

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

Université « Mouloud MAMMERI » Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques
Département des Sciences Agronomiques



Mouloud MAMMERI
(1917 - 08.10.2001, Kabylie, 1951)
Ecrivain, anthropologue et ethnologue
berbère d'Algérie

Mémoire

De fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master
en sciences agronomiques

Spécialité : Transformation et Conservation des Produits Agricoles

Thème

**Contribution à l'étude de la stabilité des huiles
raffinées aux cours des fritures répétées**

Présenté par :

M^r TRACHE Mourad

Devant le jury :

Président : M^r AMIR Youcef

Professeur à l'UMMTO

Promoteur : M^r SADOUDI Rabah

Maître de conférences B à l'UMMTO

Examineurs : M^r BENGANA Mouhamed

Maître de conférences B à l'UMMTO

Examinatrice : M^{elle} KHALED KHODJA Nabila

Maître de conférences B à l'UMMTO

Promotion : 2016 – 2017

Remerciements

Je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné courage et volonté pour accomplir ce travail.

Au terme de ce travail, Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères et

Les plus profonds à :

Mon promoteur M^r SADOUDI Rabah Maître de conférences B au département sciences agronomiques à UMMTO d'avoir accepté de m'encadrer de me guider tout au long de ce travail.

Mon remerciement s'adresse également au président du jury Mr AMIR Yousef Professeur à UMMTO qui nous' a fait l'honneur de présider le jury. Et aux examinateurs M^r BENGANA Mouhamed Maître-assistant à UMMTO et M^{elle} KHALÉD KHODJA Nabila Maître de conférences B à l'UMMTO à d'avoir bien voulu juger notre travail.

Je remercie particulièrement M^r TRACHE Djalal. Maître de conférences B à polytechnique, qui ma orienté et aidé pour la réalisation de ce travail.

Je remercie M^r ASKEURE Kamel qui ma aidé pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement, les responsables du laboratoire de recherche et développement, qualité de spa CEVITAL M^r MAOUCHE AZDINE M^r HADJAL SAMIR, et M^r KHALÉF pour l'accueil, l'aide, et conseils.

Je remercie également les responsables du laboratoire du laboratoire des analyses physico-chimique de département biologie à l'UMMTO et leurs aides et leur soutien, et le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à me tenir compagnie au cours de mon travail.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A

La mémoire de mes grand-pères et mon gendre que Dieu les accueille en son vaste paradis

Ma petite fille AMINA

Ma famille

Mes amies

A tous les martyres de la liberté

A votre bénédiction la plus sainte

Je présente mon travail

TRACHE Mourad

AG : Acide gras.

AGE : Acide gras essentiel.

AGI : Acide gras insaturé.

AGL: Acide gras libre.

AGMI: Acide gras mono insaturé.

AGPI : Acide gras polyinsaturé.

AGS: Acide gras saturé.

AGT: Acides gras totaux.

Ar-O•: Radical Aroxyle.

Ar-OH: Potentiel redox des polyphénols.

BHA: Hydroxyanisole butylé.

TBHQ : Hydroquinone de butyle tertiaire.

CG: Corps gras.

COT: conseil oléicole international.

CPG: Chromatographie en phase gazeuse.

CPT: Composés Polaires Totaux.

DDL: Degré de liberté.

DPTG: Dimer et polymères de triglycérides.

E .T: Ecart type.

EAG: Equivalent d'acide gallique.

EMAG: Ester méthylique d'acide gras.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

ISO: International Standards Organization.

ITERG: Institut européenne des corps gras.

MCAG: Monomère cyclique d'acides gras .

MS: Spectrométrie de masse.

O₂^{•-} : l'anion radicalaire superoxyde .

P : Probabilité.

PVC: Polychlorure de vinyle

R[•] : Radical libre d'acide gras.

ROO[•]: Radical peroxy.

ROOH: Hydroperoxyde.

SAA: spectromètre de masse

TAG: Tri -acyl- glycérides.

TG: Triglycérides.

UV: Ultraviolet.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

Étude bibliographique

I. Huiles végétales3

I.1. Huile de tournesol3

I.2. Huiles de Soja4

I.3. Huile de maïs5

II. Composition et rôle alimentaire des huiles végétales6

III. Altérations des huiles végétales raffinées8

III.1. Durant leur stockage8

III.1.1. Réactions d'acidification et d'isomérisation8

III.1.2. Réactions d'oxydation9

III.2. Durant la friture (altération thermo-oxydative)10

III.2.1. Friture10

III.2.2. Produits d'altération des huiles lors des fritures et leurs effets pathologiques11

Étude expérimentale

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude16

I.1. Les huiles de fritures16

I.2. L'aliment à frire17

I.3. Organisation des fritures18

II. Méthodes d'analyses20

II.1. Indice de couleur20

II.1.1. Principe20

II.1.2. Spécification et paramètres de l'appareil « lovibond »20

II.1.3. Expression des résultats21

II.2. Mesure du taux des composés polaires (ISO 8420)21

II.3. Dosage des polyphénols totaux	22
II.4. Dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite	23
II.4.1. Principe	23
II.4.2. Etalonnage	23
25II.4.3. Programmation thermique.....	25
II.5. Détermination de la composition en acides gras	25
II.5.1. Principe	25
II.5.2. Transformation en esters méthyliques.....	26
II.5.3. Chromatographie des esters méthyliques.....	27
III. Analyse statistique	28
Résultats et discussion	
IV.1. Indice de la couleur	30
IV.2. Dosage des composés polaires totaux (CPT)	37
IV.3. Evolution des phénols totaux	41
IV.4. Dosage des métaux lourds (Cuivre, Fer et Plomb) par spectromètre d'absorption atomique (SAA)	46
IV.5. Détermination de la teneur en acide gras par la GC/MS	49
Conclusion générale	
Références bibliographiques	
Annexes	
Résumé	

Figure 1 : Structure de la vitamine E	7
Figure 2 : Structure de noyau stérane et de cholestérol.....	7
Figure 3.1. : Schématisation de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés.....	9
Figure 3.2. : Schéma générale des réactions d'auto-oxydation des AGI.....	10
Figure 4 : Produits volatils d'altération thermo-oxydative	12
Figure 5: Formation des radicaux libres oxyacide.....	13
Figure 6 : Composition biochimique moyenne (% matière fraîche) d'un tubercule de pomme de terre.....	18
Figure 7 : Colorimètre « Lovibond ».....	21
Figure 8 : Testeur OptiFry.....	22
Figure 9 : UV-Visible Spectrophotomètre Perkin Elmer.....	22
Figure 10 : Schéma d'UV-visible du Spectrophotomètre Perkin Elmer.....	23
Figure 11 : Spectromètre d'absorption atomique à Four graphite Perkin Elmer <i>PINAACLE 900F</i>	24
Figure 12 : Schéma de spectromètre d'absorption atomique à Four graphite.....	25
Figure 13 : Chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectromètre de masse.....	26
Figure 14 : Schéma général du chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse.....	26
Figure 15 : Transformation des acides gras en esters méthyliques.....	27
Figure 16 : Programmation de température optimisé (GC/MS).....	27
Figure 17.1. : Évolution du nombre d'unités jaune (<i>J</i>) des huiles aux cours des friture.....	33
Figure 17.2 : Évolution du nombre d'unités rouge (<i>R</i>) des huiles aux cours des fritures.....	34
Figure 18 : Augmentation des taux des composés polaires au cours des fritures.....	40
Figure 19 : Diminution de la concentration en composés phénoliques durant les fritures.....	45
Figure 20 : Teneurs en métaux lourds des huiles fraîche.....	49
Figure 21 : Diminution de la teneur en acide linoléique des huiles au cours des fritures.....	52
Figure 22 : Evolution de la teneur en acide linoléique des huiles au cours des fritures.....	53
Figure 23 : Evolution de la teneur en acide oléique des huiles au cours des fritures.....	54

Figure 24: Evolution de la teneur en acide stéarique des huiles au cours de fritures.....54

Figure 25: Evolution de la teneur en acide palmitique des huiles au cours des fritures.....55

Figure 26: Evolution de la teneur des acides gras polyinsaturés (AGPI) des huiles au cours des fritures.....56

Figure 27: Evolution de la teneur des acides gras insaturés (AGI) des huiles au cours des fritures.....57

Tableau I : Compositions en acides gras de l'huile de tournesol.....	3
Tableau II : Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol.	4
Tableau III : Composition en acides gras de l'huile de soja.....	4
Tableau IV : Composition en insaponifiables de l'huile de soja.....	5
Tableau V : Composition en acides gras de l'huile de germe de maïs.....	5
Tableau VI : Composition en insaponifiables de l'huile de germe maïs.....	6
Tableau VII : Principaux produits d'altération au cours des traitements thermiques.....	15
Tableau VIII : Composition et conseils d'utilisation portés sur les étiquettes des huiles étudiées.....	17
Tableau IX : Conditions expérimentales des essais de fritures.....	18
Tableau X : Rapport quantité de frites sur volume d'huile de bain.....	19
Tableau XI : Les spécifications et les paramètres de l'appareil « lovibond ».....	20
Tableau XII : Paramètres GC-MS et conditions opératoires optimisé pour les esters méthyliques.....	28
Tableau XIII : Indices de couleurs jaune et rouge des huiles avant et après fritures.....	30
Tableau XIV: Formation de composés polaires au cours des fritures.....	38
Tableau XV: Evolution de la teneur en composés phénoliques au cours des fritures.....	42
Tableau XVI : Traces métalliques des huiles fraîche.....	47
Tableau XVII : Evolution de la composition en AG des huiles avant et après vingt cycles de friture.....	51

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie est parmi les premiers pays importateurs et consommateurs d'huiles comestibles. D'après des statistiques récentes de l'année 2017, la consommation moyenne nationale en huiles alimentaires est de l'ordre de 400.000 tonnes environ, soit 360 millions de litres par an et une consommation de 15 litres/habitant/an. L'essentiel de cette consommation est issu des huiles brutes importées de nombreux pays et transformées au niveau local dans les raffineries, notamment celle du groupe Cevital ; celle-ci représente 75% de la production nationale (Anonyme, 2017a).

