de l'indice de peroxyde (még d'O ₂ /Kg d'huile) | 46 |
| XV | Résultats de la mesure de l'indice d'iode (g d'iode/100g d'huile) | 49 |

| | | |
|-------|--|----|
| XVI | Résultats de la mesure de l'indice de saponification (mg KOH/g d'huile) | 52 |
| XVII | Résultats de la mesure de la densité (20°C/eau à 20°C). | 54 |
| XVIII | Résultats de la mesure de l'humidité (%). | 57 |
| XIX | Résultats de la mesure de la viscosité (c.P0). | 59 |
| XX | Résultats de la Formation de composés polaires au cours de chauffage(%). | 62 |
| XXI | Résultats de la Teneur en composés phénoliques (ppm). | 65 |

Introduction



Introduction

Il existe sur le marché Algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires, qu'elles soient pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson et surtout pour la friture.

Les huiles végétales comestibles sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile (BOCKISH, 1993). En effet la valeur nutritive d'une huile végétale, repose sur son apport en acides gras essentiels (indispensables) Oméga 3 et Oméga 6 ou/et en vitamines.

Les lipides, ou graisses, comme les autres nutriments occupent une place très importante dans l'alimentation humaine. Ils sont indispensables au bon fonctionnement de l'organisme et fournissent une quantité d'énergie supérieure à celle apportée par les glucides. Leur principe défaut est de s'oxyder facilement. Il s'agit 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) ; elle peut, même, réduire sa durée de conservation et limiter les vertus des lipides dans les aliments fonctionnels (SUN *et al.*, 2011). Ceci est en contradiction avec les recommandations nutritionnelles préconisant un apport supplémentaire d'acides gras insaturés (AGI) dans la prévention de maladies dégénératives (FORSYTHE *et al.*, 2008 ; PERSAUD, 2008 ; WILLEMSSEN *et al.*, 2008).

Il a été admis que la substitution des matières grasses (MG) saturées alimentaires par des huiles riches en acides gras polyinsaturés (AGPI) diminue le risque des maladies cardiovasculaires. Par conséquent, des aliments riches en AGPI, tels que les huiles végétales, les poissons gras et les suppléments ω 3 d'origine marine sont recommandés. Cependant, ces AGPI sont facilement oxydables ; une ingestion excessive de lipides oxydés induit un effet néfaste sur la santé.

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).

L'objectif de cette étude consiste à évaluer les changements physico-chimiques dans certaines huiles végétales raffinées pendant le chauffage à la température de friture. A cet effet, un traitement thermique a été réalisé avec différentes marques d'huiles raffinées de compositions variables produites par trois raffineries telles que l'unité « *spa* Cévital », « C.O.G.B / La Belle *spa* » et « Afia International Algeria ». Des échantillons sont prélevés ; 3 à partir de l'huile fraîche et d'autres après 30min, 2h, 4h, 6 h et 8h d'un traitement thermique.

Plusieurs méthodes physico-chimiques ont été utilisées afin de déterminer la qualité de ces huiles chauffées (le degré de résistance à la thermo-oxydation et le niveau de dégradation). Elles sont basées sur des changements dans certaines propriétés physico-chimiques, résultant des modifications en termes de composition chimique.

Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel STAT BOX et comparés aux normes et aux résultats obtenus sur d'autres huiles raffinées.

*Etude
bibliographique*

Chapitre I
Huiles végétales

I. Huiles végétales

Une huile est une substance organique insoluble dans l'eau; elle est formée essentiellement de TG, c'est-à-dire d'ester glycérolique des AG (*KARLESKIND, 1992*). On les différencie généralement par leur point de fusion; les huiles sont liquides à 15°C, tandis que les MG sont plus ou moins solides à cette température (*LECERF, 2011*).

Les huiles raffinées sont destinées à l'assaisonnement ou à la friture. Ces huiles sont d'origine végétale; elles sont extraites, soit de graines (tournesol, colza, soja, sésame et coton), de fruits (olive, cornouille et noix) et de racines (souchet: rhizomes de plantes aquatique comestible) (*APFELBAUM et ROMON, 2004*).

Elles sont indispensables pour les papilles mais également pour la santé car elles apportent les acides gras nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme. De plus que leur goût et leur prix, les huiles végétales diffèrent par leur composition, d'où l'importance de bien choisir ses produits, surtout pour un usage quotidien.

I.1.Définition de quelques huiles de consommation humaine

I.1.1.Les huiles végétales comestibles

Sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Selon le (*CODEX ALIMENTARIUS*), elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile.

I.1.2.Les huiles vierges

Sont obtenues exclusivement au moyen des procédés mécaniques, notamment des traitements thermiques. Elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation (*CODEX ALIMENTARIUS, 1993*).

I.1.3.Les huiles pressées à froid

Sont obtenues, sans modification de l'huile, exclusivement par des procédés mécaniques, sans utilisation de procédés thermiques. Elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation.

I.1.4. Les huiles alimentaires

L'huile alimentaire est une matière grasse insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques tels que l'éther, le benzène...

Les huiles et les graisses alimentaires sont préparées à partir de graines ou de fruits oléagineux, germes ou pépins de production végétale. On différencie généralement les huiles des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C alors que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (UZZAN A., 1984).

Les huiles alimentaires sont les huiles végétales utilisées en cuisine comme huiles de cuisson ou pour des fritures. Pour chaque huile, il existe une température critique (ou point de fumage) au-dessus de laquelle il ne faut pas la chauffer. Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisson (ANONYME 5, 2010).

I.2. Marché mondial des oléagineux

I.2.1. Production des huiles végétales dans le monde

Le marché mondial des oléagineux a connu un développement spectaculaire au cours des 30 dernières années aussi bien 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*), c'est une plante appartenant à la famille des légumineuses, sa teneur en huile est de 20-22%. Le soja représente 70% de la production mondiale des sept principales cultures oléagineuses : soja, coton, arachide, tournesol, canola/colza, coprah et graine de palmiste (OIL WORLD, 2004).

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 (4^{ème} rang) (ANONYME 3, 2011). Les principaux pays producteurs de l'huile de :

- ◆ **Soja** : les Etats-Unis, le Brésil et l'Argentine ;
- ◆ **Tournesol** : la Russie, l'Ukraine et l'Argentine.

Les données du tableau I montrent une évolution de la production des produits oléagineux. La production mondiale de graines oléagineuses se caractérise par une reprise de la croissance durant la campagne 2009/2010. La production totale, a monté 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.

Tableau I : La production mondiale des oléagineux en millions de tonnes (MT) selon les données de l'USDA et la FAOSTAT.

| <i>Année</i> | 2007/2008 | 2008/2009 | 2009/2010 | Variation : 2009/2010 par rapport 2008/2009 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|--|
| <i>Produit oléagineux</i> | | | | |
| Graines d'oléagineux | 403,5 | 407,1 | 440,5 | 8,2% |
| Huiles et matières grasses | 155,6 | 159,7 | 168,0 | 5,2% |
| Tourteau d'oléagineux | 101,5 | 99,7 | 111,9 | 12,2% |

I.2.2. En Algérie

L'Ukraine est le premier fournisseur d'huiles végétales brutes de l'Algérie (25% en 2012), suivie de l'Allemagne (17%), du Brésil (17%) et de l'Espagne (14%) (RASTOIN et BENABDERRAZIK, 2014).

Les oléagineux et dérivés (1,4 milliard de dollars) constituent le 3^{ème} poste des importations agricoles et alimentaires de l'Algérie, derrière les céréales (4,2 milliards) et les produits laitiers (1,5 milliard).

L'industrie du raffinage et du conditionnement des huiles végétales est aujourd'hui largement privatisée. Elle comporte 5 opérateurs : Cevital, leader du marché avec 50%, suivi de Afia (filiale du groupe saoudien Savola, 20% de part de marché), La Belle (15%), Prolipos (groupe Bareche, 6%) et Safia (RASTOIN et BENABDERRAZIK, 2014).

I.3. Les différentes marques d'huiles commercialisées en Algérie et leur composition

Il existe sur le marché Algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires, quelques soit pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture.

I.3.1. Huile de tournesol



I.3.1.1. Origine

Le tournesol (*Hélianthus annuus*) est originaire d'Amérique du Nord et a été introduit.

En 1880, des variétés sélectionnées en Europe ont été introduit en Amérique du Nord et au XX^e siècle l'aire de la culture s'est étendue vers l'Asie, l'Australie et l'Afrique. La sélection a permis des progrès important pour les critères de teneur en huile et de résistance à la pyrale, (GUIGAZ, 2006).

I.3.1.2. Définition

L'huile de tournesol est jaune pâle, pratiquement dépourvue de goût, préparée à partir des graines de tournesol (ANONYME 6, 1999), 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 15 à 20% d'acide oléique (DELPLANQUE, 2000). Elle 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)). Comme toutes les huiles végétales très insaturées, l'huile de tournesol est sensible aux températures élevées; elle ne peut être chauffée trop fort (ne pas dépasser 180°C) ni pour trop longtemps (WIBOUT, 1986).

I.3.1.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile

Les principales caractéristiques physico-chimique sont portées dans le tableau suivant :

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

| Constante | Valeur |
|--|---------------|
| 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.3.1.4. Composition de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol est composée essentiellement de triglycérides (98à99%) et d'une faible proportion de substances divers regroupées sous le terme « fraction insaponifiable » (KARLSKIND, 1992).

I.3.1.4.1. Composition en acides gras

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). Parmi les premiers, on signalera l'importance de l'acide linoléique (C18:2) et la très faible teneur en acide linoléique (C18:3). Les principaux AG de l'huile de tournesol sont portées dans le tableau III.

Tableau III: Composition en acides gras de l'huile de tournesol brute (KARLESKIND, 1992)

| AG | NATURE | % AG TOTAUX |
|-------------------------|---------------------------|--------------|
| Acide palmitique | C ₁₆ : 0 | 5.7 |
| Acide palmitoléique | C ₁₆ : 1 | ≤ 0.4 |
| Acide margarique | C ₁₇ : 0 | ≤ 0.1 |
| Acide stéarique | C ₁₈ : 0 | 4-6 |
| Acide oléique | C ₁₈ : 1 | 15-25 |
| Acide linoléique | C₁₈ : 2 | 62-70 |
| Acide linoléique | C₁₈ : 3 | ≤ 0.2 |
| Acide arachidique | C ₂₀ : 0 | < 1 |
| Acide gadoléique | C ₂₀ : 1 | ≤ 0.5 |
| Acide béhénique | C ₂₂ : 0 | < 1 |

I.3.1.4.2. Composition en insaponifiables

La composition en insaponifiables est très diversifiée (cires, glucides...) mais deux fractions seulement sont plus importantes, les stérols et les tocophérols (tableau IV).

Tableau IV: Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol (KARLESKIND, 1992)

| Insaponifiable | Teneur en mg/100g |
|----------------------|-------------------|
| Stérols | 325-515 |
| Hydrocarbures | 15-20 |
| Tocophérols | 44-120 |
| Alcools aliphatiques | 100 |

I.3.1.5. Utilisation de l'huile de tournesol

I.3.1.5.1. 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.

I.3.1.5.1.1. 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).

I.3.1.5.1.2.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 alpha-linoléique) sont, en effet, plus sensible à l'oxydation et doivent être renouvelées plus souvent (APFELBAUM *et al.*, 2009).

I.3.1.5.2.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).

I.3.2.Huile de Soja



I.3.2.1.Origine

En Amérique du Sud, le soja (*Glycine max* (L.) Merr.), est surtout produit pour son huile, qui est fabriquée industriellement. L'huile de soja bolivienne est commercialisée a travers le monde depuis 1985 et sa production a fortement augmenté depuis 1985: de 60 000 ha à 330 000 ha pour la période de production 1994-1995 (NIEUWENHUIS *et* NIEUWELIN, 2005).

I.3.2.2. Définition

L'huile de soja est fluide et d'une couleur jaune plus au moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Préparée à partir des graines de soja (*ANONYME 6, 1999*). Elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en AGPI et notamment en AGE alpha-linolénique dont le corps humain est incapable de les synthétiser. Elle est exempte de cholestérol et très pauvre en AGS.

Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer (*COSSUT et al., 2002*).

I.3.2.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de Soja sont illustrées dans le tableau V.

Tableau V: Principales constantes physico-chimiques de l'huile de Soja (*Codex-Alimentarius, 1992*).

| Caractéristique | Valeur |
|--|--------------|
| Densité relative (20°C /eau à 20°C) | 0,919-0,925 |
| Indice de réfraction à 20°C | 1,466- 1,470 |
| Indice d'iode (g d'I ₂ /100g huile) | 120- 143 |
| Indice de saponification (mg KOH/g huile) | 189- 195 |
| Insaponifiable (g/Kg d'huile) | Max 15 |

I.3.2.4. Composition de l'huile soja

La principale différence de l'huile de soja par rapport aux autres huiles végétales, se situe au niveau de la forme d'insaturation et de la présence d'acide linoléique (C18 :3) en quantité appréciable (*PLATON, 1988*).

I.3.2.4.1. Composition chimique en AG

Globalement, l'huile de soja est composée de 15% d'AGS, 23% d'AGMI et 62% d'AGPI (*SAETTEL, 2002*). La composition en AG est représentée dans le tableau VI.

Tableau VI : Composition en AG de l'huile de soja (POUZET, 1992).

| AG | %AG totaux |
|---|----------------|
| Acidemyristique(C ₁₄ : 0) | <0.2 |
| Acide palmitique (C ₁₆ : 0) | 8 – 13 |
| Acide palmitoléique(C ₁₆ : 1) | < 0.2 |
| Acide stéarique (C ₁₈ : 0) | 2 – 5 |
| Acide oléique (C ₁₈ : 1) | 17 – 26 |
| Acide linoléique (C₁₈: 2), ω6 | 50 – 62 |
| Acide linoléique (C₁₈: 3), ω3 | 4 – 10 |
| Acide arachidique (C ₂₀ : 0) | < 1.2 |

I.3.2.4.2. Teneur en insaponifiable

La partie insaponifiable de l'huile de soja représente 1.6% dans l'huile brute mais uniquement 0.6 à 0.7 % dans l'huile raffinée. Elle se compose essentiellement de stérols (250 à 418 mg/ 100g) et de tocophérols (80 à 167 mg/ 100g) (POUZET, 1992).

I.3.2.4.3. Composition en phospholipides

Dans chaque type d'huile, les phosphatides ont des proportions différentes, pour l'huile de soja : 30% de lécithine (PC), 30 % de céphaline (PE, PS) et 40 % d'inositol (PI). (GARRIDO, 1999).

I.3.2.5. Intérêt nutritionnel de l'huile de soja

Comme toute huile végétales, l'huile de soja est sans cholestérol, pauvre en graisses saturées et riche en AGI dont l'organisme a besoin. Elle est adoucissante, anti-eczémateuse et protège l'épiderme. Elle a un intérêt nutritif par l'apport en vitamine E qui est excellente pour la peau et ses irritations (LABOURET, 2005).

L'huile de soja offre une combinaison unique de deux AG, en l'occurrence les ω3 et ω6 qui ont un effet bénéfique sur la santé cardiovasculaire (JOTTERAND *et al.* 2007).

Chapitre II
Altérations des Corps
Gras

II. Altération des huiles

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.

II.1. Altération biologique

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes, 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.2. Altération chimique

II.2.1. Hydrolyse

Les lipides en tant qu'esters d'AG et de glycérol peuvent être hydrolysés en AGL, diacylglycérol et monoacylglycérol par fixation d'une, deux ou trois molécules d'eau (*PRIOR, 2003*). On distingue d'une part l'hydrolyse enzymatique par des lipases se produisant uniquement dans les huiles brutes puisque le raffinage élimine toutes les enzymes ; et l'hydrolyse spontanée se déroulant lors du stockage et des traitements thermiques des CG d'autre part (*PERRIN, 1992*). Durant les fritures, l'eau apportée par l'aliment frit peut catalyser la réaction d'hydrolyse. L'évaporation de l'eau entraîne avec elle des produits volatils (*PERRIN, 1992 ; BHATTACHARYA et al., 2008*).

II.2.2. Isomérisation

A des températures élevées (au dessus de 200°C), les doubles liaisons des AGPI sont susceptibles de subir des réactions d'isomérisation en formant le plus souvent des systèmes conjugués. Cette réaction intervient généralement au cours de désodorisation des huiles végétales (*POKORNY, 2003*).

II.2.3. Polymérisation et cyclisation

La polymérisation des huiles riches en AGPI peut se produire lors de chauffage au dessus de 200-230°C (*TRIMOLIERE et al., 1984*). Dans les huiles de friture, 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 T° élevée (PRIOR, 2003).

II.2.4. Altération Oxydative

Elle représente la principale altération des huiles insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. D'après (EYMARD, 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, on classe l'oxydation des lipides en trois types :

II.2.4.1. auto-oxydation

Parmi les différents types d'altérations des lipides, l'auto-oxydation est le phénomène le plus répandu (PRIOR, 2003).

Les acides gras insaturés réagissent avec l'oxygène pour former des hydro peroxydes qui génèrent par dégradation de petites molécules : les hydrocarbures, aldéhydes et des cétones. L'auto-oxydation est une réaction en chaîne de radicaux libres se déroulant en trois étapes (EYMARD, 2003).

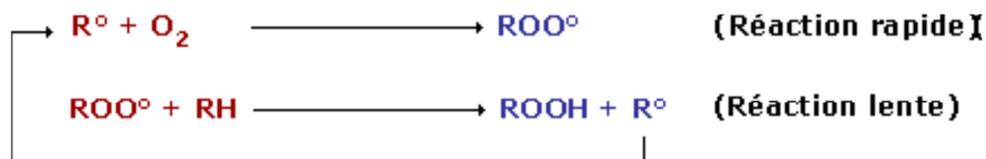
* **Initiation** : elle consiste en la formation d'un radical libre par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne d'AG généralement non saturés, selon la réaction suivante :



L'oxydation des lipides est d'abord très lente du fait de la faible vitesse d'initiation, cette vitesse accélérée avec l'insaturation des lipides, le chauffage, la lumière, des radiations ionisantes, et certaines enzymes (lipoxigénase) (BRULÉ et al., 2006).

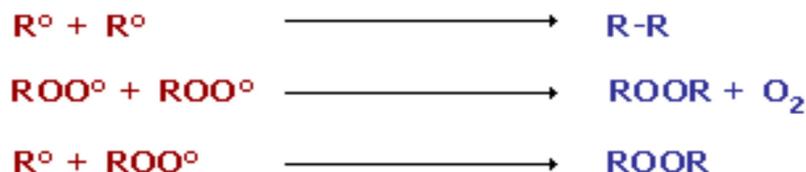
* La propagation

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 hydro peroxydes ($ROOH$) et un autre R° (JUDDE, 2004).



* La terminaison

Lorsque la concentration en radicaux libres devient suffisamment importante, ces derniers peuvent se combiner pour terminer la réaction d'auto-oxydation. Les radicaux libres s'associent pour donner des composés non radicalaires très divers (JUDDE, 2004).



Dans les huiles chauffées à haute T° , ces réactions interviennent rapidement car les hydroperoxydes se décomposent spontanément à partir de $160^\circ C$ et augmentent la concentration en radicaux libres (BRULÉ, 2006).