Ces huiles sont commercialisées sous différentes marques ; certaines sont à l'état pur, d'autres sont mixtes, un coupage de deux huiles. Compte tenu de leur prix accessible, elles sont largement utilisées. Elles sont employées dans la cuisson et la friture notamment, soit par les ménages ou dans la préparation industrielle des aliments. L'aliment le plus consommé est la pomme de terre frite.

Ainsi, la part énergétique des aliments frits dans la ration alimentaire de l'Algérien ne cesse d'augmenter ces dernières années. Ceci est principalement dû à la consommation croissante de ces produits frits ; ces aliments sont prisés pour leur saveur caractéristique, leur couleur et leur texture croustillante (ALIREZA *et al.*, 2010).

En plus de leur rôle technologique, ces huiles végétales raffinées sont des sources de macronutriments essentiels, notamment les acides linoléique (oméga 6) et α -linoléique (oméga 3) et d'autres micronutriments tels que, la vitamine E et les phytosterols. Cependant, la préservation de ces nutriments au cours des opérations culinaires dépend largement de la maîtrise des conditions employées (PIERRE-OLIVIER, 2010).

De plus, pendant la friture, des molécules potentiellement toxiques apparaissent au sein du bain d'huile comme une conséquence de la détérioration de l'huile en présence d'oxygène, de chaleur et d'eau. Ces composés modifient les propriétés physico-chimiques de l'huile et peuvent favoriser la prise d'huile (ZIAIFAR *et al.*, 2008).

Cette thématique a fait l'objet d'un mémoire de fin d'études réalisé par TRACHE *et al.*, (2014) en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Technologie Alimentaire au Département d'Agronomie, selon l'ancien système d'enseignement classique. Durant, cette étude, de nombreux critères physico-chimiques ont été analysés.

Au cours de la présente, qui est une continuité au travail initié, d'autres méthodes d'analyses ont été envisagées. Le suivi des changements dans le profil en acides gras des huiles au cours de la friture et la diminution de la teneur en composés mineurs antioxydants ont été déterminés pour évaluer l'ampleur de l'oxydation thermique des huiles raffinées en usage dans notre pays.

L'objectif de notre étude consiste à évaluer le degré de résistance de cinq marques d'huiles végétales raffinées, à la thermo-oxydation lors des fritures répétées.

A cet effet, des essais de fritures répétées ont été réalisés avec les marques d'huiles raffinées que précédemment ; ces huiles sont de compositions variables, produites par trois raffineries: «*spa* Cevital», «C.O.G.B / La Belle *spa*» et «Afia International, Algeria». Ces essais de fritures, au nombre de vingt, sont réalisés au laboratoire en utilisant une friteuse électrique et dans des conditions optimales de température. Après chaque friture, un échantillon d'huile de bain de friture est prélevé.

Étude

Bibliographique

I. Les huiles Végétales

*II. Composition et rôle
alimentaire des huiles
végétales*

*III. Altérations des huiles
végétales*

I. Huiles végétales

Les huiles sont formées essentiellement de TG, ester d'AG (KARLESKIND, 1992). Elles sont liquides à 15°C (LECERF, 2011). Elles proviennent, soit des fruits (olive et palme), soit des graines oléagineuses (arachide, soja, tournesol, etc.) (APFELBAUM *et al.*, 2009).

Elles sont extraites à l'aide de procédés mécaniques (trituration) mettant en jeu de fortes pressions et éventuellement un chauffage ou des procédés chimiques (utilisation de l'hexane). Elles subissent, ensuite, un raffinage pour éliminer les produits indésirables inclus dans l'huile brute (MAZOYER, 2002). Ces huiles raffinées sont destinées à l'assaisonnement ou à la friture (APFELBAUM *et ROMON*, 2004).

I.1. Huile de tournesol

L'huile de tournesol est extraite à partir des graines de tournesol (*Helianthus annuus*), standard et oléique. Elle est caractérisée par sa richesse exceptionnelle en acide linoléique (60 à 70%), contre 15 à 20% d'acide oléique (DELAPLANQUE, 2000). L'huile de tournesol oléique est, par contre, riche en acide oléique (83%) (KARLESKIND, 1992). La composition en acides gras de l'huile classique est portée dans le *tableau I*.

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

Acide gras	% AGT
Acide myristique (C ₁₄ :0)	< 0,2
Acide palmitique (C ₁₆ :0)	5-8
Acide margarique (C ₁₇ :0)	< 0,1
Acide stéarique (C ₁₈ :0)	4-6
Acide arachidique (C ₂₀ :0)	< 0,5
Acide béhénique (C ₂₂ :0)	0,5-1
Acide lignocérique C ₂₄ :0	< 0,3
Acide palmitoléique (C ₁₆ :1)	< 0,5
Acide héptadinoïque (C ₁₇ :1)	-
Acide oléique (C ₁₈ :1)	15-25
Acide erucique (C ₂₂ :1, n-9)	< 0,2
Acide linoléique (C ₁₈ :2, n-6)	62-70
Acide α -linoléique (C ₁₈ :3, n-3)	< 0,2
Σ Acides gras saturés	10-16
Σ Acides gras mono-insaturés	15-26
Σ Acide gras polyinsaturés	62-70

Par ailleurs, sa teneur en insaponifiables est comprise entre 0,5 et 1,5 % ; le *tableau II* résume les constituants principaux.

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

Insaponifiable : 0,5-1,5 %	
<p>Stérols 1*Teneur : 325-515 mg /100g d'huile 2*Composition (% des stérols totaux) :</p> <p>Cholestérol : < 0,4 Brassicastérol : 0 Campestérol : 8-11 Stigmastérol : 7-10 β-sitostérol : 58-64 Δ5 Avénastérol : 2-7 Δ7 Stigmastérol : 9-14 Δ7 Avénastérol : 4-6 Isofucostérol : 0,4 - 1 Fucostérol : 2-3</p> <p>Hydrocarbures Teneur : 15-20 mg / 100g d'huile) dont squalène</p>	<p>Tocophérols : 44-120 mg / 100g d'huile Composition (% des tocophérols totaux) :</p> <p>alpha tocophérol : 91-97 beta tocophérol : 3-6 gamma tocophérol : ≤ 2 delta tocophérol : - tocotriénols : -</p> <p>Alcools aliphatiques : 100 mg / 100 g d'huile</p>

I.2. Huile de Soja

L'huile de soja est extraite à partir des graines de *Glycine max*. Sa composition en acide gras est indiquée dans le *tableau III*.

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

Acide gras	% AGT
Acide myristique	< 0,2
Acide palmitique	8-11
Acide margarique	-
Acide stéarique	3-6
Acide arachidique	< 1
Acide béhénique	< 0,7
Acide lignocérique	< 0,4
Acide palmitoléique	< 0,2
Acide héptadinoïque	-
Acide oléique	17-26
Acide érucique	0,2
Acide linoléique	50-62
Acide α-linolénique	4-10
Σ Acides gras saturés	11-21
Σ Acides gras mono-insaturés	17-27
Σ Acides gras polyinsaturés	54-72

Sa teneur en insaponifiables est comprise entre 0,5 et 1,6% ; le *tableau IV* résume tous les constituants principaux d'insaponifiables.

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

Insaponifiable : 0,5-1,6 %	
Stérols 1*Teneur : 250-418 mg /100g d'huile 2*Composition (% des stérols totaux) : Cholestérol : < 1 Brassicastérol : - Campesterol : 19-23 Stigmastérol : 17-19 β sitostérol : 47-59 Δ5 Avénastérol : 2-4 Δ7 Stigmastérol : 1-3 Δ7 Avénastérol : 1-2 Ergostérol : < 3	Hydrocarbures (38mg /100g), Tocophérols : 80-167 mg / 100g d'huile Composition (% des tocophérols totaux) : alpha tocophérol : 5-10 beta tocophérol : 2-3 gamma tocophérol : 44-60 delta tocophérol : 30-43 tocotriénols : - Alcools triterpéniques (en mg / 100 g)

I.3. Huile de maïs

Elle est extraite à partir des germes de *Zeamays* L. Elle se distingue des autres huiles végétales par sa teneur élevée en AGE (56%) et en d'autres constituants de l'insaponifiable ; comme la vitamine E, les phytostérols et en d'autres micro éléments, tels que les coenzymes Q9 et Q10 (ANONYME, 2013). Sa composition en acide gras est indiquée dans le *tableau V*.

Tableau V: Composition en acides gras de l'huile de germe de maïs (% des acides gras totaux) (MORIN *et al.*, 2012).

Acide gras	% AGT
Acidemyristique	< 0,1
Acide palmitique	8-13
Acide margarique	-
Acide stéarique	1-4
Acidearachidique	< 1
Acidebéhénique	<0,5
Acidelignocérique	-
Acidepalmitoléique	< 0,1
Acidehéptadinoïque	-
Acide oléique	24-32
Acide érucique	0,2
Acide linoléique	50-62
Acideα-linolénique	< 2
Acides gras saturés	10-18
Acides gras mono-insaturés	25-33
Acides gras polyinsaturés	57-64

Par ailleurs, sa teneur en insaponifiables est comprise entre 0,8 et 2% ; le *tableau VI* résume les teneurs en tous les constituants principaux d'insaponifiables.

Tableau VI : Composition en insaponifiables de l'huile de germe de maïs (*KARLESKIND, 1992*).

Insaponifiable : 0,8-2,0 %	
Stérols	Hydrocarbures
1*Teneur : 830-2550 mg /100g d'huile	1*Teneur : 40 mg / 100g d'huile
2*Composition (% des stérols totaux) :	2*Squalène : 13-24
Cholestérol : < 1	
Brassicatérol : -	Tocophérols
Campestérol : 16-21	1*Teneur : 113-183 mg / 100g d'huile
Stigmastérol : 4-10	2*Composition : (% tocophérols totaux) :
β sitostérol : 63-70	alpha tocophérol : 8-22
$\Delta 5$ Avénastérol : 1-9	beta tocophérol : < 3
$\Delta 7$ Stigmastérol < 1	gamma tocophérol : 68-89
$\Delta 7$ Avénastérol < 1	delta tocophérol : 2-7
Ergostérol : 1-2	tocotriénols : -

II. Composition et rôle alimentaire des huiles végétales

Les triglycérides (TG) représentent 90 à 99% de lipides simples apolaires alimentaires. Ce sont des triples esters d'AG et de glycérol (*CUVELIER et CABARAUX, 2004*). Acôté des TG, on en trouve des constituants mineurs. L'insaponifiable est constitué de composés qui, après hydrolyse basique (saponification) sont très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans des solvants organiques (hexane, éther éthylique, heptane, chloroforme, etc.). La proportion d'insaponifiable varie pour une huile brute (non raffinée) de 0,2 à 2% ; elle est fonction de l'origine et des traitements subis lors du raffinage (*GRAILLE, 2003*).

La proportion des insaponifiables dans une huile dépend de son origine biologique, des traitements qu'elle a subit (raffinage) et de la nature du solvant utilisé pour son extraction. Les principaux constituants chimiques de l'insaponifiable sont : les hydrocarbures (aliphatiques et terpéniques), la vitamine E, les terpènes et leurs dérivés (les alcools et les stérols), les alcools gras, les carotènes et les composés phénoliques (*POISSON et NARCE, 2003*). Malgré leurs proportions infimes, les substances insaponifiables ont une action notable sur la conservation et la qualité organoleptiques des huiles et un rôle nutritionnel.

La quantité totale d'hydrocarbures est généralement faible, de l'ordre de 10% de la fraction insaponifiable (*NAUDET, 1992*). Les caroténoïdes sont des hydrocarbures fortement insaturés, de couleur jaune à l'orange (*ALAIS et al., 2003*). Ils comprennent les carotènes (pigment rouge-orangé) et les xanthophylles (chlorophylles ou pigment jaune) ; les β carotènes sont les principaux carotènes rencontrés dans les huiles végétales (*ALAIS et LINDEN, 1997*).

Le terme «tocophérol» recouvre en fait plusieurs composés (α -tocophérol, β -tocophérol, γ -tocophérol et δ tocophérol). Présents dans les huiles végétales alimentaires, ils assurent la protection vis-à-vis de l'oxydation (anti-oxygènes). L' α -tocophérol est la vitamine E. Les huiles riches en acides gras polyinsaturés (maïs, colza, tournesol et soja) contiennent plus de tocophérols que les huiles saturées ; les corps gras animaux n'en renferment pas (WOLFF, 1968). La forme la plus active est l' α -tocophérol que l'on rencontre le plus fréquemment dans la nature ; les β et γ tocophérols ont une activité vitaminique réduite (respectivement 40 et 15% environ de l'activité de la forme α), alors que la forme δ est pratiquement inactive.

La vitamine E (figure 1) est un antioxydant naturel efficace. Elle est capable de bloquer les réactions radicalaires (oxydation des lipides) en cédant un hydrogène phénolique au radical lipoperoxyde pour le transformer en hydroperoxyde non réactif (MILLER, 1994).

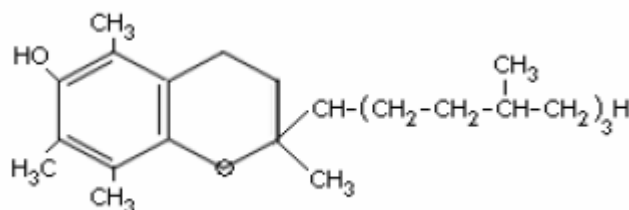


Figure 1 : Structure de la vitamine E (ALAIS et LINDEN, 1997).

Les stérols sont des composés cycliques avec une fonction alcool, ils se présentent sous forme d'un mélange libre et estérifiées, le plus connu des stérols chez les vertébrés est le cholestérol (RAISONNIER, 2010), qui est un alcool polycyclique dérivé du noyau stérane (figure 2) ou cyclopentano-perhydrophenanthrène (DILMI-BOURAS, 2004). Les deux stérols les plus importants du règne végétal sont le β -sitostérol et le stigmastérol (GRAILLE, 2003).

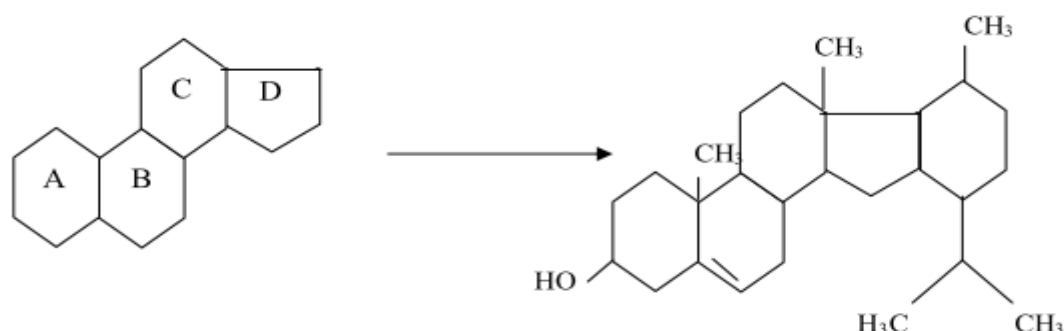


Figure 2: Structure de noyau stérane et de cholestérol (WEINMAN et MEHUL, 2004).

Les composés phénoliques sont d'une grande diversité. On rencontre des phénols acides mono-di-tri hydroxylés, des phénols neutres (esters, éthers, etc.), mais le plus connu est le tyrosol.

Les huiles végétales ont une importance fondamentale dans l'alimentation humaine, non seulement par leur valeur énergétique (9Kcal/g), mais également par leur rôle d'élément de structure (protection extra et intercellulaire) et de régulation (*HELME, 1984*).

Les acides gras sont incolores ; dans la nature, la couleur ambrée des huiles provient des constituants liposolubles comme les carotènes. Les acides gras à doubles liaisons maloniques n'ont pas de spectre UV, leur chauffage en milieu alcalin peut les isomériser en doubles liaisons conjuguées qui absorbent entre 316 et 232nm (*VIERLING et FRENOT, 2001*).

Les lipides ont un rôle énergétique, structurel, fonctionnel et technologique. Le catabolisme (β -oxydation) des lipides fournit approximativement 9,4 Kcal par gramme. Leur mise en réserve se fait dans les adipocytes sous forme des triglycérides. Cette réserve représente plus de 100 000 Kcal chez un homme de taille et de corpulence moyennes. Cette réserve énergétique est sollicitée en période inter prandial, notamment par les muscles, le foie et le myocarde (*MEDART, 2005*).