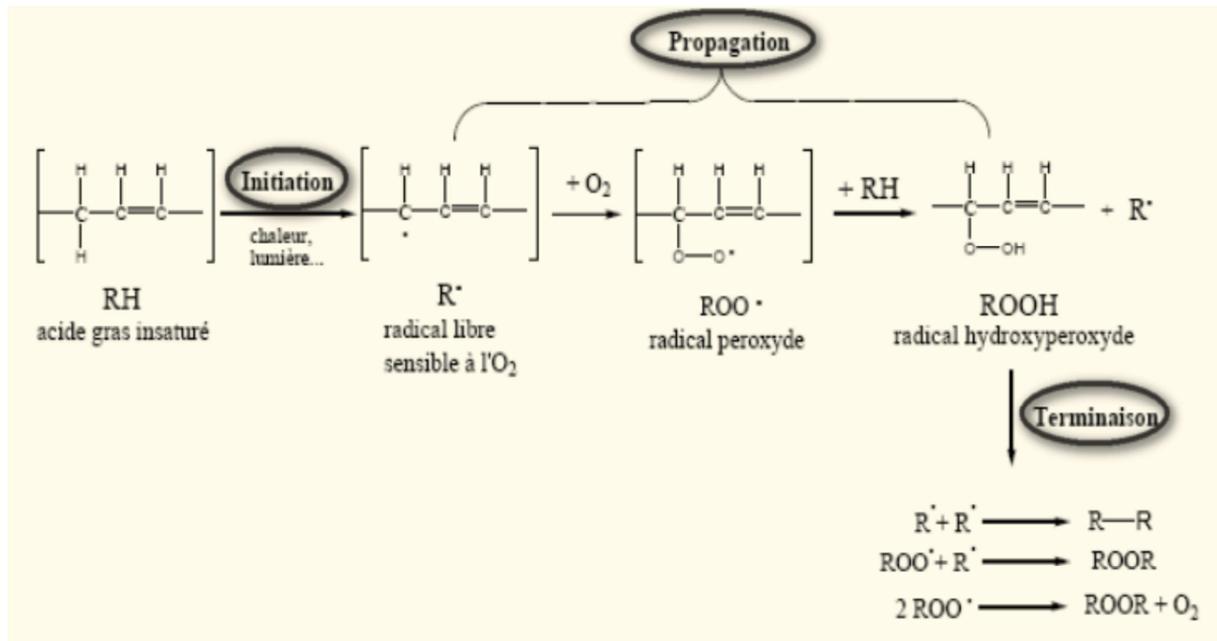


Figure 1: Oxydation d'un acide gras insaturé (JUDDE, 2004)

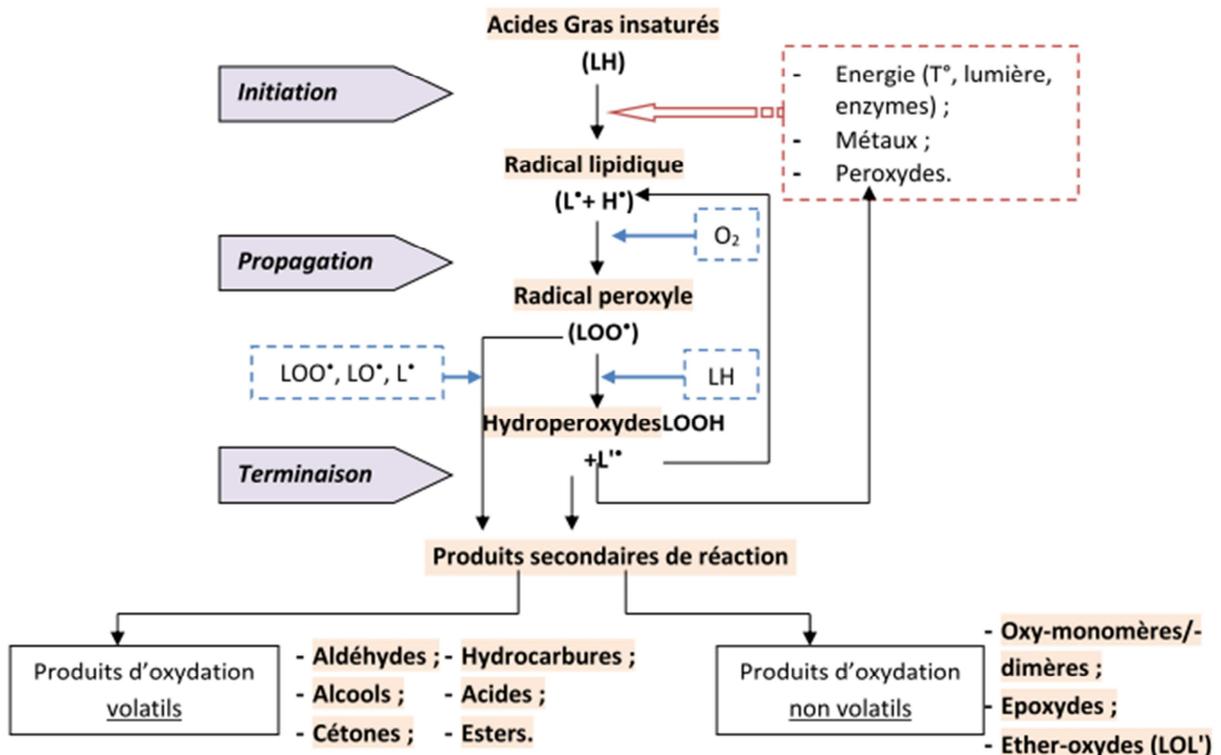


Figure 2 : Schéma générale des réactions d'auto-oxydation des AGI(EYMARD, 2003).

II.2.4.2. La photo-oxydation

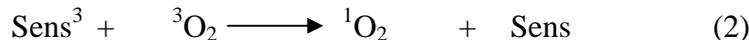
La photo-oxydation est une voie importante de production d'hydro peroxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo sensibilisateurs tels que les hémoprotéines, la chlorophylle et les riboflavines (*HULTIN, 1992*).

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

* Les photo sensibilisateurs de type I, telle que la riboflavine, agissent comme des radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, elles arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène (1).



* Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité (Sens^3) avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) (2).



L'oxygène singulet ainsi formée est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) en formant ainsi un hydro peroxyde ROOH (*JUDDE, 2004*) (3).



Les hydro peroxydes formés sont différents de ceux formés par l'auto-oxydation (*FRANKEL, 1998*).

II.2.4.3. Oxydation enzymatique

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique, c'est une réaction radicalaire en chaîne qui se déroule de façon similaire à l'auto-oxydation. Elle peut être ralentie par des antioxydants phénoliques qui interrompent les réactions des radicaux libres (*GRAILLE, 2003*). Les deux enzymes principalement impliquées sont la lipoxigénase et la cyclooxygénase.

La lipoxigénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et des phospholipases. Les

lipoxygénases sont actives à des températures basses par-exemple, pendant le stockage en congélation et peuvent limiter sérieusement la durée de conservation des produits surgelés à (-40) °C (GRAILLE, 2003).

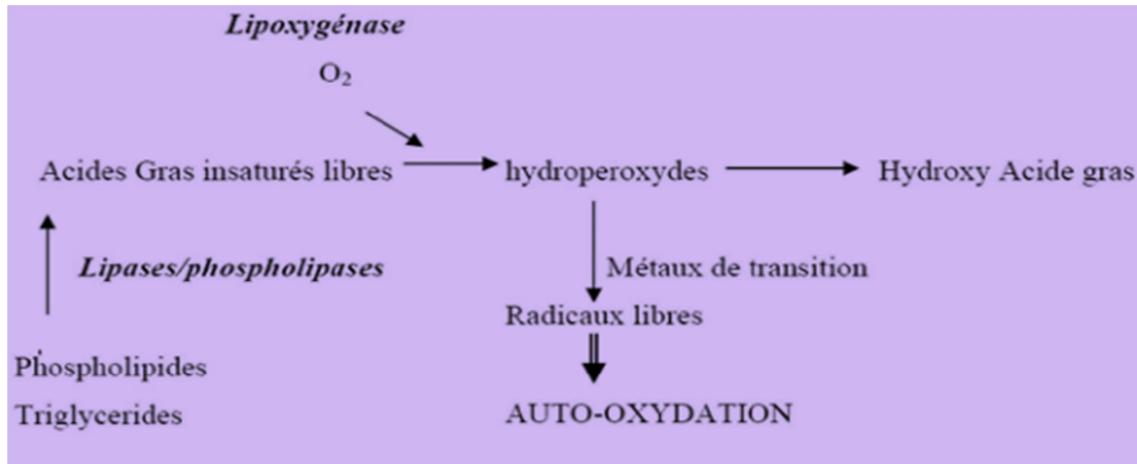


Figure 3: Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique (GERMAN et KINSELLA, 1985).

II.3. 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'altération au cours d'un traitement thermique d'un CG sont présentés dans le tableau VII.

Tableau VII : Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique (*DANA et SAGUY, 2003*).

| Réaction | | Description | Les produits formés |
|--------------------------|----------------------|---|---|
| Hydrolyse | | - la réaction de dés estérification mène au fendage des liaisons entre le glycérol et les AG. | - di glycérides, mono glycérides, AGL, glycérol. |
| Oxydation | Oxydation primaire | - affectation de la saveur, de goût et de la couleur t et de l'huile. | - formation des hydro peroxydes. |
| | Oxydation secondaire | -Fusion des hydro peroxydes à températures élevées. | - formation des produits secondaires :alcools, carbonyle et AGL etc. formation des composés polaires et MDA (malonaldehyde) |
| Polymérisation thermique | | - Polymérisation des produits secondaires d'oxydation. | - formation des polymères, obscurcissement et augmentation de la viscosité d'huile. |

II.4. 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 ; celles-ci sont responsables de la détérioration organoleptique (*MOLL et MOLL, 1998*).

II.4.1. Produits primaires

Ce sont les mêmes que ceux de l'auto-oxydation (*FRENOT et VIÉRLING, 2001*), se composent essentiellement d'hydroperoxydes variés (*GRAILLE, 2003*).

II.4.2. Produits secondaires

La scission des produits primaires de l'oxydation conduit à la formation des composés secondaires (EYMARD, 2003) (la température élevée favorise la décomposition de l'hydroperoxyde d'acide gras en radicaux libres). Le radical libre oxyacide est très instable. Il donne naissance à des produits volatils et non volatils (FRENOT et VIERLING, 2001).

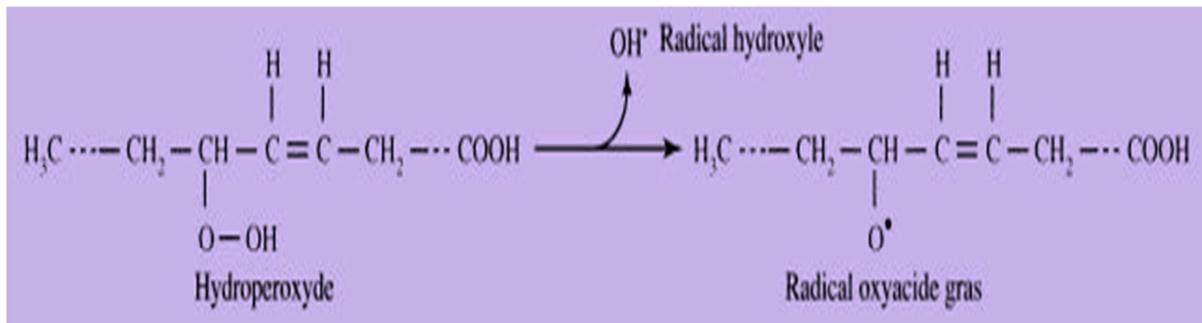


Figure 4: Formation des radicaux libres oxyacides (FRENOT et VIERLING, 2001).

II.4.2.1. Produits volatiles

La scission des radicaux alcoyles conduit à la formation de nombreuses molécules volatiles, telles que les hydrocarbures, les alcools, les acides carboxyliques, les cétones et les aldéhydes. Ils sont responsables de l'odeur particulière de la friture (PERRIN, 1992). Lorsque la friture est trop longue, des substances au goût amer sont produites, à ce stade, l'huile de friture utilisée est très dégradée et doit être remplacée (GRAILLE, 2003).

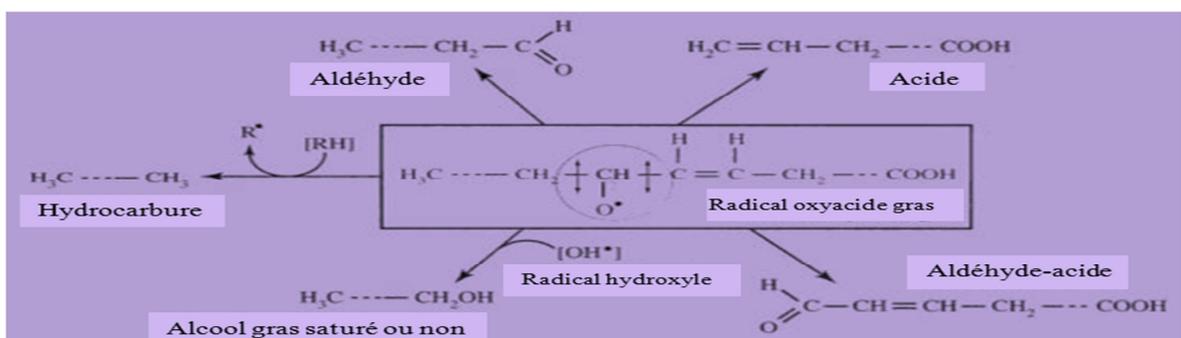


Figure 5: Produits volatils d'altération thermo-oxydative (FRENOT et VIERLING, 2001).

II.4.2.2.Produits non volatiles

Ils sont formés à partir des oxy-radicaux (*PERRIN, 1992*). Les molécules, ainsi produites peuvent atteindre 500 espèces chimiques nouvelles (ECN). En général, elles sont formées à l'état de trace. Les ECN ne sont toxiques que lorsque leur concentration augmente au cours de chauffage à des températures excessivement élevée (220°C) (*FRENOT et VIERLING, 2001*). Parmi ces composés, on distingue :

II.4.2.2.1.Composés polaires

Ce sont des composés formés à partir de la polymérisation des mono et des di glycérides et des AGL formés par l'hydrolyse des triglycérides (*FARHOOSH et PAZHOUHANMEHR, 2009*). Par polymérisation thermique, il se forme des oxy-polymères. Les composés polaires sont des paramètres essentiels dans l'étude de la qualité nutritionnelle des huiles chauffées (*VIERLING, 2003*).

II.4.2.2.2.Composés non polaires

Ils se forment dans le bain d'huile par l'hydrolyse et cyclisation sous l'action de la chaleur (*VIERLING, 2003*). Parmi ces produits, on trouve :

*** Monomères cycliques**

Ils sont formés par cyclisation d'une molécule d'AG comportant au moins deux doubles liaisons conjuguées. (*GRANDGIRARD et SEBEDIO, 1989 cité par GRANDGIRARD, 1992*). Des quantités non négligeables des monomères cycliques se forment à des températures très élevées (220°-240°C) dans les huiles contenant l'acide α -linoléinique comme l'huile de soja (*GRANDGIRARD et JULLIARD, 1987 cité par PERRIN, 1992*).

*** Polymères thermiques**

Ils sont formés par un pontage carbone-carbone ou une liaison éther entre deux AG appartenant ou non à deux triglycérides différents. Ces polymères thermique essentiellement des dimères ; mais on trouve également des trimères et même des polymères (*GRANDGIRARD, 1992*).

II.4.3.Effets toxicologiques 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.5.Les facteurs influant l'oxydation des lipides

II.5.1.Catalyseurs de l'oxydation

II.5.1.1.La présence des métaux lourds

La décomposition des lipides peut être significativement accélérée par la présence des métaux tels que le fer, le cuivre, le manganèse ou le cobalt (*CHEFTEL, 1980*).

II.5.1.2.Degré d'instauration des AG

Plus l'instauration globale est importante, plus les transformations notées sont nombreuses. Alors, la composition des acides gras est très importante pour la stabilité d'une huile. En effet plus la teneur en acides gras insaturés est élevée plus l'oxydation sera plus rapide (*CHEFTEL, 1980*).

II.5.1.3.Teneur en oxygène

La teneur en oxygène est le facteur prépondérant, car c'est la molécule initie ces réactions d'oxydation (*FRENOT et VIERLING, 2001*). Elle intervient au niveau de la nature des produits secondaires formés par la décomposition des hydro peroxydes. La relation entre vitesse d'oxydation et pression partielle en oxygène dépend de plusieurs facteurs comme l'activité de l'eau, la température, la nature des catalyseurs. Quand la concentration en oxygène est suffisamment élevée, la vitesse d'oxydation est indépendante de cette concentration. Inversement, quand la concentration d'oxygène est suffisamment faible, la vitesse d'oxydation est indépendante de la concentration en substrat et directement proportionnelle à la concentration d'oxygène. Plus l'huile est aérée c'est-à-dire la surface de contact est accrue, plus la réaction d'oxydation est avancée (*MARCUS, 1973*).

II.5.1.4. Température

L'oxydation des lipides est d'autant plus rapide que la température est importante. Au contraire, la congélation est un bon moyen pour augmenter la durée de conservation des aliments, car la vitesse d'oxydation des lipides est notablement réduite à faible température. Selon *MARCUS(1973)*, la température élevée favorise la réaction de propagation, formation d'un peroxyde et d'un radical libre.

II.5.1.5. La lumière

La lumière (les ultraviolets) joue un rôle d'accélérateur des réactions d'oxydation. Elle intervient dans la photo oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydro peroxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo sensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine (*KAHOULI, 2010*).

Les radiations visibles et ultraviolettes sont les plus actives, elles ont une action catalytique très intense sur la détérioration des AG polyinsaturés(*KAHOULI, 2010*).

II.5.2. Facteurs retardant l'oxydation

L'auto-oxydation est un processus de détérioration qui, selon (*CHEFTEL, 1980*), ne peut être que retardé. Les moyens possibles pour retarder les réactions d'oxydation sont :

- * Conservation des corps gras à basse température et à l'abri de la lumière ;
- * Exclusion de l'oxygène par conservation des huiles sous vide ou par utilisation de fixateur d'oxygène, tel que l'acide ascorbique ;
- * Emploi d'agent de complication de métaux lourds tel que l'acide citrique ;
- * Neutralisation des radicaux libres par l'emploi d'antioxydants naturels (les tocophérols) ou de synthèse (composés phénoliques).

II.6. Influence des traitements thermiques sur quelques composés des huiles

II.6.1. Acides gras

Sous l'action de la chaleur, un certain nombre d'acides gras naturels peuvent donner naissance à des AG modifiés ou atypiques, appelés espèces chimiques nouvelles (ECN). Les ECN ne sont toxiques que lorsque leur concentration augmente au cours des fritures répétées à des températures excessivement élevée (200°C) (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

Les différents AG ont inégalement tendance à subir ces réactions au cours de chauffage des graisses de ce point de vue, leur altérabilité s'accroît avec leur degré d'insaturation, le plus altérable est l'acide α -linoléique, tri-insaturé (CAUSERT, 1982).

Etant donné le nombre de facteurs importants jouant sur la transformation des huiles (nature de l'huile, procédé de friture, température du bain...), il est impossible de donner une analyse chimique précise d'une huile de friture usagée d'autant plus qu'à ce jour, toutes les espèces chimiques n'ont pas été entièrement identifiées. En effet, on estime à plus d'un millier environ le nombre d'espèces chimiques nouvelles (ECN) formées dans les huiles de fritures usagées (GRAILLE, 1998). Malgré tout, on peut recenser qualitativement la nature des espèces chimiques formées en fonction du type d'altération envisagé (Tableau VIII).

Tableau VIII : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles (DOBARGANES, 1998).

| Type d'altération | Origine | Composés formés |
|-------------------|---------------------|---|
| Oxydation | Oxygène de l'air | ♦ Monomères oxydés ♦ Dimères ♦ Composés volatiles |
| Thermique | Température du bain | ♦ Monomères cycliques ♦ Dimères non polaires |
| Hydrolyse | Eau des aliments | ♦ Acides gras libres ♦ Diglycérides |

II.6.2. Glycérol

Un chauffage des corps gras à une température de 220°C peut entraîner la formation d'acroléine, aldéhyde résultant de l'oxydation du glycérol. C'est une substance volatile, très irritante pour la muqueuse de l'œil, du nez et de la gorge. Dans les opérations de friture correctement conduites, l'acroléine ne se forme qu'en infime quantité (VIERLING, 2003).

II.6.3. Vitamines

La résistance des corps gras à la chaleur est variable ; il existe pour chacun d'eux une température critique (point de fumée) à ne pas dépasser, au delà de laquelle les corps gras produisent des composés toxiques, irritants pour les muqueuses digestives et qui oxydent les caroténoïdes et les vitamines A et E. La teneur en vitamines E est significativement affectée

par les chauffages culinaires sévères. Elle est détruite à plus de 50% lors d'un chauffage à 177°C pendant une heure.

Les apports alimentaires suffisamment élevés en vitamine E peuvent atténuer les effets toxiques des graisses chauffées (*AUBERT et HUARD, 2003*).

Chapitre III

Les antioxydants

III. Les antioxydants

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydo-réduction 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 3 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

Un antioxydant est défini comme étant toute substance qui peut retarder ou empêcher l'oxydation des substances biologiques (*BOYD et al.,2003*),se sont des composés qui réagissent avec les radicaux libres et les rendent ainsi inoffensifs (*VANSANT, 2004*).

Il est défini par *HALLIWELL* comme « toute substance qui, en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat ».

Les antioxydants sont aussi largement utilisés comme additifs dans les matières grasses et les huiles de l'industrie alimentaire, pour empêcher ou retarder l'altération des aliments. Le fait d'ajouter des ingrédients alimentaires contenant beaucoup d'antioxydants naturels peut améliorer à la fois la qualité et la valeur nutritionnelle des aliments (*BOURAS et HOUCHI, 2013*).

III.2.Mécanisme d'action

Les antioxydants sont en fait des agents de prévention, ils bloquent l'initiation en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène, ou des agents de terminaison capables de dévier ou de piéger les radicaux libres, ils agissent en formant des produits finis non radicalaires. D'autres en interrompant la réaction en chaîne de peroxydation, en réagissant rapidement avec un radical d'acide gras avant que celui-ci ne puissent réagir avec un nouvel acide gras (*HELLAL. 2011*).

L'activité des antioxydants dépend des aliments dans lesquels ils sont ajoutés, de la concentration utilisée, de la quantité d'oxygène présent et de la présence de catalyseur d'oxydation (ions métalliques), ainsi que de la présence de molécules synergiques (*MECLEMENTS ET DECKER, 2007*). Leur activité dans les huiles dépend également de leur stabilité thermique et de leur volatilité. Il existe deux sortes d'antioxydants, soit les primaires et les secondaires. Chaque type possède un mode d'action différent.

II.2.1.Antioxydants primaires (Les antioxydants de type I)

Les antioxydants primaires sont considérés comme des briseurs de chaîne ou des intercepteurs de radicaux libres et comprennent principalement des composés phénoliques. Ce

groupe peut inhiber la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres (*KORTENSHKA et al, 2002*).



En effet, l'antioxydant réagit avec le R° en convertissant ce dernier en ROOH ou en dérivé hydroxylique de types R-OH. Les radicaux A° sont plus stables et ne possèdent pas l'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides. En règle générale, les formes radicalaires de l'antioxydant peuvent soit réagir entre elles pour donner des dimères, soit réagir avec un second radical lipidiques (*DENISOV et DENISOVA, 2000* cités par *POKORNY, 2003*).

Les antioxydants primaires sont ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans le domaine alimentaire. Bien souvent, il s'agit d'antioxydants synthétiques, tels que le BHT et BHA, mais ils peuvent également être d'origine naturelle. C'est le cas par exemple pour le α -tocophérol et des dérivés de l'acide cinnamique (*ANTOLOVICH, et al., 2002*).

II.2.2. Antioxydants secondaires (Les antioxydants de type II)

Les antioxydants secondaires sont considérés comme des antioxydants préventifs pouvant agir en éliminant, ou du moins en diminuant la concentration d'oxygène présent dans l'huile.

La classification de ces antioxydants se présente comme suit :

- * Les antioxydants secondaires synergistes : ce sont des substances qui prolongent la durée de vie des antioxydants primaires, comme par exemple, l'acide ascorbique etc.
- * Les antioxydants secondaires chélateurs de métaux ; ils piègent les métaux pro-oxydants (fer et cuivre) ; c'est le cas de l'acides citrique et des lécithines qui présentent une efficacité pour des doses d'incorporation faibles, à partir de 50ppm.
- * Les antioxydants secondaires ayant un rôle spécifique et agissant sur l'oxygène : le carotène est capable de piéger l'oxygène sous sa forme singulet et peut donc intervenir dans le cas d'une oxydation photo-sensibilisée (*ROLLAND, 2004*).

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, ils 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*).

Le tableau IX montre quelques limites d'utilisation des antioxydants de synthèse.

Tableau IX : Quelques exemples d'utilisation réglementée des antioxydants de synthèse (*PERRIN, 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 polyphénols.

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

| Plante | |
|--------------------|--|
| 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 (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 qui stoppe la chaîne de la réaction radicalaire grâce à sa stabilité (CHAZAN, 1987).

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 XI montre quelques propriétés des principaux antioxydants

Tableau XI : 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 |

Etude expérimentale



Matériel et méthodes



I.Objectif de l'étude

Le but de notre étude expérimentale consiste à évaluer le degré de résistance de trois marques d'huiles végétales raffinées, à la thermo-oxydation lors de leurs chauffage pendant 8 heures . Ces huiles sont dénommées :

« La Belle » Fabriquée par : C.O.G.B/ La Belle *spa* Bejaïa, Algérie.

« elio » Fabriquée par : *spa* Cévital Bejaïa, Algérie.

« Oléor » Fabriquée par : Afia International Algeria. Oran, Algérie.

La particularité de ces huiles est leur forte teneur en acides gras polyinsaturés. Ces huiles sont de compositions variables , les huiles : « Oléor» et « LaBelle » sont à 100% soja,« elio » est une huile mixte , un coupage à 80% soja et 20% tournesol .

II.Conduite expérimentale

II.1.Choix de ces huiles

Notre choix a porté sur les trois huiles les plus répandues sur le marché et les plus utilisées dans la cuisson et les fritures. Ces huiles ont été achetées dans le commerce à « Ouaguenoun » ; elles sont conditionnées dans un emballage en matière plastique (PET) de 5 litres.

Les caractéristiques portées sur les étiquettes des emballages de chaque huile sont intégrées dans le tableau XII.

TableauXII :Composition et conseils d'utilisation portés sur les étiquettes des huiles étudiées.

| Dénomination | Composition | Conseil d'utilisation | Datte d'utulisatoin |
|--------------|--|---|--------------------------------|
| « LaBelle » | 100% soja, antioxydant (E321-E330) | _ Conserver à l'abri de la chaleur et de la lumière. _ Utilisée pour assaisonner, cuire, frire, dorer. | F :16 01 2017 E :16 04 2019 |
| « Oléor » | 100% Soja, acide citrique SIN 330, antioxydant SIN | _ Conserver dans un endroit propre et | F :17 04 2017 E :17 04 2019 |

| | | | |
|----------|--|--|--------------------------------|
| | 319, colorant B carotène SIN 160a et anti mousse SIN 900a. | tempéré, à l'abri de la lumière et source de chaleur. _Température maximale conseillée 180°C. | |
| « elio » | Soja et tournesol. | _ Conserver dans un endroit propre et tempéré, à l'abri de la lumière et source de chaleur. _ Ne pas chauffer l'huile au-delà de 180°C. | F :22 03 2017 E :22 03 2019 |

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 frituse aussitôt fermée ;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 fermée au cours de ce long processus thermique ;des échantillons ont été prélevés à des temps réguliers pour les analyser.



Figure 6 : Friteuse électrique « ARCODYM ».

II.3. Echantillonnage

Après chaque trente 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, 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 7: Les échantillons d'huile « Oléor » analysées.



Figure 8 : Les échantillons d'huile « LaBelle » analysées.



Figure9:Les échantillons d'huile «elio » analysés.

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 ces huiles lors de ce 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 contraint à conserver les échantillons au réfrigérateur pendant quelques jours.

III. Méthodes d'analyse

Pour évaluer le degré de résistance ou de sensibilité des huiles « elio », «LaBelle » et « Oléor » au cours de leurs chauffages, la teneur en composés phénoliques, composés polaires, acidité, indice de peroxyde et la viscosité, ont été évaluées sur les huiles à l'état frais et sur les huiles prélevés à différents temps de ce traitement thermique.

III.1.Fraction saponifiable

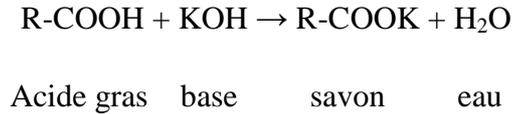
III.1.1.Analyses chimiques

III.1.1.1. 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

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 phénolphtaléine comme indicateur coloré (Annexe), selon la réaction suivante :



L'acidité est donné par la formule suivante :

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

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 ;

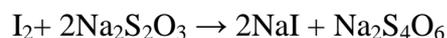
M : masse molaire de l'acide oléique (282.5g/mol).

III.1.1.2. 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.

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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 0.01N en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré (Annexe), selon la réaction suivante :



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

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

I_p : 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

V_0 : volume de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée pour l'essai à blanc en ml.

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

III.1.1.3. Indice de saponification (AFNOR-NF T60-206, 1988)

Le principe consiste à saponifier une prise d'essai par KOH alcoolique sous réfrigérant à reflux pendant une heure. Le titrage de l'excès de KOH par une solution de HCl à 0.5N en présence de phénolphtaléine. (Annexe)



L'indice de saponification est donné par la relation suivante :

$$I_s(\text{mg KOH/g}) = \frac{N \times E_g \times (V_0 - V)}{P}$$

Soit :

I_s : Indice de saponification exprimé en milligramme par gramme ;

V_0 : volume de la solution d'HCL 0.5N utilisée pour l'essai à blanc (ml) ;

V : volume de la solution d'HCL 0.5N utilisée pour l'essai avec le corps gras (ml) ;

P : prise d'essai en gramme ;

N : normalité d'HCL (0.5N) ;

E_g : Équivalent gramme de KOH (56.1 g/mol).

III.1.2. Les analyses physiques

III.1.2.1. Détermination de la densité à 20 °C (AFNOR NF T606-21, 1984)

La densité relative à 20°C (D_{20}) 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 :

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

Soit :

m : poids de l'éprouvette vide ;

m_1 : poids de l'éprouvette pleine d'huile ;

m_0 : poids de l'éprouvette pleine d'eau.



Figure 11: La balance de précision (photo originale).

III.1.2.2. Teneur en eau et matières volatils (AFNOR NF T606-201, 1984)

La teneur en eau et en matière volatile 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 1 heure de temps (l'élimination complète de l'eau). La teneur en eau est donnée par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

Soit :

m_0 : masse en gramme de bécher ;

m_1 : masse en gramme du bécher et de la prise d'essai ;

m_2 : masse en gramme du bécher et du résidu de la prise d'essai après chauffage



Figure 12: L'étuve (photo originale).

III.1.2.3 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 :

$$\mu(C.p0) = K(\rho_f - \rho)t$$

Sachant :

μ : La viscosité en Centipoise ;

ρ_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.

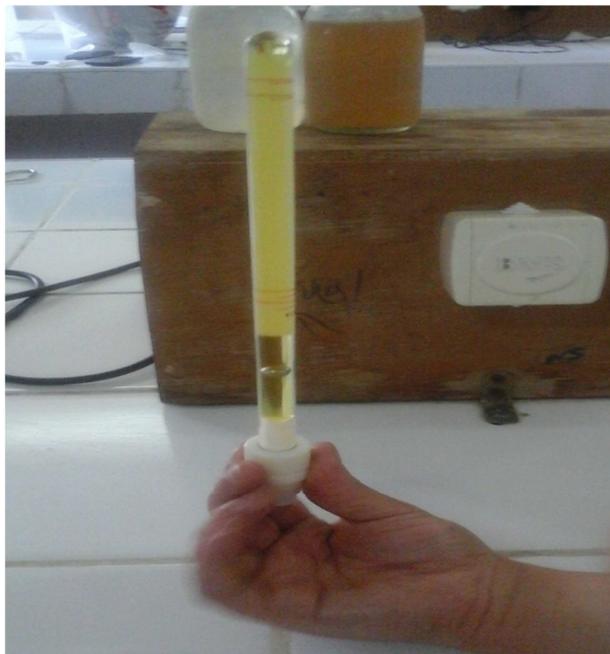


Figure 13 : le viscosimètre(photo originale).

III.1.2.4. Mesure du taux des composés polaires

Le pourcentage de taux de composés polaires(TPC) est défini comme étant le pourcentage en poids de composés d'altération néoformés au cours du chauffage des huiles de friture (GUILLÈN et URIARTE, 2011).

Dans notre étude, la mesure des composés polaires de l'huile à l'état frais et les huiles des bains de fritures a été réalisée à l'aide d'un appareil dénommé, le « Testo 270 » (figure16) Cet appareil permet une mesure précise des composés polaires présents dans l'huile et la valeur donnée révèle une approche des polymères responsables de la dégradation des huiles de friture.



Figure14 : photo du Testo 270(originale).

III.1.2.5.Teneur en composés phénoliques

La teneur en polyphénols totaux de l'huile est déterminée au moyen du réactif de folin-ciocalteu. Ce dernier est constitué par un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique qui est réduit, lors de l'oxydation des phénols en mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. L'intensité de la coloration est directement proportionnelle à la concentration des polyphénols dans la solution.

Les résultats sont exprimés en mg d'acide gallique par Kg de l'huile ou en ppm en se référant à une courbe étalon obtenue à partir des concentrations croissantes d'acide gallique (Annexe 9



Figure 15 :spectrophotomètre (photo originale).

IV. Analyses statistiques

Le traitement statistique des résultats d'analyses physico-chimiques obtenues dans notre étude (densité, acidité, indice de peroxyde...etc) est réalisé grâce au logiciel **Stat box**. C'est une analyse de la variance à deux facteurs de variabilité étudiés (le temps de chauffage et la marque d'huile utilisée).

*Résultats et
discussion*

I. Evolution des paramètres physico-chimiques des huiles chauffées

Durant cette étude, les huiles des marques « elio », « LaBelle » et « Oléor » ont été soumises à un traitement thermo-oxydatif de 180°C pendant 8 heures en continue dans une friteuse électrique sans incorporation d'aliments. Pour rappel, ces huiles sont utilisées dans la préparation des aliments frits par des ménages et dans des industries alimentaires, en dépit de leurs richesses en acides gras polyinsaturés. A cet effet, des analyses ont été réalisées sur des échantillons d'huiles à des intervalles de temps réguliers pour suivre les modifications induites suite à ce traitement thermique appliqué.

I.1.Critères chimiques

I.1.1.L'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 nous 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 (*PERKINIS, 1996*).

Selon *BONNEFIS (2005)*, les AGL ont tendance à s'oxyder beaucoup plus rapidement surtout lorsqu'ils sont insaturés. C'est pourquoi, l'acidification est accompagnée de l'oxydation.

Les résultats d'acidité des huiles fraîches utilisées dans notre étude et celles des huiles chauffées sont intégrés dans le tableau XIII.

Tableau XIII: Evolution de l'acidité des huiles chauffées (A%).

| Huile | A(%) | | |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 0,339 ± 0,000 | 0,396 ± 0,08 | 0,396 ± 0,08 |
| 0,5h | 0,509 ± 0,08 | 0,508 ± 0,08 | 0,452 ± 0,000 |
| 2h | 0,662 ± 0,08 | 0,622 ± 0,08 | 0,662 ± 0,08 |
| 4h | 0,662 ± 0,08 | 0,678 ± 0,016 | 0,662 ± 0,08 |
| 6h | 0,678 ± 0,000 | 0,735 ± 0,016 | 0,791 ± 0,000 |
| 8h | 0,735 ± 0,08 | 0,904 ± 0,000 | 0,848 ± 0,08 |
| % d'augmentation | 116 | 128 | 114 |

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

L'acidité des huiles fraîches utilisées au cours de chauffage est de 0,339 ; 0,396 et 0,396% respectivement pour «elio », «LaBelle» et « Oléor ».Elle est inférieure à celle analysée par *KEBAILI et NEDIL (2015)* ayant analysé la même marque d'huile « LaBelle» et *BRAHIMI (2017)* pour l'huile « Oléor», pour lesquelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 0,091%, et 0,120%. Mais proche à celle obtenue par *DAHMOUN et BOUAOUD (2015)* ayant analysé l'huile « elio » ; la valeur enregistrée est de 0,959%.

D'après les résultats obtenus, l'acidité des huiles fraîches utilisées est supérieure à la norme algérienne (NA-1169-1990), qui exige une valeur de l'acidité inférieure à 0.20%.

L'acidification d'une huile alimentaire dépend de nombreux paramètres, on en cite le type de raffinage adopté, la qualité des graines oléagineuses, conditions de stockage de ces graines, leur conditionnement, 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*).Les résultats obtenus dans notre étude sont illustrés dans la figure18.

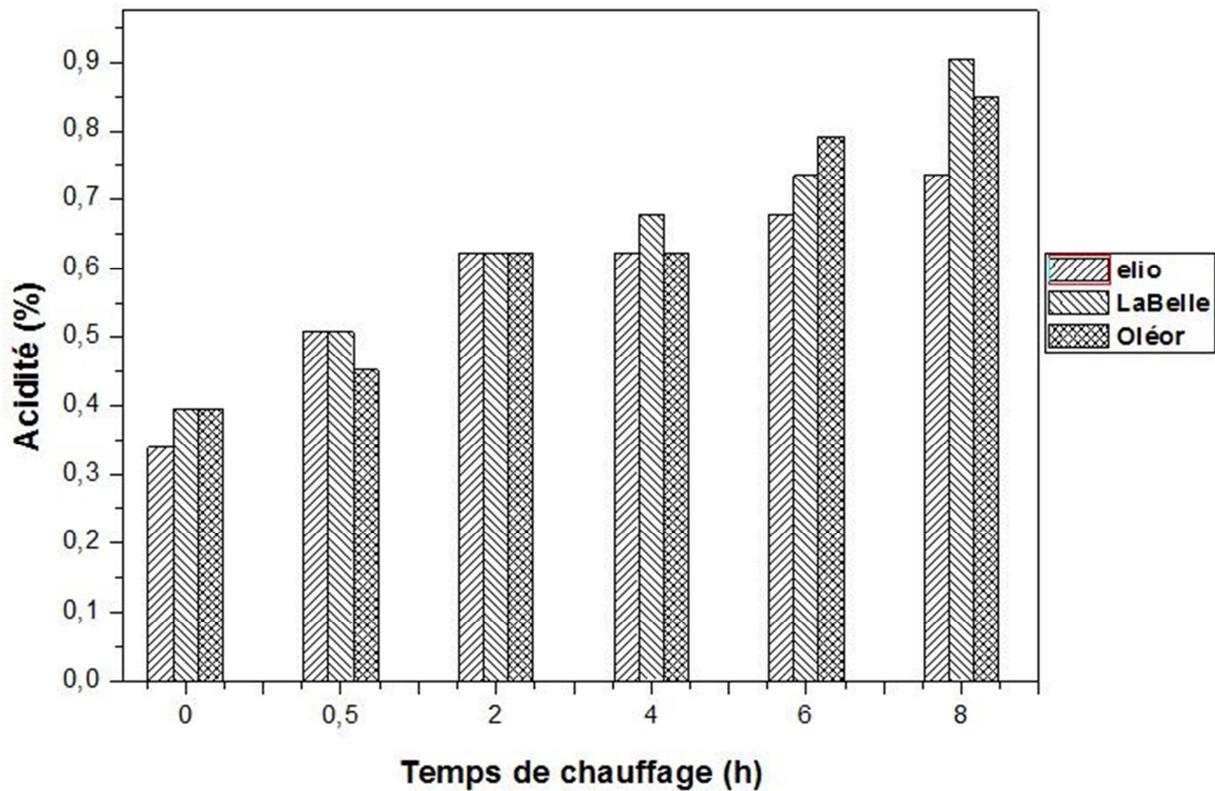


Figure16 : Evolution de l'acidité des huiles en fonction du temps de chauffage.