Par ailleurs, l'acide linoléique (AGPI, oméga 6) et l'acide α -linoléique (AGPI, oméga3) sont précurseurs de la synthèse des eicosanoïdes ; ces derniers sont représentés par les prostaglandines, thromboxanes et leucotriènes ; sous l'effet de désaturases et d'élongases, leurs chaînes hydrocarbonées sont allongées et désaturées lors d'étapes successives. L'acide linoléique est le précurseur de la synthèse des prostaglandines E1 et E2, tandis que l'acide α -linoléique est le précurseur de la formation de prostaglandine E3 (*MEDART, 2005*).

Enfin, les membranes cellulaires sont constituées d'une double couche phospholipidique. La présence des AGPI assure la fluidité membranaire impliquée dans le mouvement de déformation mécanique. C'est le cas des hématies (7 μ de diamètre) qui circulent dans des capillaires (de 5 μ de diamètre) grâce à la fluidité de leur membrane qui rend ces cellules déformables (*MEDART, 2005*).

III. Altérations des huiles végétales raffinées

III.1. Durant leur stockage

III.1.1. Réactions d'acidification et d'isomérisation

L'acidification correspond à la libération d'acides gras libres (AGL), di-acylglycérols et mono-acylglycérols à partir des triglycérides suite à des réactions d'hydrolyse. L'hydrolyse spontanée a lieu au cours du stockage et des traitements thermiques des CG (*PERRIN, 1992*). Cette réaction est catalysée d'une part par l'eau contenue dans l'huile, même sous forme de traces et par l'eau apportée par l'aliment à frire. Les AGL formés confèrent aux CG une acidité, un goût et une odeur désagréable caractéristique de rance (*FREDOT, 2012*). Cette réaction intervient au cours de la désodorisation des huiles végétales au cours du raffinage (*GRAILLE, 2003*).

De plus, lors du raffinage, les températures élevées (>200°C) appliquées induisent la réaction d'isomérisation, durant laquelle, les doubles liaisons des AGI subissent deux

mouvements : elles migrent en formant des systèmes conjugués et subissent une rotation induisant la formation de liaison *trans*.

III.1.2. Réactions d'oxydation

L'oxydation des lipides alimentaires est un problème majeur dans les industries agroalimentaires. Cette réaction de détérioration tend à réduire la durée de conservation des aliments lipidiques, affecte leurs palatabilités, fonctionnalités et leurs qualités nutritionnelles (HIDALGO *et al.*, 2006). Elle a lieu sous l'effet de l'oxygène, principal facteur de détérioration des lipides dans un aliment, notamment les CG ; cet effet est catalysé par la chaleur et la lumière. L'oxydation « cible » essentiellement les acides gras insaturés (AGI) (FREDOT, 2012).

L'auto-oxydation est catalysée par la température, les ions métalliques (le fer, cuivre, manganèse et cobalt), etc. ; durant laquelle (figures 3.1et3.2), les AGI réagissent avec l'oxygène pour former des hydro-peroxydes qui génèrent par dégradation de petites molécules : les hydrocarbures, aldéhydes et des cétones. C'est une réaction en chaîne de radicaux libres se déroulant en trois étapes (GRAILLE, 2003) : la réaction d'initiation (1^{ère} étape) conduit à la formation d'un radical libre par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne d'AGI. La réaction d'initiation augmente avec l'insaturation des lipides, le chauffage, la lumière, des radiations ionisantes, la présence d'ions métalliques polyvalents et des lipoxygénase. Durant la propagation (2^{ème} étape), le radical libre d'AG formé réagit rapidement avec une molécule d'oxygène conduisant à la formation d'un radical peroxyde. Ce radical capte un autre atome d'hydrogène sur une autre molécule d'AG pour stabiliser sa structure et former un hydroperoxyde et un autre radical. Celui-ci peut continuer la réaction suivant le même principe. Enfin, la réaction en chaîne peut s'arrêter (3^{ème} étape) lorsque la concentration en radicaux libres devient importante, cette dernière correspond à l'interaction entre deux radicaux libres pour terminer la réaction d'auto-oxydation (JEANTET *et al.*, 2006).

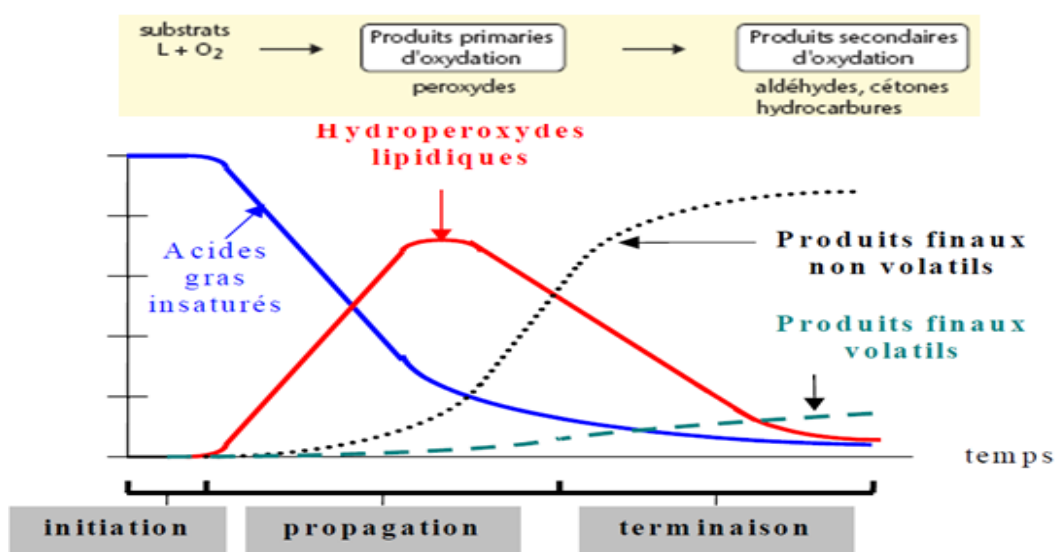


Figure 3.1 : Schématisation de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés (EYMARD, 2003).

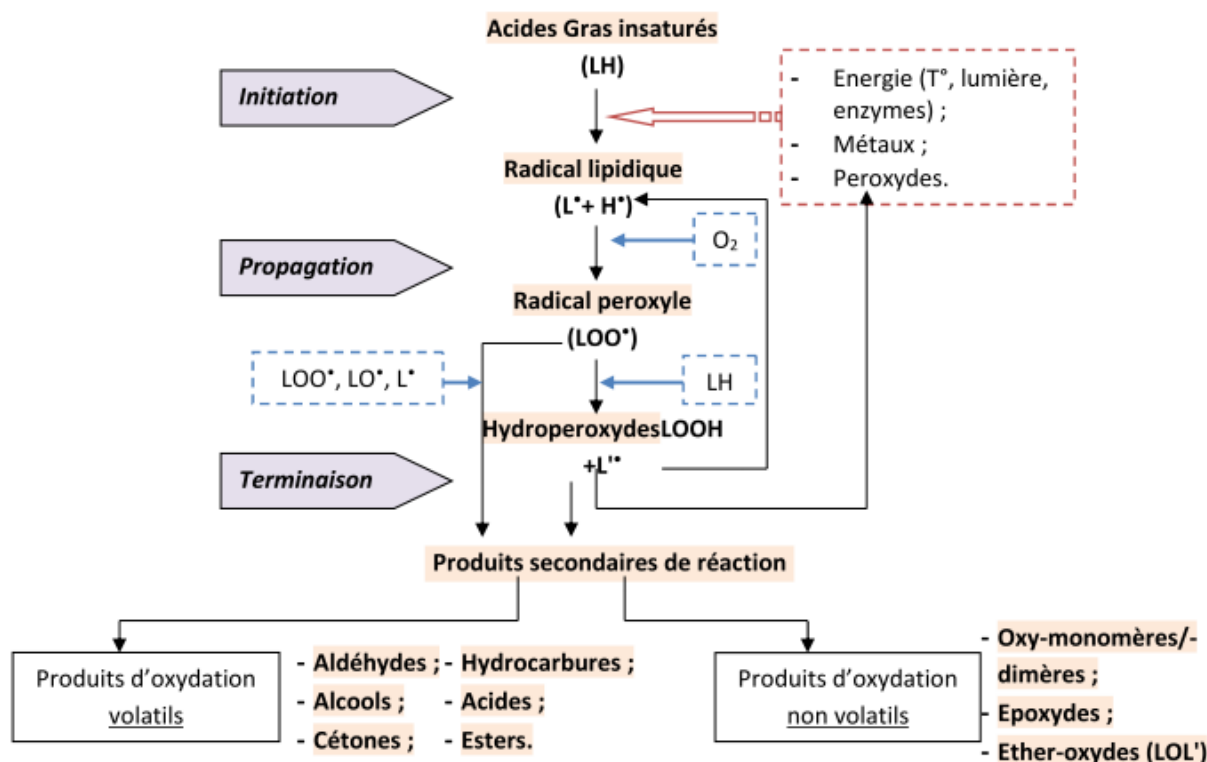


Figure 3.2 : Schéma générale des réactions d'auto-oxydation des AGI (EYMARD, 2003).