La figure 18 montre que l'acidité augmente au fur à mesure que le temps de chauffage augmente.

Comme prévu, l'acidité initiale des huiles atteint une valeur maximale après 8 heures de traitement thermique ; les valeurs notées sont de 0,735 ; 0,904 et 0,848% respectivement pour les huiles «elio», «LaBelle» et «Oléor». Les pourcentages d'augmentation de l'acidité sont de 116%, 128% et 114% respectivement pour les huiles chauffées «elio», «LaBelle» et «Oléor».

De plus, l'acidité de nos huiles est supérieure à celle obtenue par *BRAHIMI(2017)* ; ayant analysé les marque d'huile « Oléor » et « Fleurial » pour les quelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 0,212% et 0,127% après 8 heures de traitement thermique.

Nos valeurs obtenues sont aussi supérieures à celles obtenues par *TRACHE et KECILI (2014)* ayant analysé les huiles des mêmes marques, mais avec incorporation d'aliment après 1 heure et 10 minutes de friture pour les quelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 0,063 ; 0,089 et 0,073% pour « elio », « LaBelle » et « Oléor ». La grande acidification enregistrée dans notre étude par rapport à celles notées dans d'autres travaux peut-être dû aux erreurs de manipulation ou au choix de la méthode d'analyse ou bien à le mauvais stockage de ces huiles chez les commerçants.

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-, diglycérides, 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*).

Cette faible variation d'acidité de l'huile de marque « elio » (80% soja +20% 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.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir les marques d'huiles et le temps de chauffage (*Anexxe10*). Il ressort de ce traitement que le facteur « marque » ne montre aucun effet significatif ($p=0,20094$) sur les trois huiles étudiées et donc sur l'acidité. Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0$) sur l'acidité des marques des huiles de table utilisées dans notre étude. 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*). L'interaction entre les deux facteurs étudiés ne montre aucun effet significatif ($p=0,77508$) sur l'acidité des trois huiles étudiées.

I.1.2. Evolution de l'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. Les résultats obtenus dans notre étude sont groupés dans le tableau XIV.

Tableau XIV : Résultats de la mesure de l'indice de peroxyde (meq d'O₂/Kg d'huile).

| Huile | Ip (meq d'O ₂ /Kg MG) | | |
|--------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 1,75 ^g ±1,061 | 1,5 ^g ±0,707 | 2,5 ^g ±0,707 |
| 0,5h | 9,25 ^d ±0,354 | 4,5 ^f ±0,707 | 4,25 ^f ±0,353 |
| 2h | 11 ^{bcd} ±0,000 | 9,75 ^{cd} ±0,354 | 5,25 ^f ±0,354 |
| 4h | 13,5 ^a ±0,707 | 12 ^b ±0,707 | 7,75 ^e ±0,354 |
| 6h | 10,5 ^{bcd} ±0,000 | 11,5 ^{bc} ±0,707 | 10,5 ^{bcd} ±0,707 |
| 8h | 7,5 ^{bcd} ±0,707 | 11 ^{bcd} ±0,707 | 9,5 ^{cd} ±0,707 |

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

D'après ces résultats, on remarque une variation de l'Ip des différentes huiles fraîches ; les teneurs enregistrées sont : 1,75 ; 1,5 ; et 2,5 meq O₂/Kg d'huile respectivement pour « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Les conditions de récolte, de raffinage et de stockage, etc. peuvent être à l'origine de la formation des peroxydes dans les l'huiles fraîches.

Ces valeurs sont nettement inférieures à la norme ISO 3960, soit une valeur maximale de 10meq/Kg d'huile, également inférieures à celles obtenues par BRAHIMI (2017) sur l'huile« Oléor» pour la quelle la valeur enregistrée est de 3 meq O₂/Kg d'huile. Ces valeurs obtenues sont aussi proches de celles obtenues par TRACHE et KECILI (2014) pour lesquelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 1,70 ; 2 ; 1,97meq d'O₂/Kg d'huile. De plus, le taux de peroxydes de «nos» huiles est inferieur à celui enregistré par DAHMOUN et BOUAOUD(2015) en notant une valeur de 7,66meq d'O₂/Kg d'huile «elio».

Les pourcentages d'augmentation sont respectivement de 671,700 et 320% pour les huiles des marques «elio», «LaBelle» et «Oléor». Ces résultats confirment la suggestion de TRACHE et al., (2014) selon laquelle l'huile « Oléor » est la plus résistante de toutes les autres huiles. Cette augmentation serait due, selon CONSTANTIN (2000) ; et JUDDE (2004) à l'apparition de composés peroxydés (peroxydes ROO°) à partir des radicaux libres instables (R°) des AGI. De plus, 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).

Une diminution plus au moins accélérée de cet indice est notée vers la fin du traitement thermique. Les pourcentages de diminution se présentent comme suit : 44,8 et 9% respectivement pour les huiles « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Elle se traduit par la transformation des hydro-peroxydes en oxyacides puis en divers composés secondaires.

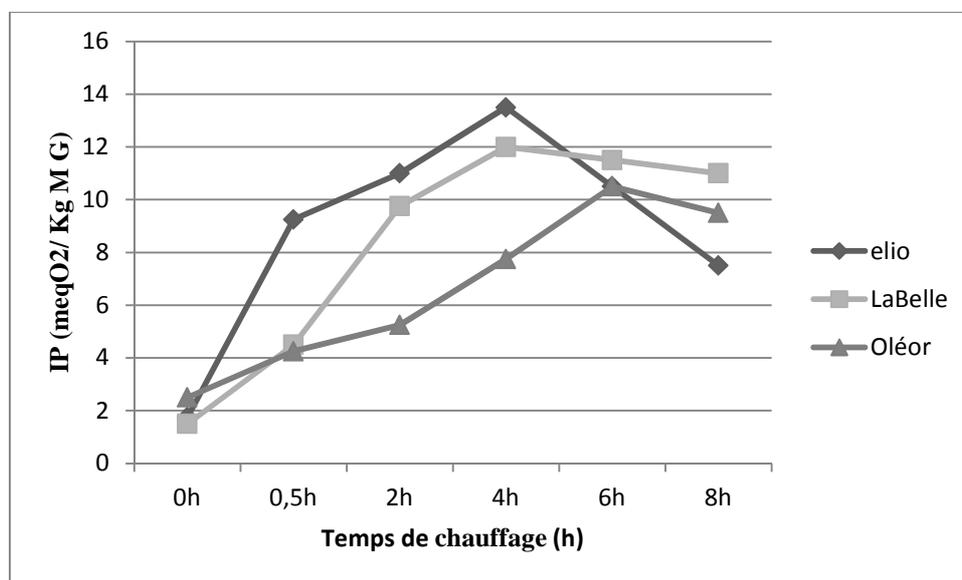


Figure 17 : Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de chauffage.

Nos résultats de la première étape sont moins élevés à ceux obtenus par *DAHMOUN et BOUAOUD(2014)*, ayant étudié l'effet du mode de friture sans couvercle sur la stabilité d'huile « elio », les valeurs enregistrées sont de 7,33 meqO₂/Kg d'huile fraîche jusqu'à 66,33 meqO₂/Kg d'huile à la 20^{ème} friture donc après deux heures et 40 minutes de traitement thermique. Cette variation peut s'expliquer par la facilité de diffusion de l'oxygène de l'air ambiant dans les huiles de bains de fritures, ce qui a favorisé le déroulement de la réaction d'oxydation.

Cependant, nos résultats de la deuxième étape sont inférieures à ceux obtenus par *CHIBANE et HIDEUR (2015)* ayant travaillé sur la même marque d'huile « elio », l'IP diminue à partir de la 5^{ème} friture donc après 40 minutes de friture et atteint une valeur minimale qui est de 8 meqO₂/Kg d'huile après 2 heures et 40 minutes de friture.

Il a été admis que plus l'Ip est élevé plus la matière grasse est oxydée. Cependant, cet indice n'est qu'un indicateur de début d'oxydation ; celui-ci augmente pour atteindre un pic puis diminue avec l'état d'oxydation avancée. La durée de la phase de formation de peroxyde diffère d'une huile à une autre ; elle est de 4 heures pour « elio » et « LaBelle », mais elle se prolonge jusqu'à 6 heures pour l'huile « Oléor ». La phase d'augmentation correspondrait à la phase d'initiation de l'oxydation ; par contre, la diminution de l'indice de peroxyde serait la

conséquence de la décomposition des peroxydes pour la formation des produits secondaires de l'oxydation (aldéhydes, cétones et composés carbonylés) responsables du goût et des odeurs rances (CLERGE *et al.*, 2004).

Selon CRAPISTE *et al.*, (1999) suggèrent que l'augmentation de la température d'oxydation entraîne la décomposition des hydroperoxydes et par voie de conséquence une diminution de l'IP. En revanche, il se forme des produits secondaires d'oxydation, tels que les aldéhydes, les cétones. 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.

Au cours de cette étape, on note une diminution nette de l'indice de peroxyde. Ceci s'explique par la transformation des hydro peroxydes en oxyacides puis en divers composés secondaires d'oxydation et ce par deux voies principales : la première voie est dite de « scission » ; elle conduit par coupure de liaison à la libération des composés volatils. La deuxième 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).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir les marques d'huile et le temps de chauffage (Annexe 12). Il ressort de ce traitement que le facteur « marque » a un effet très hautement significatif ($p=0$) sur les trois huiles étudiées et donc sur l'indice de peroxyde. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 3 groupes homogènes (A, B, C). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0$) sur l'indice de peroxyde des marques des huiles de table utilisées dans notre étude. 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, E). L'interaction entre les deux facteurs étudiés montre un effet très hautement significatif ($p=0$) sur l'indice de peroxyde des trois huiles étudiées, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 7 groupes homogènes (A, B, C, D, E, F et G).

I.1.3. Evolution de l'indice d'iode

L'indice d'iode « I_i » indique le nombre de doubles liaisons ou le degré d'insaturation globale des lipides. Cet indice renseigne sur le degré d'oxydation des huiles, donc, sur leur stabilité oxydative (VINAIXA *et al.*, 2005).

Selon KPOVIESSI *et al.*, (2004), les valeurs élevées de l'indice d'iode indiquent que ces huiles sont riches en AGI.

Le tableau XV : Résultats de la mesure de l'indice d'iode (g d'iode/100g d'huile).

| Huile | I _i (g d'iode / 100g d'huile) | | |
|--------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 122,459 ^a ± 0,859 | 121,507 ^{ab} ± 0,448 | 120,555 ^b ± 0,897 |
| 0,5h | 122,142 ^{ab} ± 0,447 | 120,555 ^b ± 0,897 | 118,335 ^{cd} ± 0,449 |
| 2h | 120,873 ^{ab} ± 0,449 | 118,969 ^c ± 0,448 | 117,7 ^{cde} ± 0,448 |
| 4h | 116,759 ^{de} ± 0,897 | 117,7 ^{cde} ± 0,486 | 117,383 ^{cde} ± 0,0000 |
| 6h | 111,355 ^f ± 0,448 | 117,7 ^{cde} ± 0,448 | 117,066 ^{cde} ± 0,449 |
| 8h | 111,038 ^f ± 0,897 | 116,114 ^e ± 0,000 | 115,797 ^e ± 0,449 |
| % de diminution | 9,326 | 4,438 | 3,946 |

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

Les valeurs de l'I_i enregistrées sur les huiles fraîches sont conformes à la norme nationale comprise entre 120 – 143 g I₂/100g d'huile ; elles sont, cependant, inférieures à celles notées par HAMOUCHE *et SANAT* (2015) qui ont obtenu 134,937g I₂/100g d'huile « elio » ; TRACHE *et al.* (2014) avec une teneur de 125,14 / 100g d'huile « elio » et 127,05 / 100g d'huile « LaBelle » et 124,07g I₂/100g d'huile « Oléor » ; enfin, BRAHIMI (2017) a obtenu un taux de 128,2 g I₂/100g d'huile « Oléor ». Cependant, les huiles analysées dans notre étude ont des valeurs proches à la valeur trouvée par DAHMOUN *et BOUAOUD* (2015), soit une valeur de 122,03 g I₂/100g d'huile « elio ». Selon KPOVIESSI *et al.*, (2004), les valeurs élevées de l'indice d'iode indiquent que ces huiles sont riches en AGI.

Durant le traitement thermique, une diminution de cet indice a été enregistrée pour toutes les huiles (figure21). Les valeurs de cet indice chutent de 9,5 et 4% respectivement pour « elio », « LaBelle » et « Oléor ».

Selon SANCHEZ-GIMENO *et al.*, (2008), l'indice d'iode est inversement proportionnel au nombre de fritures; ceci est due à la formation des produits oxydés suite aux réactions se produisant au niveau des insaturations diminuant ainsi leur nombre dans les chaînes hydrocarbonées. Cette diminution serait la conséquence des réactions d'oxydation et

de polymérisation qui se produisent au cours de ce traitement thermique. L'indice d'iode est un bon indicateur du degré d'altération des huiles (MILLER et WHITE., 1988).

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

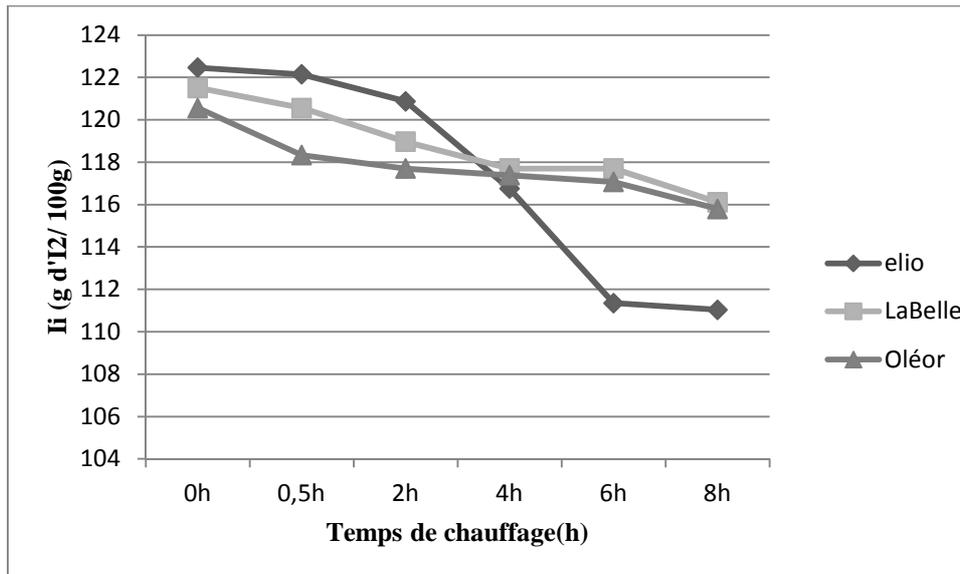


Figure 18 : Evolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage

D'après la figure 20, cet indice chute d'une valeur de 122,459 ; 121,507 ;120,555 gI₂/100 g d'huile jusqu'à 111,038 ;116,114 et115,797 /100g d'huile après 8 heures de chauffage respectivement pour « elio » ; «LaBelle » et «Oléor » ;cette diminution coïncide avec l'augmentation de l'indice de peroxyde; l'oxygène moléculaire se fixe sur les doubles liaisons induisant la formation des peroxydes et par voie conséquence une diminution de nombre de double liaisons mis en évidence la chute de l'Ii.

Nos résultats sont nettement inférieurs à ceux obtenus par GUETTAR et HAMOUNI (2015) pour huile « elio » ; ceux-ci ont enregistré des valeurs de 185,908gI₂/100g huile pour la 1^{ère} friture et de 177,977gI₂/100g huile à la 10^{ème} friture correspond 1 heure et 20min de traitement thermique.

L'Ii diminue au fur et à mesure que le temps de chauffage augmente ; cette chute est due à la formation des produits d'oxydation lipidiques ce qu'est été trouvé par GERTZ (2008) ; SANCHEZ-GIMENO et al.,(2008)

Cet indice diminue plus rapidement dans le cas de l'huile «elio» où il passe de 122,459g I₂/ 100g d'huile à l'état frais jusqu'à 111,038g I₂ / 100g d'huile après 8 heures de traitement thermique, ce qui témoigne une forte peroxydation de cette huile. La particularité de l'huile «elio» est sa richesse en acide linoléique, donc une grande sensibilité à la thermo-oxydation, ce qui confirme la valeur élevée de l'IP et le taux de composés polaires.

Selon *GERTEZ (2008)*, l'abaissement de cet indice est le reflet d'une diminution sensible de l'insaturations 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, c'est le cas avec «elio ».

Par contre, la diminution d'I_i la plus faible est enregistrée pour l'huile «Oléor» 100% soja avec un pourcentage de réduction le plus faible (3,9%) ; sa faible teneur en acide linoléique (50,99%) par rapport aux autres huiles analysées explique, en partie, sa faible sensibilité à la thermo-oxydation, confirmée par *TRACHE et al., (2014)*.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir les marques d'huile et le temps de chauffage (*Annexe14*). Il ressort de ce traitement que le facteur « marque » a un effet très hautement significatif ($p=0.0001$) sur les trois huiles étudiées, 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). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0$) sur l'indice d'iode des marques des huiles de table utilisées dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 6 groupes homogènes (A, B, C, D, E, f) . L'interaction entre les deux facteurs étudiés montre un effet très hautement significatif ($p=0$) sur l'indice d'iode des trois huiles étudiées, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 6 groupes homogènes (A,B,C,D,E,F).

I.1.4.Evolution de l'indice de saponification

L'indice de saponification est par définition la quantité en milligramme de potasse nécessaire pour saponifier un gramme de CG. L'indice de saponification renseigne sur la longueur des chaînes d'acides gras constitutifs du CG (*MORDRET, 1992*). Il est inversement proportionnel à la longueur des chaînes des AG estérifiant le glycérol (*ADRIAN et al., 1998*).

Tableau XVI : Résultats de la mesure de l'indice de saponification (meq KOH/g d'huile).

| Huile | I _s (meq KOH /g d'huile) | | |
|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 192,143 ^a ± 0,000 | 191,442 ^a ± 0,992 | 189,338 ^a ± 0,000 |
| 0,5h | 190,741 ^a ± 1,983 | 174,612 ^{dc} ± 0,992 | 185,832 ^b ± 0,992 |
| 2h | 190,039 ^a ± 0,991 | 173,209 ^{ef} ± 0,991 | 182,325 ^c ± 0,000 |
| 4h | 183,027 ^c ± 0,999 | 169,703 ^{gh} ± 0,000 | 176,014 ^d ± 0,991 |
| 6h | 177,417 ^d ± 2,975 | 166,898 ^{hi} ± 0,000 | 173,911 ^{ef} ± 1,983 |
| 8h | 171,105 ^{tg} ± 0,000 | 166,197 ⁱ ± 0,992 | 169,002 ^{ghi} ± 0,992 |
| % de diminution | 10,949 | 13,186 | 10,740 |

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

Les valeurs de l'indice de saponification des huiles fraîche sont conformes à la norme nationale comprise entre 189-195 mg de KOH/g d'huile.

D'après ces résultats, on remarque une variation de l'I_s des différentes huiles fraîches ; les teneurs enregistrées sont : 192,143 ; 191,442 et 189,338 mg KOH/g d'huile respectivement pour « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Elles sont très proches des valeurs trouvées par *TRACHE et al., (2014)* dont les valeurs sont 192,23 ; 191,06 et 189,32 mg KOH /g des huiles respectives. Mais elles sont supérieures à celle trouvé par *GUETTAR et HAMOUNI(2015)* ayant travaillé sur l'huile « elio », dont la valeur enregistrée est de 187 mg KOH /g d'huile.

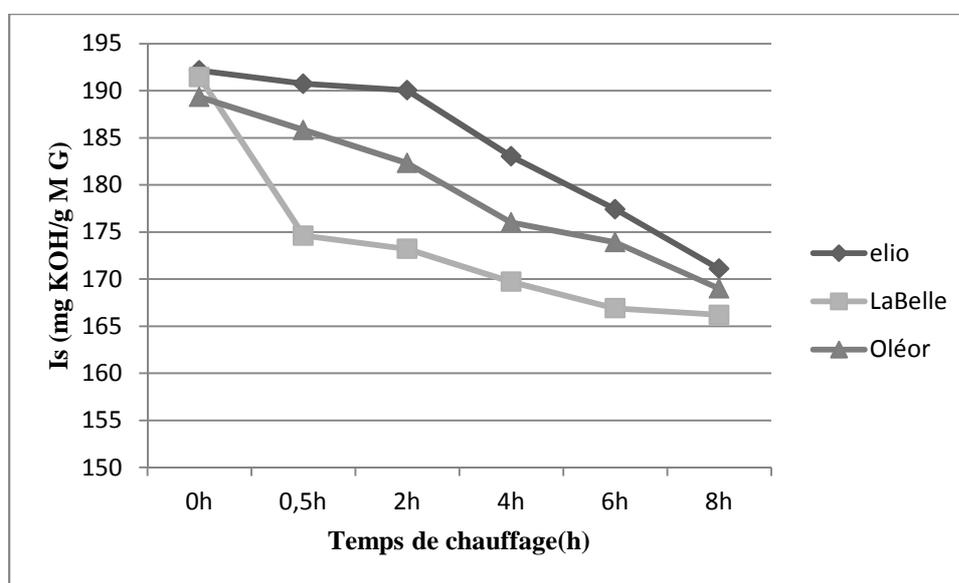


Figure 19: Evolution de l'indice de saponification en fonction du temps de chauffage.

La présentation graphique des résultats obtenus (figure 21) montre une diminution de cet indice; il passe d'une valeur de 192,143 ; 191,442 et 189,338 mg de KOH / g d'huile a

l'état fraîche jusqu' à 171,105 ; 166,197 et 169,002 mg de KOH / g d'huile après 8 heures de traitement thermique. Une diminution de cet indice indique la formation de polymères par le pontage inter moléculaire des triglycérides oxydés (*PERRIN, 1992*). Cette diminution traduit une polymérisation des acides gras et TG de l'huile soumise à un traitement thermique.

Nos résultats sont inférieurs à celle trouvés par *GUETTAR et HAMOUNI(2015)* qui ont observé une diminution de cet indice; ils ont enregistré une valeur de 222 ,062mg de KOH / g d'huile à la 1^{ère} friture et de 185,442 mg de KOH / g d'huile à la 20^{ème} friture, donc après 2 heures et 40 minutes de friture.

Toute fois, nos résultats sont proches de ceux trouvés par *CHIBANE et HIDEUR(2015)* qui ont également observé une diminution de cet indice pour l'huile « elio » à une température de 190°C, la valeur passe de 192,142 mg de KOH/g d'huile à la 1^{ère} friture à une valeur de 160,352 mg de KOH/g d'huile après 160 minutes de friture.

Comme pour l'indice d'iode, l'Is diminue au cours des chauffages réalisées avec toutes les huiles testées ; les pourcentages de diminution sont de 10,949 %; 13,186% et 10 ,740% respectivement pour « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Les huiles « LaBelle » et « Oléor » ont enregistré respectivement la diminution la plus élevée et la plus faible.

Par contre, une augmentation peut s'expliquer par la rupture des chaînes d'AG sous l'effet de la chaleur ; ceci peut impliquer plus ou moins une forte tendance à la libération des substances volatiles au cours de la friture et l'augmentation de l'acidité de ces huiles (*NJOUENKEU et NAGRASSOUM, 2002*).

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir les marques d'huile et le temps de chauffage (*Annexe16*). Il ressort de ce traitement que le facteur « marque » a un effet très hautement significatif ($p=0$) sur les trois huiles étudiées et donc sur l'indice de saponification. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 3 groupes homogènes (A, B, C). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0$) sur l'indice de saponification des marques des huiles de table utilisées dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 6 groupes homogènes (A, B, C,D ,E ,f).L'interaction entre les deux facteurs étudiés montre un effet très hautement significatif ($p=0$) sur l'indice de saponification des trois huiles étudiées, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 9 groupes homogènes (A, B, C,D ,E ,f ,G ,H ,I).

I.2. Critères physiques

I.2.1. 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. Les résultats de l'évaluation de la densité au cours de chauffage sont portés dans le tableau XVII.

Tableau XVII: Résultats de la mesure de la densité (20°C/eau à 20°C).

| Huile | Densité | | |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 0,891±0,007 | 0,880±0,005 | 0,873±0,008 |
| 0,5 h | 0,906±0,01 | 0,897±0,003 | 0,888±0,011 |
| 2h | 0,855±0,021 | 0,876±0,01 | 0,881±0,006 |
| 4h | 0,877±0,009 | 0,875±0,011 | 0,885±0,009 |
| 6h | 0,894±0,004 | 0,882±0,006 | 0,890±0,009 |
| 8h | 0,897±0,016 | 0,891±0,004 | 0,910±0,004 |

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

Les valeurs de la densité des huiles fraîches «elio», « LaBelle » et « Oléor » testées dans notre expérimentation est respectivement de 0,891 ; 0,880 et 0,873 ; ces valeurs sont inférieures à la norme, ceci pourrait être dû en partie à la forte insaturation de ces huiles.

Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées par *DAHMOUN et BOUAOUD (2015)* ; *HAMOUCHE et SANAT (2015)* ; *TRACHE et SADOUDI (2017)* sur la même marque d'huile « elio » ; les valeurs enregistrées ont été respectivement de 0,894 ; 0,908 et 0,922.

KEBAILI et NEDIL(2015) ont enregistrées une valeur supérieure de 0,888 sur la même marque d'huile « LaBelle ».

TRACHE et KECILI(2014) a enregistré respectivement des valeurs de 0,926 ; 0,926 et 0,922 pour « LaBelle », « Oléor » et « elio ».

Nos résultats sont inférieures à celle enregistré par *HIDEUR et CHIBANE(2014)* qui ont notées une valeur de 0,907.

Il a été admis que les densités des huiles fraîches diffèrent légèrement entre les types d'huile, ces différences sont dues à des différences dans la composition (FORMO *et al.*, 1979).

Les résultats de l'évolution de la densité de ces huiles au cours de chauffage sont illustrés par la figure 22.

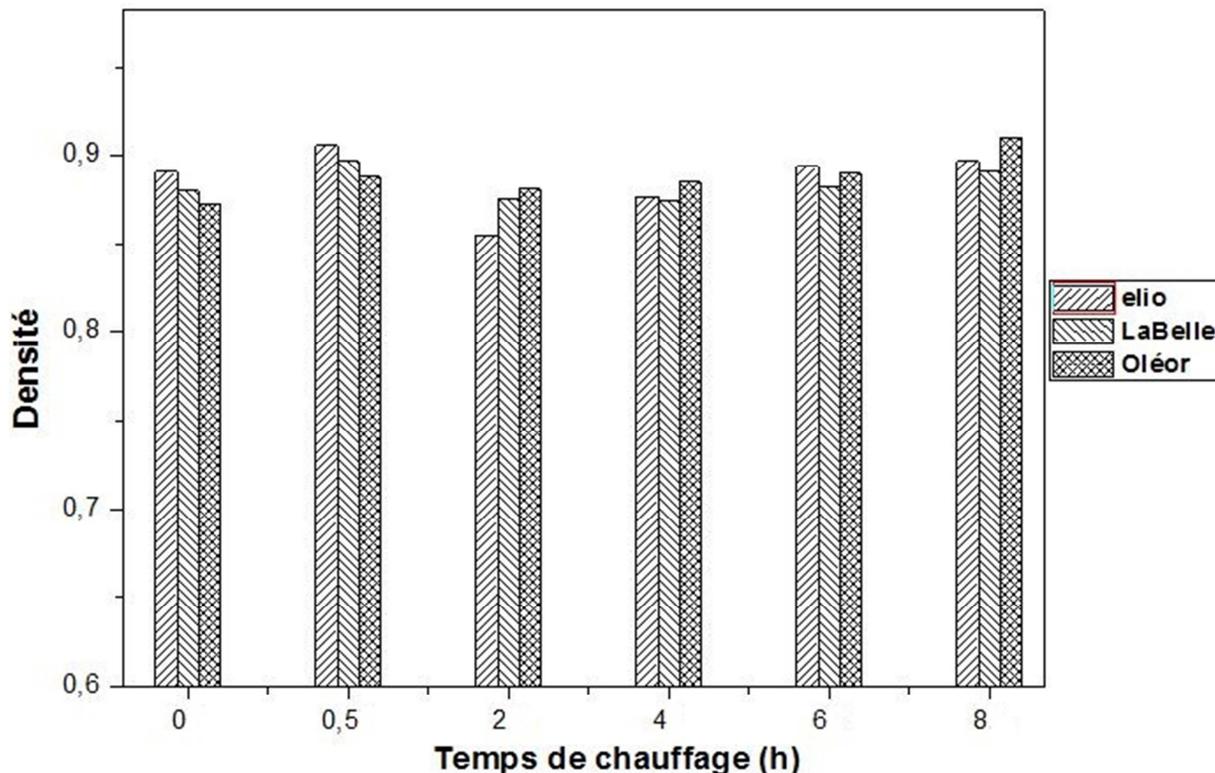


Figure 20 : Evolution de la densité en fonction du temps de chauffage.

D'après les résultats illustrés par la figure 22, on remarque d'abord une augmentation de la densité au premier chauffage pour toutes les huiles en les comparant aux valeurs des huiles à l'état frais. Cette augmentation peut être due à la formation de composés de haut poids moléculaire lors du processus thermo-oxydatif. Cette première phase est suivie d'une légère diminution après deux heures de chauffage. Selon *EL SHAMI et al.* (1992), la diminution de la densité serait due à la formation et accumulation des composés primaires d'oxydation de chaînes plus ou moins courtes.

Après quatre heures de chauffage, une autre augmentation est enregistrée, cette élévation peut être expliquée par le déroulement des réactions d'oxydation, 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). Ce phénomène est favorisé dans les bains profonds et à des températures élevées au cours des fritures répétées (*KALOGIANNI et al.*, 2011).

Globalement, on remarque aussi que la densité des huiles chauffées est supérieure à celle des huiles fraîches.

KEBAILI et NEDIL(2015) ont notées une valeur supérieure de 0,929 après 3 heures de friture contre 0,891 après 8 heures de traitement thermique sur la même marque d'huile « LaBelle ».

BOUAOUD et DAHMOUN(2015) ont enregistrées après 2heures 40 minutes de friture une valeur supérieure de 0,903 a celle notée par nos après 8 heures de traitement thermique qui est de 0,897 ; tandis que *HIDEUR et CHIBANE(2015)* ; *HAMOUCHE et SANAT(2015)* ont enregistrées des valeurs inferieures respectivement de 0,858 ; 0,877 a celle de la notre sur la même l'huile « elio ».

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir les marques d'huile et le temps de chauffage(*Annexe 18*). Il ressort de ce traitement que le facteur « marque » n'a aucun effet significatif ($p=0,53993$) sur les trois huiles étudiées et donc sur la densité. Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0,00044$) sur la densité des marques des huiles de table utilisées dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 3 groupes homogènes (*A, B et C*).

I.2.2. Humidité

Selon les normes fixées par le *Codex Alimentarius (1992)*, les huiles raffinées fraîches ne doivent pas contenir de trace d'eau. 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 sont groupés dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII: Résultats de la mesure de l'humidité (%).

| Huile | Humidité(%) | | |
|--------------------|-------------|-------------|-----------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0 h | 0,057 | 0,050 | 0,040 |
| 0,5h | 0,030 | 0,006 | 0,030 |
| 2h | 0,004 | 0,040 | 0,024 |
| 4h | 0,004 | 0,018 | 0,012 |
| 6h | 0,030 | 0,010 | 0,032 |
| 8h | 0,037 | 0,010 | 0,035 |

Ces valeurs sont une moyenne d'une seule répétition.

Les huiles raffinées fraîches « elio », « LaBelle » et « Oléor » utilisées dans notre étude expérimentale sont caractérisées respectivement par une humidité de 0,057 ; 0,05 et 0,04%. L'huile « elio » analysée dans notre étude a une humidité supérieure à celle utilisée par *HAMOUCHE et SANAT (2015)* pour laquelle la valeur de 0,020% a été notée ; de même pour l'huile « La Belle » analysées par *KEBAILI et NEDIL (2015)* avec un taux de 0,0233%.

Nos résultats sont aussi supérieures à celle noté par *DAHMOUNE et BOUAOUD (2015)*, (0,036%) ayant travaillé sur l'huile « elio » mais sans couvercle.

HIDEUR et CHIBANE(2015) ayant travaillé sur la même huile « elio » ont enregistré une humidité de 0,02%.

Les résultats obtenus dans notre étude sont illustrés dans la figure 23.

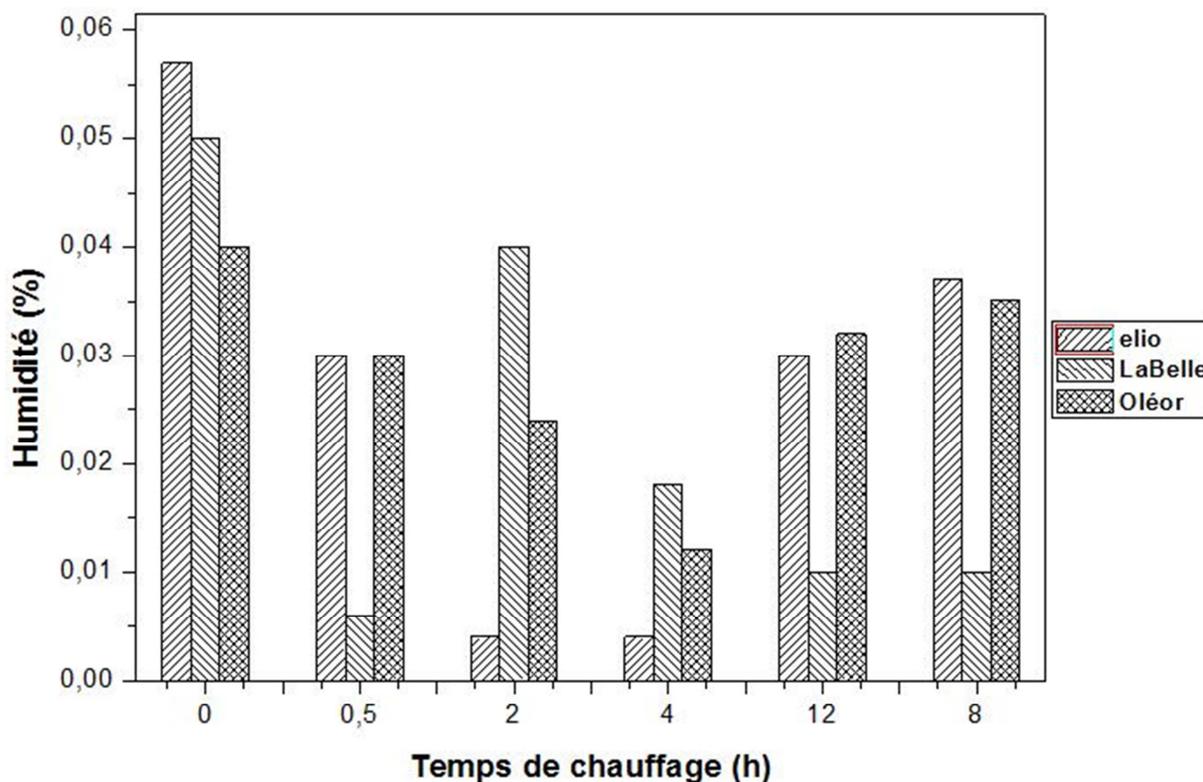


Figure 21 : Evolution de l'humidité en fonction du temps de chauffage.

Comme pour la densité, l'humidité des huiles a diminué durant leur traitement thermique en absence d'aliment. L'humidité initiale des huiles atteint une valeur maximale après 8 heures de traitement thermique ; les valeurs notées sont respectivement de 0,037 ; 0,010 et 0,035 pour les huiles «elio», «LaBelle» et «Oléor». L'humidification des huiles chauffées, constatée durant notre étude, serait due à la formation d'eau et des matières volatiles au cours des réactions terminales d'oxydation. En effet, l'eau et le CO₂ constituent les produits finaux de la décomposition des produits primaires d'oxydation (hydroperoxydes) des AGI.

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 enregistré une valeur de 0,1430 % après 2heures 40 minutes de friture sur l'huile « LaBelle ».

I.2.3.Viscosité

La viscosité d'une huile est sa résistance à l'écoulement. La mesure de la viscosité pourrait être un bon test pour apprécier l'état d'altération des corps gras au cours de son

traitement. 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).

Les résultats obtenus dans notre étude sont groupés dans le tableau XIX.

Tableau XIX : Résultats de la mesure de la viscosité (c.P0).

| Huile | Viscosité (c.P0) | | |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 34,599 ⁿ ±0,173 | 39,694 ^{kl} ±0,085 | 38,545 ^m ±0,077 |
| 0,5h | 41 ⁿ ±0,07 | 40,053 ^{jk} ±0,138 | 39,36 ^{lm} ±0,115 |
| 2h | 41,965 ^g ±0,006 | 40,503 ⁱ ±0,054 | 40,334 ^{ij} ±0,063 |
| 4h | 44,19 ^f ±0,445 | 44,356 ^t ±0,027 | 45,14 ^e ±0,146 |
| 6h | 45,06 ^c ±0,007 | 46,78 ^d ±0,24 | 48,499 ^c ±0,062 |
| 8h | 54,515 ^a ±0 | 54,314 ^a ±0 | 53,94 ^b ±0 |

Ces valeurs sont une moyenne de deux répétitions.

Les valeurs enregistrées dans notre étude sur ces trois huiles à l'état frais sont respectivement de 34,599 ; 39,694 et 38,545 c.P0 pour « elio », « LaBelle » et « Oléor ».

La viscosité de l'huile « LaBelle » est inférieure à l'huile de la même marque analysée par *KEBAILI et NEDIL (2015)* pour laquelle la valeur de 46,206 c.P0 a été notée.

La viscosité de l'huile « elio » analysé par *DAHMOUNE et BOUAOUD (2015)* est de 33,72 c.P0, ce résultat est inférieur a celle trouvé par nous pour la même marque d'huile.

Mais proche à celle obtenue par *HAMOUCHE et SANAT(2015)* ; *HIDEUR et CHIBANE(2015)* ayant analysées l'huile « elio » pour lesquelles les valeurs enregistrées sont respectivement de 38,041; 36,679 c.P0.

L'évolution de ce paramètre physique au cours du traitement thermique est illustrée par la figure 24.