Les réactions d'oxydation conduisent à une perte de vitamines, une diminution de la valeur nutritionnelle (perte des 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).

III.2. Durant la friture (altération thermo-oxydative)

III.2.1. Friture

La friture est l'un des plus anciens procédés d'élaboration des aliments ; les aliments frits sont consommés partout à travers le monde ; la texture et leur saveur unique expliquent leur attrait (GRAILLE, 2003). Un des aliments frits les plus couramment consommés sont les frites. La cuisson des frites consiste à immerger totalement des tranches de cet aliment dans un grand volume d'huile, c'est la friture profonde ; le bain d'huile peut être réutilisé plusieurs fois selon la stabilité de l'huile utilisée. Ce mode de cuisson se caractérise par un plus faible contact de l'huile avec l'air ambiant (FREDOT, 2012).

Le choix d'un CG pour une application particulière est souvent déterminé par ses propriétés. La connaissance des facteurs agissant sur les propriétés d'un CG aide le scientifique ou le technologue alimentaire à faire le bon choix (GRAILLE, 2003).

La température de friture induit une caramélisation de l'amidon, ce qui modifie le goût de l'aliment (VIERLING, 2003). De plus, ce traitement thermique améliore la digestibilité et

élève la palatabilité de l'aliment frit grâce au développement de textures, couleurs et saveurs ; enfin, l'abaissement de la teneur en eau suite à sa vaporisation combinée à l'inactivation des micro-organismes assurent la stabilité de l'aliment (GRAILLE, 2003).

Par ailleurs, les lipides constituent un milieu de conservation contre les bactéries aérobies, un fluide caloporteur ou vecteur de chaleur dans la cuisson des aliments notamment la friture et un agent émulsifiant (DIEFFENBACHER *et al.*, 2000).

La friture est un processus complexe durant lequel le transfert de chaleur et de masse se déroulent simultanément, en plus des réactions chimiques (GUPTA, 1992). Dans ce procédé, l'huile chaude fournit la chaleur au produit à frire (exemple : pomme de terre). La chaleur transforme l'humidité interne du produit alimentaire à la vapeur d'eau. La vapeur d'eau s'échappe du produit à travers la surface extérieure, observable par des bulles autour de l'aliment frit due à la différence nettement supérieure entre la température de friture (180°C) et celle nécessaire à l'ébullition de l'eau de l'aliment à frire ; le nombre de ces bulles diminue avec la déshydratation de l'aliment (GUPTA, 2005). Les couches superficielles du l'aliment frit sont plus rapidement déshydratées et donc les premières soumises à des températures supérieures à celle où l'eau interstitielle se vaporise. Elles sont donc le siège des principales réactions et transformations visibles macroscopiquement (brunissement, croûtage, etc.)(GRAILLE, 2003).

Une huile de friture doit être la moins polyinsaturée possible afin de prolonger son utilisation. Les huiles riches en AGS sont les plus stables à la friture, donc ont une durée d'utilisation plus longue. Cependant, de point de vue nutritionnel, elles peuvent s'avérer dangereuses, car elles augmenteraient le taux de cholestérol sanguin. D'un autre côté, les huiles riches en AGPI (considérées meilleures pour la santé) s'oxydent rapidement et deviennent impropres à la consommation (VARELA *et al.*, 1988 ; BOUCHON, 2009). C'est, ainsi, qu'on a introduit sur le marché des huiles particulièrement riches en AGMI présentant une grande stabilité à la cuisson, comme le tournesol oléique.

Ainsi, chaque huile possède un point de fumée caractéristique ; au-delà de cette limite de température, l'huile se décompose (formation des peroxydes) tout en noircissant et en dégageant une fumée âcre toxique pour l'organisme. A cet effet, les huiles d'assaisonnement, à cause de leur point de fumée relativement bas, ne supportent pas d'être chauffées trop fortement. Il est recommandé de les utiliser crues, fondues ou pour cuisson à des températures inférieures à 120°C (FREDOT, 2012).

III.2.2. Produits d'altération des huiles lors des fritures et leurs effets pathologiques

Les cycles successifs de chauffage et de refroidissement auxquels sont soumises les huiles lors de leur utilisation en friture, provoquent des altérations importantes sur les chaînes insaturées de leurs AG constitutifs. Ces altérations résultent aussi bien de la chaleur que de l'oxygène de l'air ambiant et celui contenu dans l'aliment humide à frire. Les produits formés sont multiples : des produits légers volatils, responsables de l'odeur de fritures et des produits de haut poids moléculaire (plus lourds), restant dans les huiles des bains de friture(NAUDET,1977). Tous ces produits issus de la modification des AG naturels sont

appelés espèces chimiques nouvelles (ECN). Selon *VIERLING (2003)*, plus de 500 ECN apparaissent dans le bain de friture ; la plupart d'eux se trouvent à l'état de traces.

Durant la friture, toutes ces réactions, notamment l'oxydation, s'accélèrent en induisant des réactions secondaires plus variées, telles que des isomérisations, des polymérisations, des cyclisations et des hydrolyses à cause de la combinaison « température élevée et présence de l'air » (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

Les réactions d'hydrolyse conduisent au contact de la vapeur d'eau, à la formation d'acides gras libres (AGL), mono-glycérides, di-glycérides et glycérol. Les AGL sont très sensibles aux réactions d'altération et seront responsables des défauts de goût ou d'odeur des matières grasses (*GRAILLE, 2003*).

Les produits qui se forment lors de cette thermo-oxydation sont divers : produits primaires (radicaux peroxydes, hydroperoxydes et radicaux libres) et produits secondaires issus de la décomposition des hydro-peroxydes d'acides gras en radicaux libres oxyacides, selon cette réaction :

Au contact de l'oxygène de l'air, le radical libre formé à partir des AGI est très instable ; il s'oxyde en radical peroxyde puis en hydro-peroxydes, les mêmes que ceux issus de l'auto-oxydation. La température de friture favorise la décomposition de ces hydroperoxydes d'acides gras en radical oxyacide gras (*figure 4*) (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

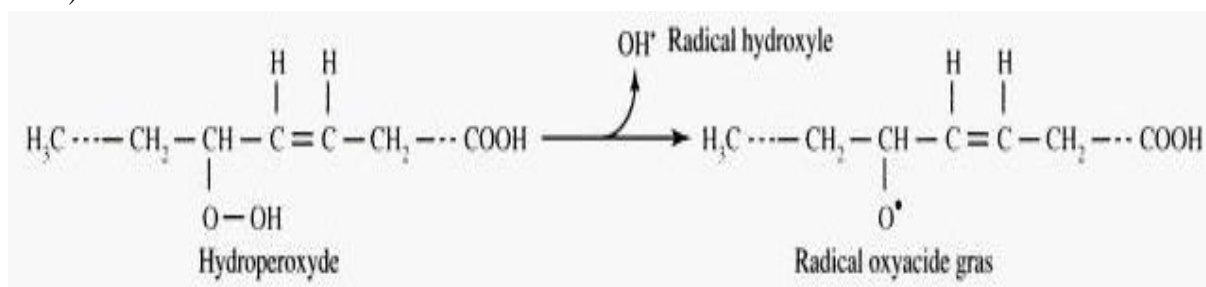


Figure 4 : Produits volatils d'altération thermo-oxydative (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

Le radical libre oxyacide formé est très instable ; il donne naissance à des produits volatils (aldéhyde, acide, hydrocarbure, etc.) responsables de l'odeur particulière de la friture, et des produits non volatils (dimères, époxydes, etc.) ; ceux-ci restent dans le bain de friture et peuvent, par la suite, être absorbés par l'aliment frit (*figure 5*) (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

Ainsi, lors d'une friture prolongée, il se produit, par scission, la formation de molécules légères volatiles (hydrocarbures, aldéhydes, cétones, acides) responsables de la détérioration organoleptique et induit des changements de couleur indésirables dans les huiles de fritures et même dans le produit frit (*GRAILLE, 2003*).