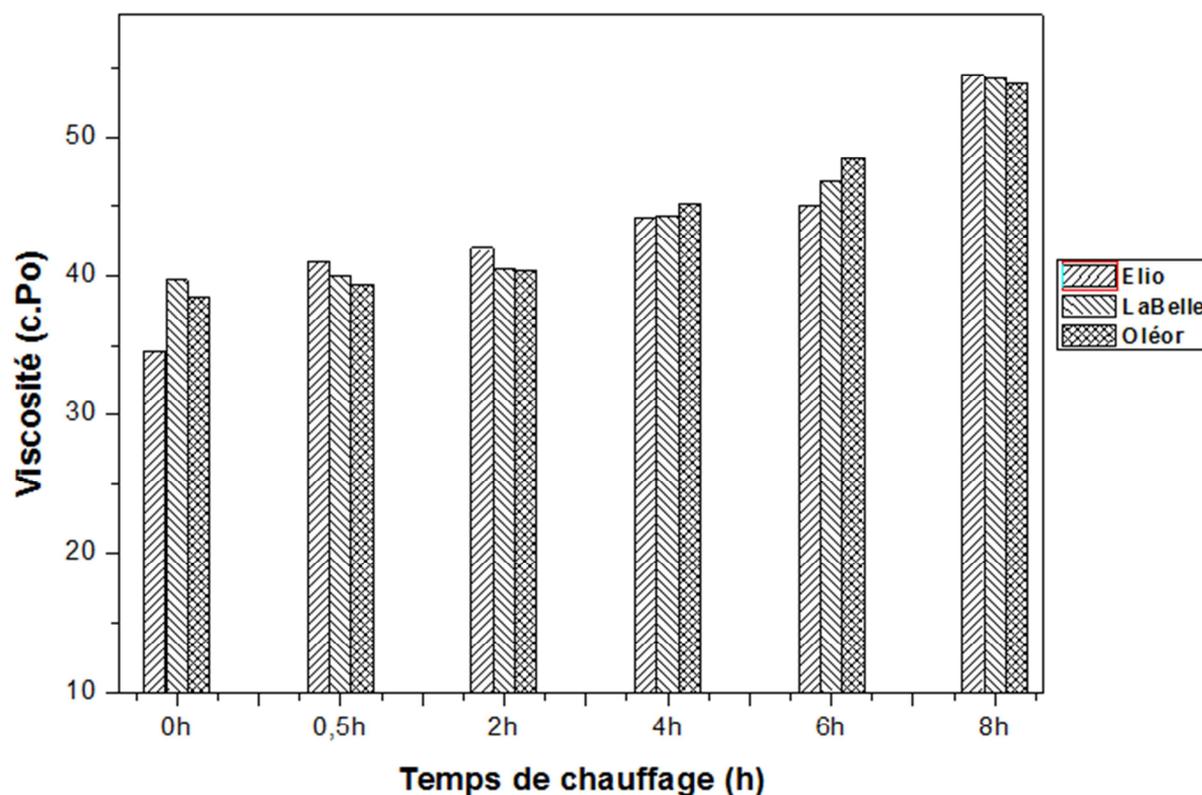


Figure 22: Evolution de la viscosité en fonction du temps de chauffage.

Il ressort de notre étude que le traitement thermique en absence d'aliment a induit une augmentation de la viscosité de toutes les huiles analysées. Les pourcentages d'augmentation se présentent comme suit : 57,562 ; 36,831 et 39,940% respectivement pour les huiles « elio », « LaBelle » et « Oléor ». L'augmentation de la viscosité pourrait être due à la polymérisation des triacylgcérols et à la formation de composés de haut poids moléculaire.

Nos résultats sont inférieurs à ceux obtenus par *GUETTAR et HAMOUNI (2015)*, qui ont noté une augmentation de la viscosité puis une légère diminution; 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. Cette différence peut-être due, à l'incorporation régulière de l'huile fraîche très fluide.

BOUAOUD et DAHMOUNE (2015) ont notées une valeur de 42.803 après 3 heures de friture.

KEBAILI et NEDIL (2015) ont remarqué une augmentation de la viscosité de l'huile « LaBelle » lors de son utilisation en fritures répétées ; ils ont noté des valeurs de 46,412 ;

60,738 et 62,459 c.P0 respectivement après 8 minutes, 2 heures et 2 heures 30 minutes de friture.

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*).

La formation de polymères peut provoquer l'augmentation de la viscosité et la solidification de l'huile chauffée de façon prolongée (*NOLEN, 1973*). La viscosité (ou frottement interne) des AG et leurs esters est relativement élevée en raison de l'attraction entre les longues chaînes hydrocarbonées. La viscosité augmente, donc, avec la longueur de la chaîne et diminue légèrement avec l'insaturation.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir les marques d'huile et le temps de chauffage (*Annexe 20*). Il ressort de ce traitement que le facteur « marque » a un effet très hautement significatif ($p=0$) sur les trois huiles étudiées et donc sur la viscosité. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 3 groupes homogènes (*A, B, C*). Le temps de chauffage agit d'une façon très hautement significative ($p=0$) sur la viscosité des marques des huiles de table utilisées dans notre étude. Cela est vérifié par le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles chauffées dans 6 groupes homogènes (*A, B, C, D, E, f*). L'interaction entre les deux facteurs étudiés montre un effet très hautement significatif ($p=0$) sur la viscosité des trois huiles étudiées, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 6 groupes homogènes (*A, B, C, D, E, f*).

I.2.4. Composés polaires totaux

Ils sont représentés principalement par les monomères de triacylglycérols oxydés (TGMox) et des polymères de triacylglycérols (TGPOx). Ces produits, souvent toxiques, affectent l'état nutritionnel du consommateur (*GUILLÈNE et URIARTE, 2011*).

La détérioration d'une huile de friture se traduit généralement par une augmentation de sa polarité ; la teneur en composés polaires est un indicateur de la qualité des huiles de friture (*JUÁREZ, 2011*). Parmi les composés polaires, on peut distinguer deux groupes : les

composés initialement présents dans la MG avant usage et les produits d'altération thermo-oxydative.

D'après *GUILLÈNE et URIARTE (2011)*, les huiles de friture sont considérées comme dangereuses une fois que le pourcentage de composés polaires atteint 25% en poids. Pour certaines réglementations européennes, une huile de friture dépassant 25% de CPT doit être renouvelée.

Selon *SANTOS (2017)*, les fractions principales des CPT sont les triglycérides oxydés (TGO) ; ces derniers sont les principaux produits de dégradation, suivis par les dimères et polymères de triglycérides (DPTG) ; ils suivent la même tendance que celle des TPG : quantités plus élevées en friture et faible dans l'huile fraîche.

C'est ainsi que le pourcentage de CPT est considéré comme étant indicateur de la dégradation des triglycérides ; il est utilisé dans plusieurs pays pour évaluer et contrôler la qualité des huiles de friture ; le maximum tolérée est d'environ 25% (*ANONYME, 1995*) et seulement 12% de DPTG (*BRIUHL, 2014*).

Par ailleurs, la majorité des produits de décomposition des AG de l'huile sont des composés polaires non volatils et des dimères et polymères de TAG. Les dimères et les polymères sont formés par la combinaison des liaisons C-C, C-O-C et C-O-O-C et leur formation augmente la viscosité de l'huile (*CHOE et MIN, 2007*).

Les valeurs des composés polaires obtenues dans notre étude sont intégrées dans le tableau XX.

Tableau XX: Résultats de la Formation de composés polaires au cours de chauffage(%).

| Huile | Composés polaires(%) | | |
|--------------------|----------------------|-------------|-----------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 14,5 | 10,5 | 11 |
| 0,5h | 14,5 | 10,5 | 11 |
| 2h | 16,5 | 13 | 12,5 |
| 4h | 19 | 16 | 17 |
| 6h | 25 | 21 | 20,5 |
| 8h | 32 | 31 | 31 |

Ces valeurs représentent une seule répétition.

Le taux des composés polaires des huiles à l'état fraîche est de 14,5 ; 10,5 et 11 % respectivement pour «elio », «LaBelle» et « Oléor ». Ces valeurs sont supérieures à celle trouvée par *LOUNI (2016)* sur l'huile « elio » qui a enregistré un taux de 7,5%.

En effet, *TRACHE (2017)* n'a enregistré que des valeurs de 1,5% ; 0,3% et 1,5% respectivement pour les huiles « elio », « LaBelle » et « Oléor » achetées dans la wilaya de Bouira.

De l'autre côté, *BRAHIMI(2017)* ayant analysé l'huile « Oléor » a enregistré une valeur de 12% a l'état frais.

FARHOOSH et TAVASSOLI-KAFRANI(2010) ont rapporté qu'une huile de bonne qualité a un taux en CP compris entre 0,4% et 6,4%; d'après les résultats obtenus, les taux des composés polaires des huiles fraîches utilisées dépassent largement cette norme.

Ainsi, l'altération de ces huiles pourrait être due aux conditions de leur stockage chez le « grossiste » où ce prélèvement a été effectué. Le niveau de qualité bas de ces huiles pourrait, également, être justifié par la détermination de leurs acidités ; les taux enregistrés sont très élevés, dépassant la limite maximale autorisée (0,2%).

Selon *FARHOOSH et TAVASSOLI-KAFRANI (2010)*, les différents degrés d'altération des bains de friture des différentes huiles concernées sont dus à des teneurs différentes de composés néoformés au cours des réactions de thermo-oxydation, polymérisation et hydrolyse. La figure 25 présente l'évolution des taux de composés polaires en fonction du temps de chauffage.

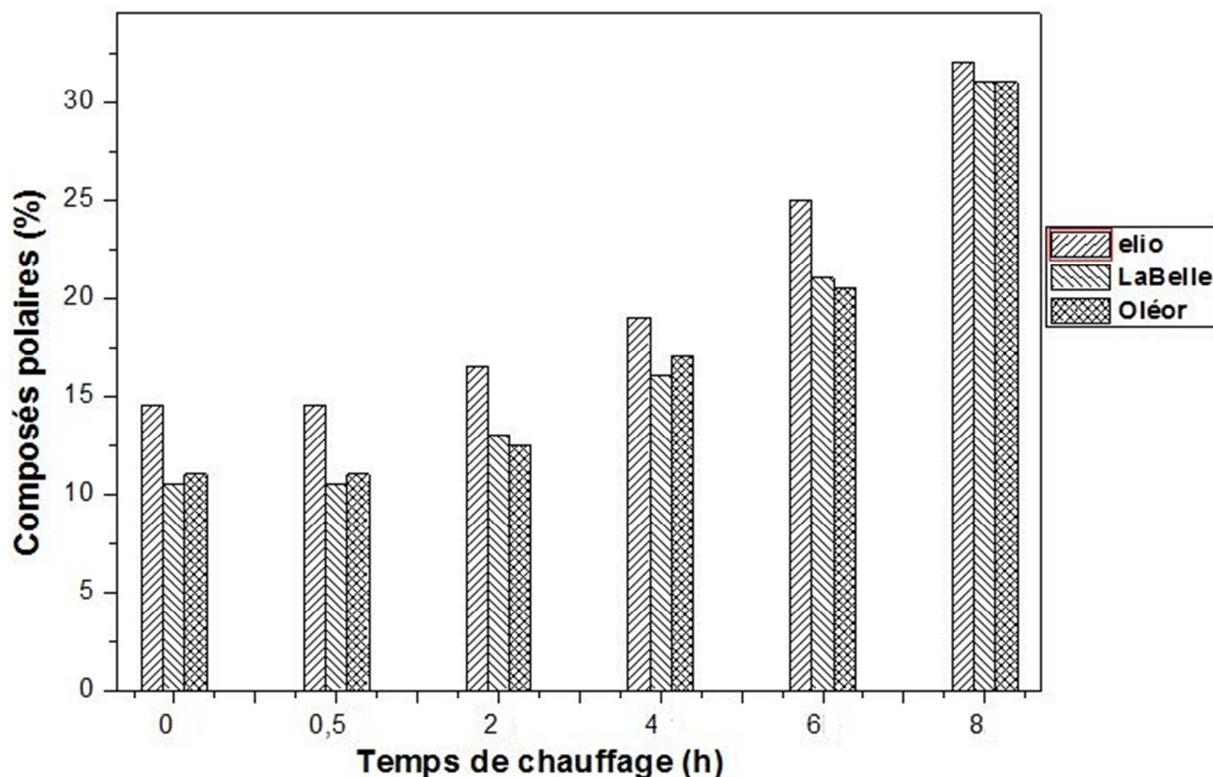


Figure 23 : Evolution des taux de composés polaires en fonction du temps de chauffage.

Selon *MASSON et al. (1999)*, dans la législation européenne, le pourcentage maximal autorisé en composés polaires varie de 25% à 27% et c'est au-delà que l'huile est considérée impropre à la consommation, voire toxique.

Le traitement thermique appliqué à « nos » huiles a accentué l'accumulation des composés polaires. L'évolution croissante des CPT au cours de traitement thermique est très significative dans le cas de l'huile « LaBelle » notamment ; ces composés passent de 10,5% à un taux de 31% après 8 heures de chauffage ; même constat a été fait pour l'huile « elio » et « Oléor », ces taux sont passés respectivement de 14,5% et 11% à 32% et 31% après 8 heures de chauffage ; ces valeurs sont nettement supérieures à la norme établie ($\leq 25\%$).

En tenant compte des résultats obtenus dans notre étude, on suggère aux vendeurs de gros et détail de ces huiles de respecter les conditions d'entreposage de ces huiles riches en acides gras polyinsaturés, fortement sensibles aux réactions d'altération. Le respect de ces recommandations permet de limiter leur altération lorsqu'elles sont utilisées en fritures. En effet, *TRACHE (2017)* n'a obtenu qu'un taux de composés polaires de 12,3%; 10,1% et 11,3% après vingt essais de friture (3heures de friture).

De plus, le taux des composés polaires de nos huiles est supérieure à celle obtenue par *BRAHIMI(2017)* ayant analysé la marque d'huile « Oléor » pour la quelle la valeur enregistrée est de 22,5% après 8 heures de traitement thermique.

CUVELIER et al., (2012) ont rapporté que la composition chimique des huiles de friture est fortement affectée par la thermo-oxydation, ce qui se manifeste par l'apparition de composés néoformés responsables de la dégradation des caractéristiques organoleptiques.

Par ailleurs, il a été rapporté qu'une huile à 25% en poids de CPT renferme le maximum d'aldéhydes. Ces derniers incluent un génotoxique et un cytotoxique, le 4-hydroxy-(E)-2-alcènes, considéré comme une préoccupation inquiétante (*GUILLÈNE et URIARTE, 2012*).

I.2.5. Composés phénoliques

Si les composés phénoliques constituent actuellement l'objectif central de nombreuses études, c'est surtout grâce à leur potentiel en matière de préservation de la santé humaine (*VIERHUIS, 2001 ; GARCIA, 2010*).

Les polyphénols contenus dans les corps gras jouent un rôle antioxydant ; ils préviennent leur détérioration oxydative, ce qui permet de maintenir leur qualité organoleptique (*RICHARD ,1992*) et augmentent sa résistance à l'auto-oxydation durant son stockage (*GUTIERREZ-ROSALES et al., 2003*).

En effet, leur activité anti-oxydante a deux effets majeurs, ils protègent l'huile de l'oxydation (augmentant ainsi sa durée de vie) et augmentent, aussi, le pool antioxydant de l'organisme prévenant par conséquent la survenue des maladies dégénératives en « se sacrifiant » pour préserver les acides gras insaturés essentiels. Parmi ces molécules anti-oxydantes, on cite les phénols, possédant la capacité de piéger les radicaux OH potentiellement néfastes (*GUTIERREZ et al, 2001*).

Dans notre étude, avant de déterminer la teneur en phénols dans les huiles à l'état frais et pendant leur chauffage, on a tracé la courbe d'étalonnage en utilisant l'acide gallique comme composé de référence comme indiqué dans l'annexe 22.

Les valeurs des composés phénoliques obtenues dans notre étude sont intégrées dans le tableau XXI.

Tableau XXI : Résultats de la teneur en composés phénoliques (ppm).

| Huile | Composés phénoliques (ppm) | | |
|--------------------|----------------------------|-------------|-----------|
| | « elio » | « LaBelle » | « Oléor » |
| Temps de chauffage | | | |
| 0h | 25 | 24,5 | 27 |
| 0,5h | 17,5 | 15 | 17,5 |
| 2h | 16,5 | 12,5 | 16,5 |
| 4h | 14,5 | 10 | 16 |
| 6h | 9,5 | 9 | 10,5 |
| 8h | 3,5 | 4,5 | 5,5 |
| % de diminution | 86 | 81.632 | 79.629 |

Ces valeurs sont une moyenne d'une seule répétition.

D'après ces résultats, on remarque une variation de composés phénoliques des différentes huiles raffinées fraîches ; les teneurs enregistrées sont de 25 ; 24,5 et 27 ppm respectivement pour «elio », « LaBelle » et « Oléor ». Ainsi, l'huile la plus riche est l'huile « Oléor », tandis que la plus pauvre est l'huile « La Belle». Ces valeurs sont nettement inférieures à celles des huiles d'olives vierges, pour lesquelles une teneur est comprise entre 20 à 500 ppm (*PERRIN, 1992*). Néanmoins, les huiles analysées dans notre étude sont plus riches en ces molécules anti-oxydantes que les huiles «elio», « LaBelle » et « Oléor » analysées par *TRACHE(2017)*.

Ces résultat justifiées les meilleures valeurs des indices physico-chimiques enregistrés lors des essais de chauffage menées avec ces huiles (LaBelle et Oléor) 100% soja, (elio) (80% soja +20% tournesol).

Les valeurs obtenues dans notre étude sont supérieures à celles obtenues par *LOUNI* (2016) ayant travaillé sur la même marque d'huile « elio » pour laquelle la valeur notée est de 0,062 ppm.

Nos résultats sont également supérieures à ceux obtenus par *TRACHE* (2017) ayant étudié la stabilité des huiles raffinées au cours des fritures répétées. Les valeurs enregistrées sont 0,367 ; 0,272 et 0,307 ppm dans l'huile fraîche respectivement pour l'huile « elio », « LaBelle » et « Oléor ».

Les écarts enregistrés entre les différentes études peuvent être expliqués par la différence dans les conditions opératoires, le type d'appareil utilisé, type raffinage, la variété et l'origine des grains oléagineux. La figure 26 illustre l'évolution de cet indice durant le traitement thermique.

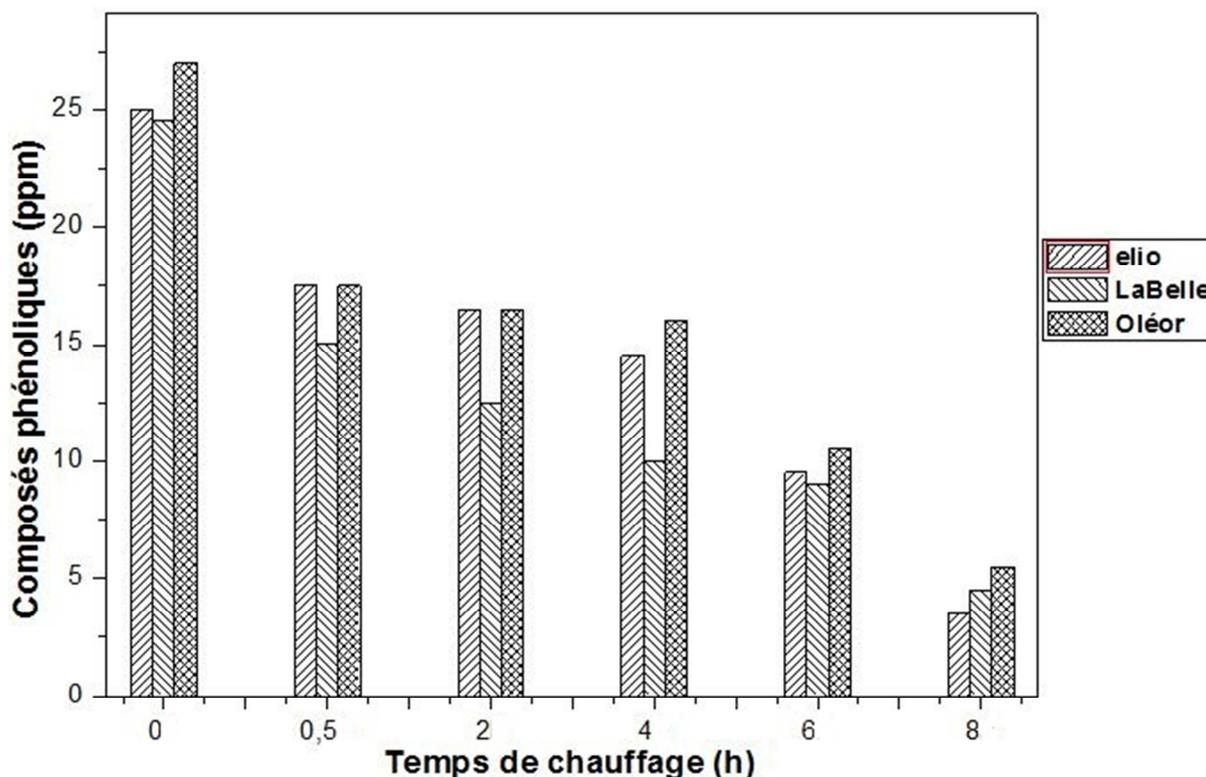


Figure 24 : Evolution de la concentration en composés phénoliques en fonction du temps de chauffage.