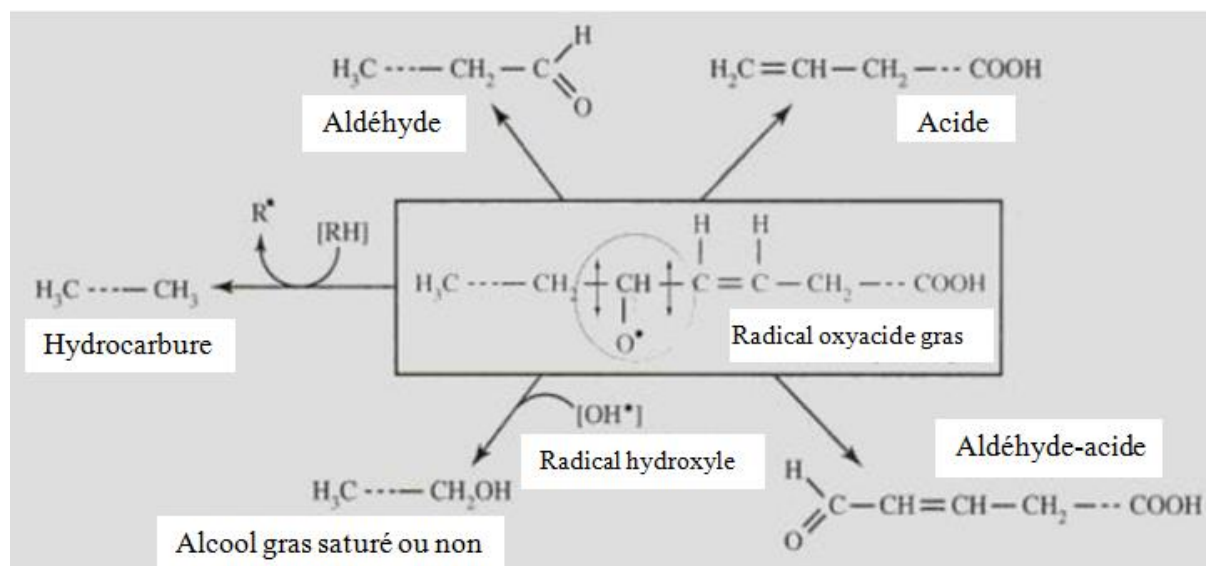


Figure 5: Formation des radicaux libres oxyacides (FRENOT et VIERLING, 2001).

Les produits secondaires non volatiles sont générés par des réactions de polymérisation. Cette dernière peut se produire lors de chauffage d'huiles riches en AGPI à des températures élevées ($T > 200-230^\circ\text{C}$). Certains polymères formés sont des corps cycliques nocifs pour la santé (TREMOLIERE *et al.*, 1984). Durant les fritures répétées et menées à des températures excessives, deux types de polymères sont susceptibles de se former : des polymères oxydatifs résultant de la combinaison des radicaux libres formés lors de l'auto-oxydation et des polymères thermiques qui sont de longues molécules issues des interactions entre les composés formés au cours de décomposition de l'huile portée à cette température excessive.

Ces composés sont formés suite à la polymérisation des mono, des di-glycériles et des AGL formés par hydrolyse des triglycériles (FARHOOSH et PAZHOUHANMEHR, 2009). Ces composés secondaires non volatils se concentrent dans l'huile de bain de friture ; ils peuvent s'adsorber sur l'aliment frit et donc consommés (GRANDGIRARD, 1992). Ces composés peuvent être polaires ou non polaires. Selon FARHOOSH *et al.*, (2010), la teneur maximale tolérée en composés polaires d'une huile de bain de friture doit être inférieure ou égale à 25%. Parmi les composés formant cette famille, on en cite : les AGL, mono et di glycériles, acides oxydés, triglycériles oxydés, di et polymères d'acides oxydés, di et polymères de triglycériles oxydés. Par ailleurs, les composés non polaires se forment par hydrolyse et cyclisation sous l'effet de la température élevée. Parmi ces composés, on cite : les dimères et polymères d'AG, les monomères et dimères cycliques et les AG *trans*.

Les composés non polaires se forment par hydrolyse et cyclisation sous l'action de la chaleur (VIERLING, 2003). Parmi ces produits, on trouve : les monomères cycliques, les plus toxiques, sont formés par cyclisation d'une molécule d'acide gras comportant au moins deux doubles liaisons conjuguées (cas des huiles riches en AGPI à trois insaturation ou plus). Néanmoins, les taux formés sont négligeables, même à des températures sévères (220°C -

240°C), nettement supérieures à la température, de 180°C. Ces composés sont aisément absorbés par la muqueuse intestinale des animaux de laboratoire. Une autre catégorie de composés se forme dans ces conditions sévères et qu'on ne retrouve pas dans les conditions de friture habituelle, il s'agit de polymères thermiques. Ils sont formés par un pontage carbone-carbone ou une liaison éther entre deux AG appartenant ou non à deux triglycérides différents. Ce sont essentiellement des dimères; mais on trouve également des trimères et même des polymères supérieurs (*DOBARGANES, 1998*).

Ainsi, la polymérisation est considérée un critère pertinent pour suivre la détérioration des huiles de friture; cette réaction peut être inhibée par les antioxydants (*PRIOR, 2003*). Mais, le contenu en vitamine E de l'huile utilisée s'épuise rapidement, ce qui expose l'huile chauffée à diverses réactions d'altération dans la mesure où la vitamine 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 (*AUBERT et HUARD, 2003*).

Ainsi, ces réactions thermo-oxydatives, inéluctables, augmentent la concentration de l'huile chauffée en produits d'altération, susceptibles de modifier leurs caractéristiques organoleptiques (brunissement de l'huile des bains) physico-chimiques (forte acidification, densité, viscosité, indice de réfraction, etc.) et nutritionnelles (*GUPTA, 2005*). Les différentes réactions d'altération se produisant durant la friture sont énumérées dans le *tableau VII*.

Tableau VII : Principaux produits d'altération au cours des traitements thermiques (*SAGUY et al., 2001*).

Réaction	Description	Les produits formés
Hydrolyse	La réaction de désestérification mène au fendage des liaisons entre le glycérol et les AG.	Diglycérides, monoglycérides, AGL, glycérol.
Oxydation primaire	Affectation de la saveur, de goût et de la couleur de l'aliment et de l'huile.	Formation des hydroperoxydes et des diènes conjugués.
Oxydation secondaire	Fission des hydroperoxydes à température élevée.	Formation des produits secondaires : alcools, composé carbonyle, 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.

L'utilisation répétée des huiles de friture peut augmenter la concentration des acides gras « trans ». Certaines études montrent qu'il existe une corrélation positive entre la consommation d'acides gras trans d'origine végétale et l'apparition des maladies cardiovasculaires (*SAGUY et DANA, 2003*).

Par ailleurs, plusieurs études indiquent que les produits d'oxydation des huiles peuvent être cancérigènes : le cancer de poumons apparaît chez les femmes exposées à la vapeur libérée pendant la friture en chaîne de poisson (*SAGUY et DANA, 2003*).

Enfin, l'alimentation des animaux par des huiles et graisses des fritures à long terme donne des résultats clairement apparents dans le retardement de croissance et la diminution du poids des animaux (*MANSOURI et OURAHMOUNE, 2000*).

*Étude
Expérimentale*

Matériel

Et méthodes

I. Objectif de l'étude

II. Méthodes d'analyses

III. Analyse statistique

I. Objectif de l'étude.

La présente étude s'inscrit dans le prolongement de la thématique proposée et entamée en 2014 dans le cadre de la soutenance du mémoire d'ingénieur d'état en technologie alimentaire, système classique. Cette thématique a trait à l'étude de la stabilité ou sensibilité des huiles raffinées en usage dans notre pays lors de leur utilisation en fritures répétées.

A cet effet, d'autres analyses ont été effectuées. En effet, la complexité et la diversité des réactions se produisant dans les huiles de bains de fritures font qu'une multitude d'analyses physico-chimiques sont nécessaires pour déterminer le degré de stabilité ou sensibilité de ces huiles riches en acides gras polyinsaturés.

Dans la présente, la teneur en composés polaires, la teneur en métaux lourds, la composition en acides gras, etc. ont été déterminées sur les huiles de bains de fritures. Le nombre de fritures est porté à 20, soit le double de ce qu'a été recommandé et porté sur les emballages de conditionnement de ces huiles. Ceci est en rapport avec les conditions de laboratoire optimales de friture, nettement différentes des conditions d'usage dans les restaurants rapide, dit fast-foods où les conditions de fritures sont jugées sévères.

I.1. Les huiles de friture.

Pour rappel, les huiles utilisées sont de marques : «LaBelle», fabriquée par l'entreprise C.O.G.B/ LaBelle *spa* Bejaïa, «Fleurial » et « elio », fabriquée par la raffinerie du groupe Cévital Bejaïa, « Oléor » et « Afia », fabriquées par Afia International Algeria, sise à Oran.

Ce sont les 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 Bouira ; elles sont conditionnées dans un emballage en matière plastique (PET) de 5 litres ; elles sont, ensuite, entreposées au réfrigérateur réglé à 4°C jusqu'à la réalisation des fritures.

La particularité de ces huiles est leur forte teneur en acides gras polyinsaturés. Ces huiles sont de compositions variables ; certaines sont pures (une seule source végétale), d'autres sont mixtes, un coupage (mélange) de deux sources végétales. Ainsi, les huiles «M1» et «M2» sont 100% soja, l'huile «M5» est 100% tournesol, tandis que les huiles «M3» et «M4» sont un coupage d'huiles : l'huile «M3» est formulée à 80% soja et 20% tournesol, l'huile «M4» est un mélange de soja et maïs, à 95% et 5% respectivement. Ces informations sont tirées à partir des étiquettes portées sur les emballages de conditionnement de ces huiles.