Selon cette figure, la teneur en composés phénoliques est inversement proportionnelle à la durée du traitement thermique. Elle diminue rapidement avec le déroulement de ce processus thermique en chutant des valeurs de 25 ; 24,5 et 27 ppm dans les huiles fraîches pour atteindre des minimums de 3,5 ; 4,5 et 5,5 ppm après 8 heures de chauffage respectivement pour les huiles « elio », « LaBelle » et « Oléor ».

Cependant, ce traitement thermique en absence d'aliment est moins destructeur pour l'huile que lorsque cette huile est utilisée en friture (présence d'aliment). En effet, *LOUNI (2016)* n'a obtenu qu'une teneur de 0,06 ppm après 3 heures de friture menée avec l'huile (elio).

La diminution du nombre de molécules de polyphénols est liée à leur utilisation dans le processus de lutte contre les radicaux libres, catalyseurs des réactions d'oxydation des acides gras polyinsaturés des huiles chauffées. Ces molécules inhibent la réaction d'initiation en réagissant avec un radical ou inhibe la propagation (2^{ème} étape du mécanisme d'oxydation) et la réaction de β -scission en réagissant avec un des radicaux peroxydes ou alkoxydes (*GUTTERIDGE, 1994 ; McCLMENTSCL et DECKER, 2007*).

Les taux de diminution sont respectivement de 86 ; 81,6 et 79,6% pour l'huile « elio », « LaBelle » et « Oléor ».

Cependant, les pourcentages de diminution diffèrent pour chaque type d'huile. Cette diminution est due à la dégradation thermique. Des recherches ont montré que les composés phénoliques sont facilement dégradés en présence de la lumière et des températures élevées (*MARTY et BERSET, 1988 ; MINGEZ-MOSQUERA et JEREN- GALAN, 1995*).

Conclusion

Conclusion générale :

L'objectif de cette étude a consisté à évaluer l'effet du temps de chauffage sur la qualité des huiles végétales raffinées commercialisées dans notre pays sous les appellations : « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Ces huiles sont utilisées par les ménages et dans l'industrie alimentaire dans la préparation des aliments, notamment des frites. Ces huiles sont particulièrement riches en acides gras polyinsaturés, très sensibles aux températures élevées.

Dans la présente, ces huiles ont été chauffées à la température de 180°C (température de friture) en l'absence d'aliment dans une friteuse électrique fermée. La durée de chauffage est de 8 heures ; après un intervalle de temps régulier de 30 minutes, un échantillon d'huile a été prélevé ; ainsi, le nombre d'échantillons est de 16 pour chaque marque.

L'évolution comparative de la thermo-oxydation de ces huiles a été suivie grâce à la mesure d'un certain nombre d'indices physico-chimiques : l'indice de peroxyde, l'indice d'acidité, l'indice d'iode, indice de saponification, la teneur en composés phénoliques, la densité, viscosité, humidité et enfin les composés polaires.

Pour toutes les huiles utilisées, l'indice de peroxyde renseignant sur la formation et l'accumulation des produits primaires d'oxydation a augmenté au début du chauffage, puis diminue après 6 heures de traitement thermique, confirmant ainsi l'instabilité des hydro peroxydes aux températures élevées et leur transformation en produits secondaires. L'indice de saponification a diminué continuellement pour toutes les huiles. Ces deux réactions (peroxydation et polymérisation) se déroulent au niveau des insaturations des chaînes hydrocarbonées de l'acide linoléique, principal acide gras de ces huiles. Ceci s'est traduit par une diminution de l'indice d'iode indiquant une diminution du nombre de doubles liaisons de ces huiles.

Par ailleurs, le contenu de ces huiles en composés phénoliques jouant un rôle dans la préservation de ces acides gras polyinsaturés contre les altérations a diminué sensiblement durant le temps de chauffage. L'épuisement en ces molécules protectrices a accentué l'altération de ces huiles à la fin du traitement thermique appliqué.

En effet, le taux de composés polaires a augmenté pour atteindre 31% après 8 heures de chauffage ; cette valeur est très supérieure à la limite tolérée, fixée à 25%. Néanmoins, ce niveau d'altération avancé de ces huiles pourrait être expliqué par la qualité des huiles utilisées. Il s'avère que les huiles utilisées dans cette étude ont subi une altération hydrolytique lors de leur commercialisation ; l'analyse de leur acidité a donné des valeurs élevées dépassant la limite maximale requise.

Ainsi, il est indispensable de sensibiliser les commerçants (de gros et de détail) pour une meilleure manutention de ces huiles afin de limiter au maximum la vitesse de détérioration de ces huiles polyinsaturées et par conséquent augmenter leur durée de validité lors de leur utilisation en cuisson.

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 tocophérols alpha et bêta, principaux composés mineurs antioxydants afin de déterminer la durée de validité des huiles raffinées largement utilisées par les ménages Algériennes dans la préparation des frites.

*Références
bibliographiques*

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_n113595de 1509.pdf.
- **ANONYME 5, (2010).** Guide de contrôle des huiles de friture. www. Mincommerce. gov. Dz.
- **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 antioxidantactivity.*Analyst.* **PP:127**, (1), 183-198
- **AUBERT J.M. et HUARD M. (2003).** Qualité des huiles et acides gras de palme et des mélanges d'huile acide caractérisation chimique et biochimique 5^{ème} journée de la recherche avicole, Tours.

B

- **BEN TEKAYA.I et HASSOUNA M. (2007).** Effets des chlorophylles, du beta carotène, de l'alpha tocophérol, du tyrosol et de leurs interactions sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive tunisienne ; OCL Vol 14 N° 1.
- **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-Produits.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.
- **CHEN W.A., CHIU C.P., CHEUNG W.C., HSU C. K., et KUO M.I. (2013).** Total Polar Compounds and Acid Values of Repeatedly Used Frying Oils Measured by Standard and Rapid Methods. Journal of Food and Drug Analysis, Vol. 21(1), pp: 58-65 .
- **CHOE E. et MIN D.B. (2007).** Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. Journal of Food Science. R1Vol. 72(5), pp: 77-85.
- **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 comité du codex sur les graisses et les huiles, Seizième session, Londres (Royaume-Uni), 8-12 mars 1999

- **CONSTANTIN B. (2000).** Les lipides. Ecole polytechnique fédérale, Leusane. pp : 138 – 144.
- **COSSUT J. (2002)** Les corps gras : Entre tradition et modernité. projet réalisé dans le cadre de du DESS en QUALIMAPA. Université des sciences et technologie de Lille – Institut agroalimentaire de Lille
- **CRAPISTE GH., BREVEDAN MIV., and CARELLI AA., (1999).** Oxidation of Sunflower Oil During Storage. *JAACS*, 76, 1437-1443
- **CUVELIER M.E. et MAILLARD M.N. (2012).** Stabilités des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *OCL.VOL.19 N°2*, pp : 125-132.

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.
- **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 (*Trachurus trachurus*): 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, 4^{ème} 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. 2^{ème} 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. 6^{ème} 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.
- **GUILLEN 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.

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

- **KAHOULI 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.
- **KPROVIESSI 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 Tizi-Ouzou, 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 El-Harrach).

- **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.

N

- **NIEUWENHUIS R. et NIEUWELINK J. (2005).** Fondation Agro misa : La culture du soja et d'autres légumineuses. Pays-Bas : Wageningen, pp : 9 – 19.
- **NJOUENKEU R. et NAGRASSOUM M. (2002).** Etude comparative de la valeur en friture de quelques huiles végétales (comparative study of frying behaviour of some vegetable oils). *Jurnal of Food engineering*, (121), pp : 211 – 125.
- **NOLEN GA., ALEXANDER JC., and ARTMAN NR., (1973).** Long term rat feeding study with used frying fats. *J. Nutr.* 93: 337-348.

O

- **O'BRIEN R.D. (2009).** Fat and oils: formulating and processing for applications. 3^{ème} 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).** Evolution des corps gras au cours de leur utilisation alimentaire. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris pp :1015 – 1031.
- **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
- **PLATON, J.F.** Raffinage de l'huile de soja, ASA, USB *SAETTEL*, 2002).
- **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.
- **POUZET A.(1992).** Soja. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
- **POUZET A.(1992).** Soja. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
- **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 (*Helianthus annuus 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.

S

- **SAETTEL L. (2002).** Huile de soja. In : WWW.prolea.com.
- **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.
- **VIERLING E.(2003)**. Aliments et boissons : Filière et produits. 2eme édition : Doin éditeur. PP : 187-208.
- **VINAIXA M., VERGARA A., DURAN C., LLOBET C., BADIA C., BREZMES J., VILANOVA X. et CORREIG X. (2005)**. Fast detection of rancidity in potato crisps using e-noses based on mass spectrometry or gas sensors. Sensors and Actuators, (106), pp: 67 – 75.

W

- **WIBOT A. (1986)** des produits alimentaires. Edition : MAX BREZOL.
- **WOLFF J.P (1968)** Manuel d'analyse des corps gras. Paris, Azoulay. PP: 517.

Annexes

Les modes opératoires

I. La fraction saponifiable

I.1. Les analyses 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.

Annexe 02 : Détermination de l'indice de peroxyde

Matériel

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

Réactifs

- Chloroforme.
- Acide acétique.
- Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium exempte d'iode et d'iodates.
- Solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 0.01N.
- Solution d'empois d'amidon à 1%.

Mode opératoire

- Peser 2g d'huile dans un ballon ;
- Ajouter 10ml de chloroforme ; puis 15ml d'acide acétique ;
- Additionner 1ml d'iodure de potassium KI (solution aqueuse saturée préparée juste avant son emploi) ;
- Boucher aussitôt le ballon ;
- Agiter le mélange pendant 1mn, le laisser à l'abri de la lumière pendant 5mn ;
- Ajouter 75ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon à 1%, la coloration bleu noirâtre apparaît ;
- Titre l'iode libéré jusqu'à la décoloration complète avec la solution de thiosulfate de sodium à 0.01N, soit V ce volume ;
- Faire en parallèle un essai à blanc sans matière grasse ;

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

Matériel

- Erlenmeyers (ou ballons à fond plat)
- Bêchers
- 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.

Annexe 04 : Détermination de l'indice de saponification

Matériel

- Ballons
- Chauffe ballon sous réfrigérant à reflux
- Pipette
- Burette
- Balance analytique

Réactifs

- Acide chlorhydrique en solution 0,5N.
- Potasse en solution 0,5N dans l'alcool éthylique à 95%.
- Phénolphtaléine en solution à 1% dans l'alcool éthylique.

Mode opératoire

- Dans une fiole de 250ml, introduire une prise d'essai de 2g d'huile ;
- Ajouter 25ml de potasse alcoolique 0,5 N ;
- Adapter le réfrigérant ascendant ;
- Agiter pour dissoudre et porter à ébullition pendant 1h ;

- Titrer l'excès d'alcali dans la solution savonneuse chaude avec l'acide chlorhydrique 0,5N en présence de phénolphtaléine en solution à 1% dans l'alcool éthylique ;
- Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions à l'exception du corps gras.

I.2. Les analyses physiques

Annexe 05 : Détermination de la densité

Matériel

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

Mode opératoire

- Prélever à l'aide d'une pipette graduée 10ml d'huile ;
- Les verser dans un bécher de 50ml de poids connu (m) ;
- Mettre le bécher sur la balance de précision et noter le poids de l'échantillon d'huile (m_0) ;

Refaire la même expérience avec de l'eau distillée et noter le poids (m_1).

Annexe 06 : Détermination de l'humidité

Matériel

- Balance analytique avec précision de 0.0001g.
- Béchers.
- 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 bécher en verre, le refroidir dans un dessiccateur puis le peser (soit m_0 son poids) ;
- Peser 5g d'huile dans ce bécher (soit m_1 son poids) ;
- Placer le bécher contenant l'échantillon dans l'étuve pendant 1heure ;

Sortir le bécher, le refroidir dans le dessiccateur et peser une autre fois le bécher avec le résidu (soit m_2 son poids) ;

Annexes 07 : 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.

Annexe 08 : Mesure des composés polaires totaux

Matériel

- Plaque chauffante
- Bain marine
- Testo 270

Mode opératoire

- Chauffer les échantillons d'huiles à une température comprise entre 40 et 210°C ;
- Allumer l'appareil, et plonger le capteur de celui-ci dans l'huile chaude de telle façon que les trous d'aération soient complètement couverts ;
- Tenir le Testo 270 dans l'huile à un angle d'environ 45°C afin l'air puisse s'échapper ;
- La lecture de pourcentage en PCT est notée à la stabilisation de la température qui s'affiche en parallèle (environ 5 secondes).

Annexe 09 : Détermination de la teneur en composés phénoliques

Matériel

- Tubes à essai
- Pipettes et micro- pipettes
- Béchers
- Balance analytique

- Spectrophotomètre

Réactifs

- Hexane
- Solution méthanol/eau (5/95)
- Eau distillée
- folin cioalteu
- Solution de bicarbonate de sodium à 35%
- Acide gallique

Mode opératoire

Préparation de la gamme étalon de l'acide gallique

- Préparer une solution mère d'acide gallique : 1mg d'acide gallique dans 100ml de MeOH/eau (5/95) ;
- Préparer à partir de la solution mère, des solutions diluées de 5ml aux concentrations suivantes : 8mg/l ; 6mg/l ; 4mg/l ; 2mg/l ;
- Ajouter à chaque solution 0.5ml folin cioalteu. Laisser reposer 3min ;
- Ajouter 1ml de bicarbonate de sodium (35%). Agiter et Compléter avec MeOH/eau (5/95) jusqu'à 25ml ;
- Laisser 1h à l'obscurité. Ensuite mesurer l'absorbance à 725nm ;
- Réaliser en parallèle un essai à blanc.

Dosage des composés phénoliques dans l'huile

- Peser 2.5g d'huile, ajouter 5ml d'hexane et 5ml de la solution MeOH/eau (5/95) ;
- Agiter vigoureusement pendant 2min et laisser reposer 5min jusqu'à la séparation de deux phases ;
- Récupérer 0.5ml de la phase aqueuse, la diluer dans 4.5ml de MeOH/eau (5/95) ;
- Ajouter 0.5ml de réactif de folin cioalteu, 1ml de bicarbonate de sodium et compléter avec MeOH/eau (5/95) jusqu'à 25ml ;
- Laisser reposer 1h à l'abri de la lumière ;
- Mesurer l'absorbance à 725 nm.

L'analyse statistique

Annexe 10 : Analyse de la variance de l'acidité.

| | S.C.E | DDL | C.M. | TEST F | PROBA | E.T. | C.V. |
|---------------------|-------|-----|-------|--------|---------|-------|--------|
| VAR.TOTALE | 0,956 | 35 | 0,027 | | | | |
| VAR.FACTEUR 1 | 0,02 | 2 | 0,01 | 1,749 | 0,20094 | | |
| VAR.FACTEUR 2 | 0,799 | 5 | 0,16 | 28,136 | 0 | | |
| VAR.INTER F1*2 | 0,035 | 10 | 0,004 | 0,625 | 0,77508 | | |
| VAR.RESIDUELLE 1 | 0,102 | 18 | 0,006 | | | 0,075 | 12,25% |

Annexe 11 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'acidité

FACTEUR 2 : le temps

| F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|---|
| 6.0 | 8h | 0,829 | A | | | |
| 5.0 | 6h | 0,734 | | B | | |
| 4.0 | 4h | 0,64 | | | C | |
| 3.0 | 2h | 0,621 | | | C | |
| 2.0 | 0,5h | 0,49 | | | | D |
| 1.0 | 0h | 0,377 | | | | E |

Annexe 12 : Analyse de la variance de l'indice de peroxyde.

| | S.C.E | DDL | C.M. | TEST F | PROBA | E.T. | C.V. |
|---------------------|---------|-----|--------|---------|-------|-------|-------|
| VAR.TOTALE | 497,056 | 35 | 14,202 | | | | |
| VAR.FACTEUR 1 | 45,264 | 2 | 22,632 | 60,352 | 0 | | |
| VAR.FACTEUR 2 | 381,639 | 5 | 76,328 | 203,541 | 0 | | |
| VAR.INTER F1*2 | 63,403 | 10 | 6,34 | 16,907 | 0 | | |
| VAR.RESIDUELLE 1 | 6,75 | 18 | 0,375 | | | 0,612 | 7,55% |

Annexe 13 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'indice de peroxyde

FACTEUR 1 : la maque

| F1 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|
| 1.0 | elio | 9,333 | A | | |
| 3.0 | LaBelle | 8,375 | | B | |
| 2.0 | Oléor | 6,625 | | | C |

FACTEUR 2 : le temps

| F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|---|---|
| 4.0 | 4h | 11,083 | A | | | | |
| 5.0 | 6h | 10,833 | A | B | | | |
| 6.0 | 8h | 10,167 | | B | | | |
| 3.0 | 2h | 8,667 | | | C | | |
| 2.0 | 0.5h | 6 | | | | D | |
| 1.0 | 0h | 1,917 | | | | | E |

INTER F1*2 : marques-temps

| F1 F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | | | | |
|---------|--------------|----------|-------------------|---|---|---|---|---|---|
| 1.0 4.0 | elio 4h | 13,5 | A | | | | | | |
| 3.0 4.0 | LaBelle 4h | 12 | | B | | | | | |
| 3.0 5.0 | LaBelle 6h | 11,5 | | B | C | | | | |
| 3.0 6.0 | LaBelle 8h | 11 | | B | C | D | | | |
| 1.0 3.0 | elio 2h | 11 | | B | C | D | | | |
| 1.0 5.0 | elio 6h | 10,5 | | B | C | D | | | |
| 2.0 5.0 | Oléor 6h | 10,5 | | B | C | D | | | |
| 1.0 6.0 | elio 8h | 7,5 | | B | C | D | | | |
| 3.0 3.0 | LaBelle 2h | 9,75 | | | C | D | | | |
| 2.0 6.0 | Oléor 8h | 9,5 | | | C | D | | | |
| 1.0 2.0 | elio 0.5h | 9,25 | | | | D | | | |
| 2.0 4.0 | Oléor 4h | 7,75 | | | | | E | | |
| 2.0 3.0 | Oléor 2h | 5,25 | | | | | | F | |
| 3.0 2.0 | LaBelle 0.5h | 4,5 | | | | | | F | |
| 2.0 2.0 | Oléor 0.5h | 4,25 | | | | | | F | |
| 2.0 1.0 | Oléor 0h | 2,5 | | | | | | | G |
| 1.0 1.0 | elio 0h | 1,75 | | | | | | | G |
| 3.0 1.0 | LaBelle 0h | 1,5 | | | | | | | G |

Annexe 14 : Analyse de la variance de l'indice d'iode

| | S.C.E | DDL | C.M. | TEST F | PROBA | E.T. | C.V. |
|---------------------|---------|-----|--------|---------|--------|-------|-------|
| VAR.TOTALE | 357,326 | 35 | 10,209 | | | | |
| VAR.FACTEUR 1 | 11,308 | 2 | 5,654 | 16,399 | 0,0001 | | |
| VAR.FACTEUR 2 | 240,606 | 5 | 48,121 | 139,574 | 0 | | |
| VAR.INTER F1*2 | 99,207 | 10 | 9,921 | 28,775 | 0 | | |
| VAR.RESIDUELLE 1 | 6,206 | 18 | 0,345 | | | 0,587 | 0,50% |

Annexe 15 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'indice d'iode**FACTEUR 1 : la maque**

| F1 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPESHOMOGENES | |
|-----|----------|----------|------------------|---|
| 3.0 | LaBelle | 118,762 | A | |
| 2.0 | Oléor | 117,806 | | B |
| 1.0 | elio | 117,431 | | B |

FACTEUR 2 : le temps

| F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|---|---|---|
| 1.0 | 0h | 121,498 | A | | | | | |
| 2.0 | 0.5h | 120,343 | | B | | | | |
| 3.0 | 2h | 119,181 | | | C | | | |
| 4.0 | 4h | 117,286 | | | | D | | |
| 5.0 | 6h | 115,374 | | | | | E | |
| 6.0 | 8h | 114,316 | | | | | | F |

INTER F1*2 : marques-temps

| F1 F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | | | |
|---------|--------------|----------|-------------------|---|---|---|---|---|
| 1.0 1.0 | elio0h | 122,459 | A | | | | | |
| 1.0 2.0 | elio 0,5h | 122,142 | A | B | | | | |
| 3.0 1.0 | LaBelle 0h | 121,507 | A | B | | | | |
| 1.0 3.0 | elio 2h | 120,873 | A | B | | | | |
| 2.0 1.0 | Oléor 0h | 120,555 | | B | | | | |
| 3.0 2.0 | LaBelle 0.5h | 120,555 | | B | | | | |
| 3.0 3.0 | LaBelle 2h | 118,969 | | | C | | | |
| 2.0 2.0 | Oléor 0.5h | 118,335 | | | C | D | | |
| 3.0 4.0 | LaBelle 4h | 117,7 | | | C | D | E | |
| 3.0 5.0 | LaBelle 6h | 117,7 | | | C | D | E | |
| 2.0 3.0 | Oléor 2h | 117,7 | | | C | D | E | |
| 2.0 4.0 | Oléor 4h | 117,383 | | | C | D | E | |
| 2.0 5.0 | Oléor 6h | 117,066 | | | C | D | E | |
| 1.0 4.0 | elio 4h | 116,759 | | | | D | E | |
| 3.0 6.0 | LaBelle 8h | 116,114 | | | | | E | |
| 2.0 6.0 | Oléor 8h | 115,797 | | | | | E | |
| 1.0 5.0 | elio 6h | 111,355 | | | | | | F |
| 1.0 6.0 | elio 8h | 111,038 | | | | | | F |

Annexe 16 : Analyse de la variance de l'indice de saponification.

| | S.C.E | DDL | C.M. | TEST F | PROBA | E.T. | C.V. |
|---------------------|----------|-----|---------|---------|-------|-------|-------|
| VAR.TOTALE | 2860,045 | 35 | 81,716 | | | | |
| VAR.FACTEUR 1 | 651,403 | 2 | 325,701 | 229,268 | 0 | | |
| VAR.FACTEUR 2 | 1951,951 | 5 | 390,39 | 274,804 | 0 | | |
| VAR.INTER F1*2 | 231,12 | 10 | 23,112 | 16,269 | 0 | | |
| VAR.RESIDUELLE 1 | 25,571 | 18 | 1,421 | | | 1,192 | 0,67% |

Annexe 17 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de l'indice de saponification.**FACTEUR 1 : la marque**

| F1 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|
| 1.0 | elio | 184,078 | A | | |
| 2.0 | Oléor | 179,403 | | B | |
| 3.0 | LaBelle | 173,677 | | | C |

FACTEUR 2 : le temps

| F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|---|---|
| 1.0 | 0h | 190,974 | A | | | | |
| 2.0 | 0.5h | 183,728 | | B | | | |
| 3.0 | 2h | 181,858 | | | C | | |
| 4.0 | 4h | 176,248 | | | | D | |
| 5.0 | 6h | 172,742 | | | | | E |
| 6.0 | 8h | 168,768 | | | | | F |

INTER F1*2 : marques-temps

| F1 F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | | | | | |
|---------|-----------------|----------|-------------------|---|---|---|---|---|---|
| 1.0 1.0 | elio 0h | 192,143 | A | | | | | | |
| 3.0 1.0 | LaBelle 0h | 191,442 | A | | | | | | |
| 1.0 2.0 | elio 0.5h | 190,741 | A | | | | | | |
| 1.0 3.0 | elio 2h | 190,039 | A | | | | | | |
| 2.0 1.0 | Oléor 0h | 189,338 | A | | | | | | |
| 2.0 2.0 | Oléor 0.5h | 185,832 | | B | | | | | |
| 1.0 4.0 | elio 4h | 183,027 | | | C | | | | |
| 2.0 3.0 | Oléor 2h | 182,325 | | | C | | | | |
| 1.0 5.0 | elio 6h | 177,417 | | | | D | | | |
| 2.0 4.0 | Oléor 4h | 176,014 | | | | D | | | |
| 3.0 2.0 | LaBelle 0.5h | 174,612 | | | | D | E | | |
| 2.0 5.0 | Oléor 6h | 173,911 | | | | | E | F | |
| 3.0 3.0 | LaBelle 2h | 173,209 | | | | | E | F | |
| 1.0 6.0 | elio 8h | 171,105 | | | | | | F | G |

| | | | | | | | | | | | |
|---------|------------|---------|--|--|--|--|--|--|---|---|---|
| 3.0 4.0 | LaBelle 4h | 169,703 | | | | | | | G | H | |
| 2.0 6.0 | Oléor 8h | 169,002 | | | | | | | G | H | I |
| 3.0 5.0 | LaBelle 6h | 166,898 | | | | | | | | H | I |
| 3.0 6.0 | LaBelle 8h | 166,197 | | | | | | | | | I |

Annexe 18 : Analyse de la variance de la densité

| | S.C.E | DDL | C.M. | TEST F | PROBA | E.T. | C.V. |
|---------------------|-------|-----|-------|--------|---------|------|-------|
| VAR.TOTALE | 0,007 | 35 | 0 | | | | |
| VAR.FACTEUR 1 | 0 | 2 | 0 | 0,647 | 0,53993 | | |
| VAR.FACTEUR 2 | 0,004 | 5 | 0,001 | 7,978 | 0,00044 | | |
| VAR.INTER F1*2 | 0,002 | 10 | 0 | 2,143 | 0,07642 | | |
| VAR.RESIDUELLE 1 | 0,002 | 18 | 0 | | | 0,01 | 1,08% |

Annexe 19 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de la densité**FACTEUR 2** : *le temps*

| F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPES HOMOGENES | | |
|-----|----------|----------|-------------------|---|---|
| | | | | | |
| 6.0 | 8h | 0,899 | A | | |
| 2.0 | 0.5h | 0,897 | A | | |
| 5.0 | 6h | 0,889 | A | B | |
| 1.0 | 0h | 0,881 | | B | C |
| 4.0 | 4h | 0,879 | | B | C |
| 3.0 | 2h | 0,871 | | | C |

Annexe 20 : Analyse de la variance de la viscosité

| | S.C.E | DDL | C.M. | TEST F | PROBA | E.T. | C.V. |
|---------------------|----------|-----|---------|---------|-------|-------|-------|
| VAR.TOTALE | 1108,395 | 35 | 31,668 | | | | |
| VAR.FACTEUR 1 | 4,924 | 2 | 2,462 | 83,693 | 0 | | |
| VAR.FACTEUR 2 | 1057,91 | 5 | 211,582 | 7192,03 | 0 | | |
| VAR.INTER F1*2 | 45,031 | 10 | 4,503 | 153,07 | 0 | | |
| VAR.RESIDUELLE 1 | 0,53 | 18 | 0,029 | | | 0,172 | 0,39% |

Annexe 21 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5% de la viscosité**FACTEUR 1 : la marque**

| F1 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPESHOMOGENES | |
|-----|----------|----------|------------------|---|
| 2.0 | Oléor | 44,386 | A | |
| 3.0 | LaBelle | 44,283 | A | |
| 1.0 | elio | 43,555 | | B |

FACTEUR 2 : le temps

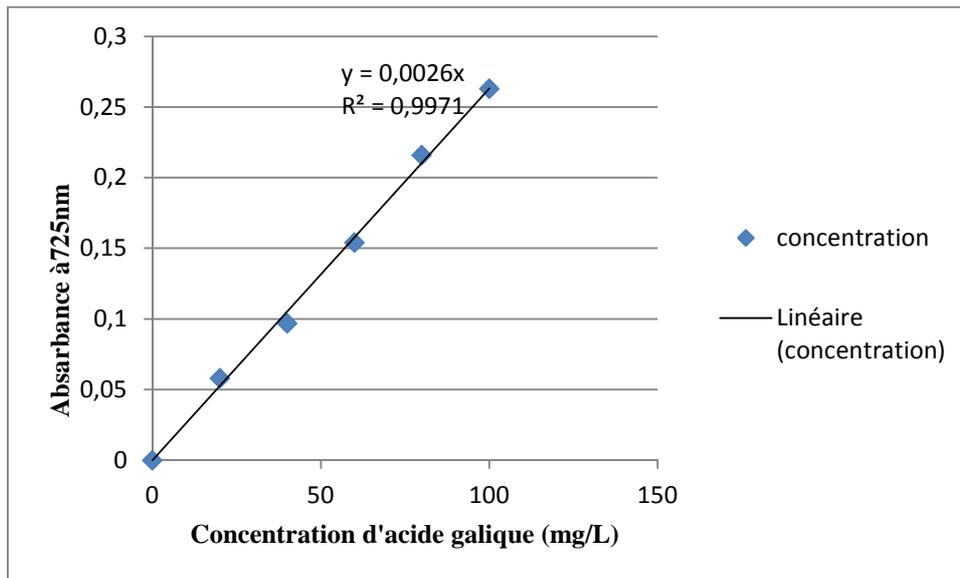
| F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPE HOMOGENES | | | | | | |
|-----|----------|----------|------------------|---|---|---|---|--|---|
| 6.0 | 8h | 54,256 | A | | | | | | |
| 5.0 | 6h | 46,786 | | B | | | | | |
| 4.0 | 4h | 44,562 | | | C | | | | |
| 3.0 | 2h | 40,934 | | | | D | | | |
| 2.0 | 0.5h | 40,137 | | | | | E | | |
| 1.0 | 0h | 37,774 | | | | | | | F |

INTER F1*2 : marques-temps

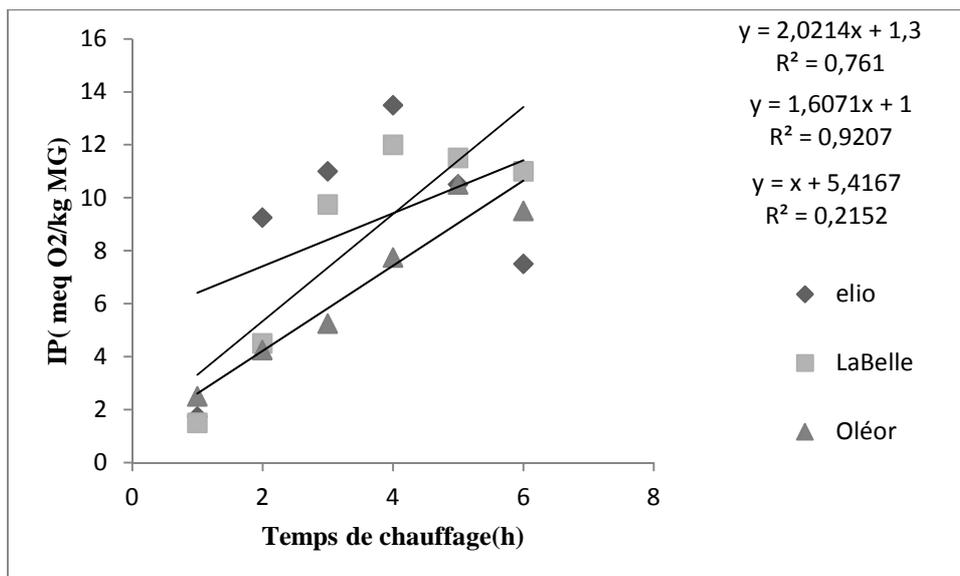
| F1 F2 | LIBELLES | MOYENNES | GROUPE HOMOGENES | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------|----------|------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|---|
| 1.0 6.0 | elio 8h | 54,515 | A | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3.0 6.0 | LaBelle 8h | 54,314 | A | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2.0 6.0 | Oléor 8h | 53,94 | | B | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2.0 5.0 | Oléor 6h | 48,499 | | | C | | | | | | | | | | | | | | |
| 3.0 5.0 | LaBelle 6h | 46,78 | | | | D | | | | | | | | | | | | | |
| 2.0 4.0 | Oléor 4h | 45,14 | | | | | E | | | | | | | | | | | | |
| 1.0 5.0 | elio 6h | 45,06 | | | | | E | | | | | | | | | | | | |
| 3.0 4.0 | LaBelle 4h | 44,356 | | | | | | F | | | | | | | | | | | |
| 1.0 4.0 | elio 4h | 44,19 | | | | | | F | | | | | | | | | | | |
| 1.0 3.0 | elio 2h | 41,965 | | | | | | | G | | | | | | | | | | |
| 1.0 2.0 | elio 0,5h | 41 | | | | | | | | H | | | | | | | | | |
| 3.0 3.0 | LaBelle 2h | 40,503 | | | | | | | | | I | | | | | | | | |
| 2.0 3.0 | Oléor 2h | 40,334 | | | | | | | | | I | J | | | | | | | |
| 3.0 2.0 | LaBelle 0,5h | 40,053 | | | | | | | | | | J | K | | | | | | |
| 3.0 1.0 | LaBelle 0h | 39,694 | | | | | | | | | | | K | L | | | | | |
| 2.0 2.0 | Oléor 0,5h | 39,36 | | | | | | | | | | | | L | M | | | | |
| 2.0 1.0 | Oléor 0h | 38,545 | | | | | | | | | | | | | M | | | | |
| 1.0 1.0 | elio 0h | 34,599 | | | | | | | | | | | | | | | | | N |

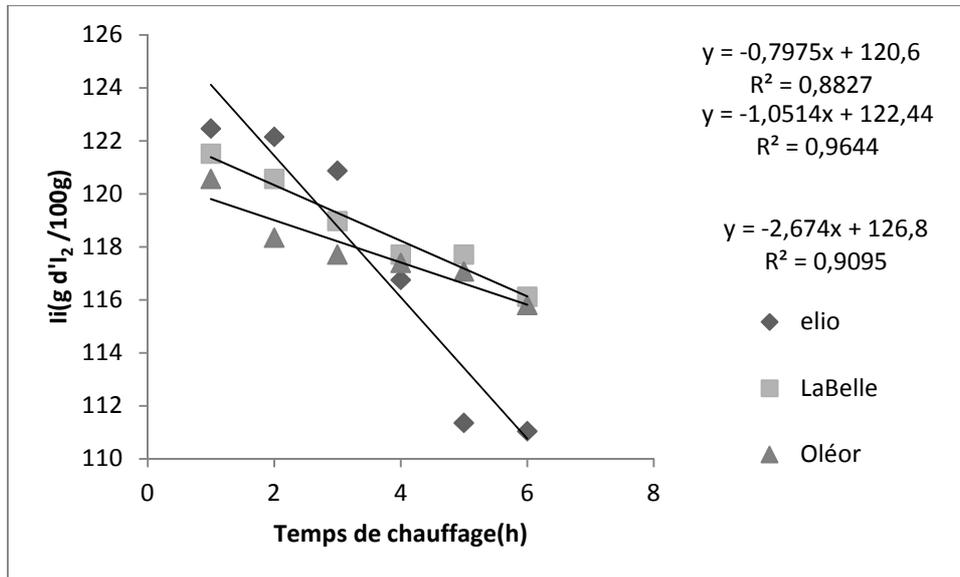
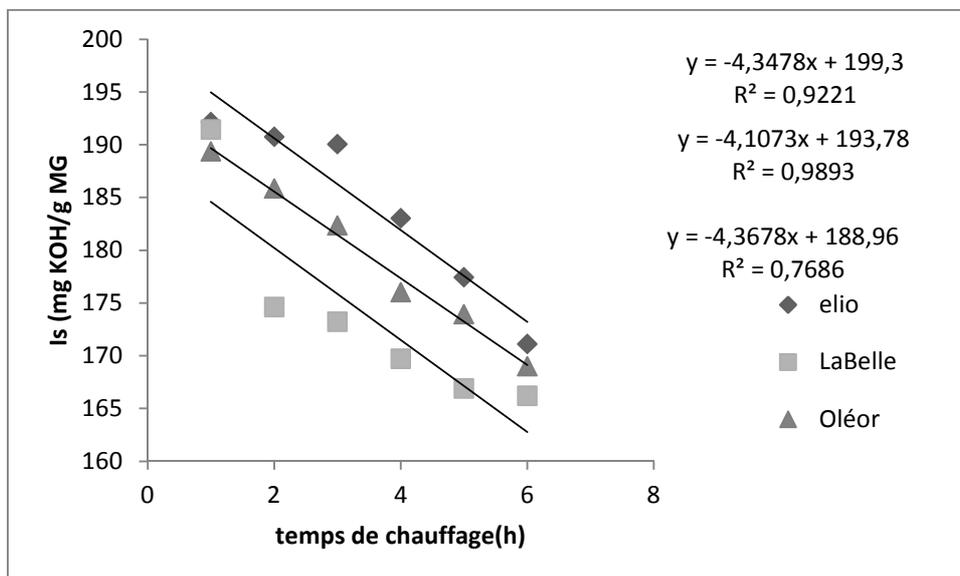
Annexe 22 : courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques.

| | | | | | | |
|----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| ppm | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| concentration | 0 | 0,058 | 0,097 | 0,154 | 0,216 | 0,263 |



Annexe 23 : Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de chauffage.



Annexe 24 : Evolution de l'indice d'iode en fonction du temps de chauffage.**Annexe 25:** Evolution de l'indice de saponification en fonction du temps de chauffage.

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 trois huiles végétales au cours de leur chauffage à une température de 180°C pendant 8 heures. Ces huiles sont disponibles sur le marché ; elles portent les noms commerciaux suivants : « elio », « LaBelle » et « Oléor ».

Les taux de composés polaires, considérés comme critère de stabilité des huiles de fritures, sont largement supérieurs à la limite fixée par les organismes internationaux et qui est de 25%. Le maximum enregistré par nos huiles sont respectivement de : 32 ; 31 et 31% pour « elio », « LaBelle » et « Oléor » après 8 heures de traitement thermique.

Il est important aussi de signaler que l'acidité de nos huiles atteint des valeurs de 0,735 ; 0,904 et 0,848 % respectivement pour « elio », « LaBelle » et « Oléor » après 8 heures, ces dernières dépassent 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, composés polaires.

Abstract

Understanding the process of deterioration of vegetable oils during heating cycles at frying temperatures (180 ° C) is a concern of many scientific researches because of the toxicities linked to the toxicity of the oxidation products of the polyunsaturated fatty acids contained in oils used in frying.

The objective of our experimental study was to evaluate the degree of resistance to the thermal and oxidative reactions of three vegetable oils during heating for 8 hours. These oils are available on the market; they bear the following trade names: "La Belle", "Oléor" and "elio".

The levels of polar compounds, considered as a criterion of stability of frying oils, are well above the limit fixed by the international organizations and that is 25%. The maximum recorded by our oils are respectively 32; 31 and 31% for "elio", "LaBelle" and "Oléor" after 8 hours of heat treatment.

It is also important to note that the acidity of our oils reaches values of 0,735; 0,904 and 0,848% respectively for elio LaBelle and Oléor after 8 hours, these exceed the Algerian standard (NA-1169-1990), which requires an acid value of less than 0.20%.

Key words: Vegetable oils; heating; deterioration ; resistance; frying temperature, polar compounds.