La méthode d'échantillonnage utilisée est la méthode d'échantillonnage par quotas (méthode non probabiliste), qui permet de prélever librement l'échantillon souhaiter.

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

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

Dénomination	Durée d'utilisation	Composition	Conseil d'utilisation
« M1 »	F : 09/02/2017 E : 08/02/2019	100% soja, antioxydant Sin (330-321)	_ Conserver à l'abri de la chaleur et de la lumière. _ Utilisée pour assaisonner, cuire, frire, dorer.
« M2 »	F : 05/03/2017 E : 05/03/2019	100% Soja, acide citrique SIN 330, antioxydant SIN 319, colorant B carotène SIN 160a et antimousse SIN 900a.	_ Conserver dans un endroit propre et tempéré, à l'abri de la lumière et source de chaleur. _ Température maximale conseillée 180°C.
« M3 »	F : 01/03/2017 E : 01/03/2019	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.
« M4 »	F : 26/02/2017 E : 26/02/2019	Soja, maïs, acide citrique SIN 330, antioxydant SIN 319 et colorant B carotène SIN 160a.	_ Température maximale conseillée 180°C.
« M5 »	F : 04/01/2016 E : 03/01/2018	100% tournesol, vitamine A, vitamine D.	_ Conserver à l'abri de la lumière et des sources de chaleur. _ Utilisée pour assaisonner, cuire, frire, dorer. _ Température maximale conseillée 180°C. _ Renouveler la totalité du bain (huile) après une dizaine de fritures.

I.2. L'aliment à frire.

L'aliment employé dans la friture est la pomme de terre. Cet aliment est de composition relativement simple ; c'est un aliment glucidique et carencé en matière grasse. Le choix de cet aliment est lié au fait que c'est un aliment de grande consommation et de large utilisation en friture; il est facile à découper en formes géométriques similaires, etc. La composition biochimique étant influencée par les différents paramètres précités *Figure7*.

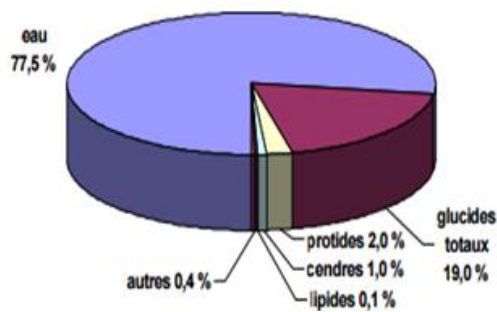


Figure 7 : Composition biochimique moyenne (% matière fraîche) d'un tubercule de pomme de terre (*Solanum tuberosum L.*) (MATTILA & HELLSTRÖM, 2007 ; ROUSSELLE *et al.*, 1996).

I.3. Organisation des fritures

Les tubercules de pomme de terre, lavés, sont épluchés et découpés manuellement à l'aide d'un coup frites ; les dimensions des frites sont mesurées afin de maintenir stable et uniforme leur surface de contact avec l'huile de friture ; le rapport quantité de « pomme de terre » / volume d'huile est de 120g / 3L.

Les fritures sont réalisées selon un mode de chauffage électrique par l'utilisation d'une friteuse de marque «ARCO DYM» d'une contenance de 3 litres ; cette friteuse comporte un couvercle amovible et un thermostat pour maintenir constante la température de friture ; elle est aussi dotée d'une minuterie et d'un panier de capacité de 1Kg de frite fraîche.

Ces fritures répétées sont réalisées en continue sans ajout d'huile fraîche au bain ; la quantité de frites introduite dans le bain est réduite graduellement le long des cycles de fritures pour maintenir constant le rapport poids de frites / volume d'huile de bain (1/23). Les conditions expérimentales des fritures sont énumérées dans le *tableau X* :

Tableau IX : Conditions expérimentales des essais de fritures.

Nombre de fritures pour chaque huile	20 fritures
Température	180°C
Durée d'une friture	4 minutes
Temps entre deux fritures	3 minutes
Volume de l'huile initialement utilisé	3litres
Rapport pomme de terre / huile	120g/3L (1/23)
Forme des tranches pommes de terre	Bâtonnet
Volume d'huile prélevé/ 5fritures	600 ml d'huile
Nombre d'échantillons analysés	25

Après cycles de friture, un volume d'huile (2400 ml) est prélevé après homogénéisation du bain de friture. L'huile de bain de friture est filtrée et transvasée dans des flacons en verre fumé, refroidie à la température ambiante ; elle est, ensuite, entreposée au réfrigérateur réglé à +4°C. Les échantillons ainsi obtenus ont fait l'objet de plusieurs analyses pour suivre l'évolution de l'altération du bain de friture et mettre en évidence la stabilité ou la sensibilité de ces huiles lors de ce traitement thermo-oxydatif.

Tableau X : Rapport quantité de frites sur volume d'huile de bain.

Nombre de fritures	Volume d'huile (ml)	Quantité de frites (g) dans chaque bain (1/23)
1	3000	120
2	3000	120
3	3000	120
4	3000	120
5	3000	120
6	2400	96
7	2400	96
8	2400	96
9	2400	96
10	2400	96
11	1800	72
12	1800	72
13	1800	72
14	1800	72
15	1800	72
16	1200	48
17	1200	48
18	1200	48
19	1200	48
20	1200	48

II. Méthodes d'analyses

Pour suivre l'évolution de l'altération des huiles au cours de leur utilisation en friture, des analyses physiques ont été effectuées sur ces huiles à l'état frais et sur les huiles des bains de fritures.

II.1. Indice de couleur

II.1.1. Principe

Ce paramètre est déterminé conformément à la norme ISO 15305, (édition 1998-09-15). Il est mesuré à l'aide d'un appareil appelé : colorimètre « Lovibond » (*figure 8*). Il renferme trois cellules de verre de couleurs standard : jaune, rouge et bleu, des lames de compensation standard incolore et une cellule de verre à faces parallèles (*Annexe I*). L'huile à analyser est placée dans une cuve à face parallèle. Le principe de cette méthode consiste à comparer la couleur de la lumière transmise par cette huile par rapport à la lumière, transmise par les lames colorées standardisées.

II.1.2. Spécification et paramètres de l'appareil « lovibond »

Les spécifications et les paramètres de « lovibond » portés dans le catalogue de cet appareil sont intégrés dans *le tableau XIII*.

Tableau XI : Les spécifications et les paramètres de l'appareil « lovibond ».

Principe de mesure		La transmission ou la réflexion
La gamme de couleur	Rouge	0.1- 0.9, 1.0 à 9.0, 10.0 à 70
	Jaune	0.1-0.9, 1.0 à 9.0, 10.0 à 70
	Bleu	0.1-0.9, 1.0 à 9.0, 10.0 à 40
	Neutre	0.1-0.9, 1.0-3.0
Résolution		0,1 unités « Lovibond ».
Système optique		Fente de 11 verres teintés
Source lumineuse		Lampe au tungstène-halogène 12 V 2, 10W.
système d'observation		Réglable, verres prismatiques bleu pour normaliser la lumière
plateaux d'analyse des couleurs		1
Nombre de filtres		11 Filtres de couleur de comparaison
Nombre de Chambre d'échantillons		01 chambre d'échantillon avec des panneaux en PVC blanc
Plaques blanche de comparaison		Prophylactique
Cuvette en verre carré		1

II.1.3. Expression des résultats

Les résultats s'expriment en termes de nombre d'unités rouges (R) et jaunes (J) nécessaires pour obtenir la couleur correspondante.



Figure 8 : Colorimètre « Lovibond » (ANONYME, 2017_b).

II.2. Mesure du taux des composés polaires (ISO 8420)

Lors de la réaction d'oxydation, les huiles de friture donnent naissance à différents produits de décomposition. Ceux-ci sont désignés par le terme anglais « Total Polar Materials » (composés polaires totaux) (ANONYME, 2014). Le pourcentage de TPC est défini comme étant le pourcentage en poids de composés d'altération néoformés au cours du chauffage des huiles de friture (GUILLÈNE et URIARTE, 2011).

Le principe de l'appareil utilisé dans notre étude (figure 9) est basé sur les mesures de la constante diélectrique de l'huile qui a une relation avec le TPM (STIER, 2004). La mesure des composés polaires de l'huile se fait par un nommé « Testeur OptiFry » (Figure 9). Cet appareil permet une mesure précise des composés polaires présents dans l'huile et une approche responsables de la dégradation des huiles de friture (Annexe 2).

L'avantage de la mesure de ce paramètre est de connaître et se situer dans la zone de friture optimale permettant d'obtenir des frites croustillantes et de goût caractéristique des aliments frits. Mais, lorsqu'on continue le chauffage et dépasse cette zone, l'huile continue de se décomposer et devient impropre à la consommation. Il a été admis que la zone de friture optimale se situe approximativement entre 14 et 25% de composés polaires (ANONYME4, 2014).



Figure 9 : Testeur OptiFry (ANONYME, 2017c)

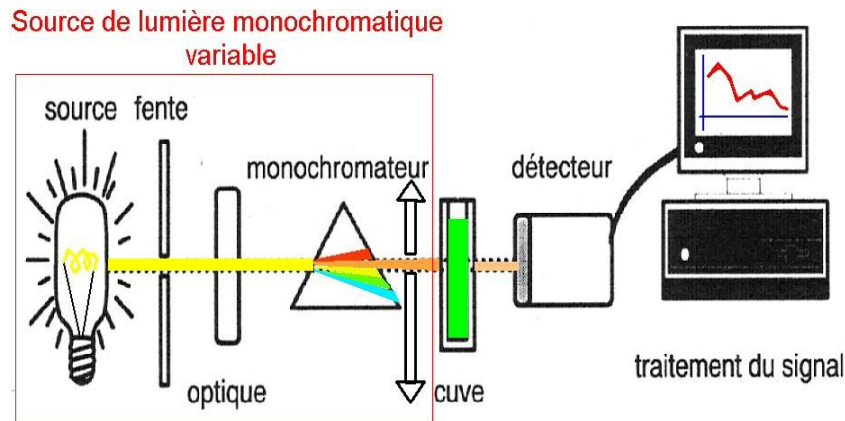
II.3. Dosage des polyphénols totaux

Les polyphénols produits par les végétaux en tant que métabolites secondaires constituent une large gamme de molécules chimiques, dont leur nature chimique et teneur sont extrêmement variables d'une espèce à autre. Plusieurs méthodes analytiques peuvent être utilisées pour la quantification des polyphénols totaux. L'analyse par le réactif de Folin-Ciocalteu est la plus utilisée (PORTES, 2008).

La concentration des CP totaux a été estimée par la méthode de Folin-Ciocalteu qui repose sur la grande oxydabilité de ces composés (Annexe 3). Le réactif utilisé est un mélange de phosphomolybdate et tungstate de sodium, qui est réduit lors de l'oxydation des phénols en milieu alcalin en un chromogène de couleur bleu. La coloration produite est proportionnelle (absorption maximale comprise entre 725 et 750nm) à la quantité en CP totaux (GUTFINGER, 1981).

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une structure chimique donnée en solution, plus cette espèce est concentrée, plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre (figures 10 et 11) préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s) (MARTIN et ANDRIANTSITOHAINA, 2002).



Figure 10 : UV-Visible Spectrophotomètre Perkin Elmer (ANONYME , 2017_d)**Figure 11** : Schéma d'UV-visible du Spectrophotomètre Perkin Elmer (ANONYME, 2017_e)

II.4. Dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite

Une caractéristique commune des traces des différents métaux susceptibles d'être présents dans les corps gras est leur teneur très basse, de l'ordre de ppb pour certains. Il est donc nécessaire pour les doser de disposer d'un outil analytique suffisamment sensible et spécifique (KARLESKIND, 1992).

La méthode de l'absorption atomique permettant le dosage des métaux lourds en solution constitue, historiquement, la première application de cette méthode au dosage direct de ces éléments dans le corps gras (GOUPY, 1988).

II.4.1. Principe

En absorption atomique à four graphite, la mise en solution de l'échantillon est nécessaire dans la plupart des cas (Annexe 4.1). Cependant, l'échantillon est injecté dans un tube en graphite et chauffé électro-thermiquement pour atomiser l'analyte. (ANONYME, 2016).

La Spectrométrie d'Absorption Atomique électrothermique (SAA) (figure 12 et 13) a permis, d'améliorer considérablement les limites de détection de la SAA flamme. Néanmoins, cette technique engendre de très nombreuses interférences de diverses natures, et les développements actuels sont essentiellement dirigés vers la réduction de ces interférences. (DEGALLAIX et LLSCHNER, 2007).

Les étapes d'obtention de la population d'atomes sont les suivantes :

- dépôt de l'échantillon sur la plate forme du tube (four graphite),
- séchage de l'échantillon.
- décomposition, minéralisation ou pyrolyse, qui permet de simplifier la matrice, d'éliminer les fumées et les vapeurs moléculaires.

L'énergie d'excitation d'un électron peut être d'origine thermique, cinétique ou lumineuse. Dans le cas de la SAA, cette énergie est lumineuse. La quantité d'énergie

lumineuse absorbée est directement proportionnelle à la concentration atomique. Le choix d'une source lumineuse spécifique et de longueur d'onde caractéristique d'un élément permet alors de doser sélectivement un métal parmi tous les atomes formés (HOENIG et KERSBIEC, 1990). L'absorbance suit la loi de Beer-Lambert (DEGALLAIX et LLSCHNER, 2007):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot \ell \cdot N \quad (1)$$

- I_0/I est la transmittance de la solution (sans unité).
- A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).
- ε est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- ℓ est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
- N c'est la concentration molaire de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme une densité (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

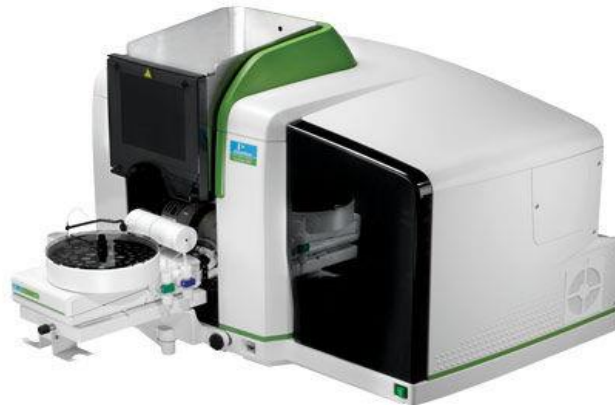


Figure 12 : Spectromètre d'absorption atomique à Four graphite Perkin Elmer *PINAACLE 900F* (ANONYME, 2017_f).

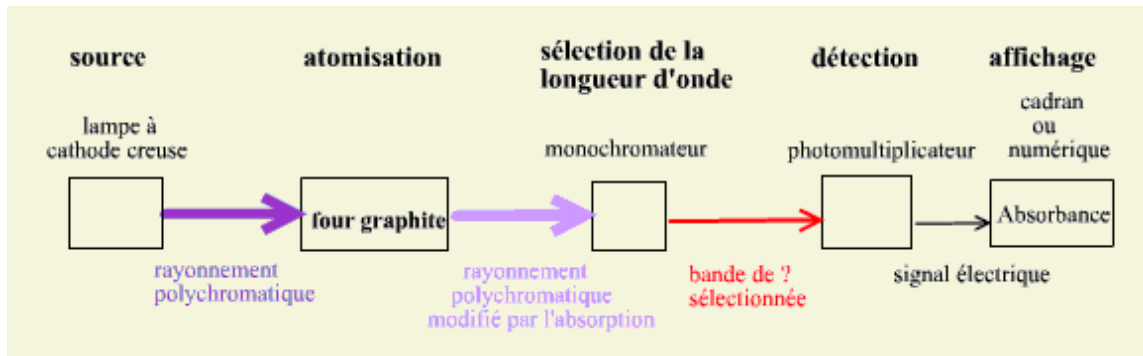


Figure 13 : Schéma de spectromètre d'absorption atomique à Four graphite (ANONYME, 2017g)

II.4.2. Etalonnage

Pour chaque élément à doser, on prépare, d'abord, une gamme d'étalons à différentes concentrations (en fonction du type de métal)(Annexe 4.2)(HOCQUELLET, 1984).

II.4.3. Programmation thermique

Un programme thermique comprend les trois étapes suivantes (Annexe 4.3) (DEGALLAIX et LLSCHNER, 2007).

II.5. Détermination de la composition en acides gras

Dans notre étude, les profils en acides gras des huiles raffinées à l'état frais et après les essais de fritures ont été déterminés conformément à la norme ISO 5509 : 2000, chapitre 5 de la méthode IUPAC 2. 301) et ce en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectromètre de masse (CPG-SM).

La chromatographie permet, certes, à elle seule de séparer correctement les différents constituants d'un mélange. Néanmoins, l'interprétation structurale permettant une identification certaine des constituants du mélange est délicate. Afin d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique, il a été décidé de la couplée avec une autre méthode physique d'investigation, et ce après séparation chromatographique pour une interprétation efficiente des résultats ; ce perfectionnement a été concrétisé dès 1960 avec la combinaison entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse CPG-SM (DE MAACK et SABLIER, 1994).

II.5.1. Principe

Le principe de cette méthode consiste à transférer par le gaz vecteur (phase mobile) les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse dans le spectromètre de masse au niveau duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse (Figure 14 et 15). La comparaison informatique du spectre d'un pic inconnu avec une ou plusieurs bibliothèques de référence permet son identification à condition que la similitude des spectres, inconnus et référence, soit suffisante et que les indices de rétention soient identiques, dans des conditions opératoires comparables (DESJOBERT et al., 1997; BRUNETON, 1999).



Figure 14 : Chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectromètre de masse PerkinElme® Clar msus® SQ 8 N640014.b (ANONYME, 2017_h)

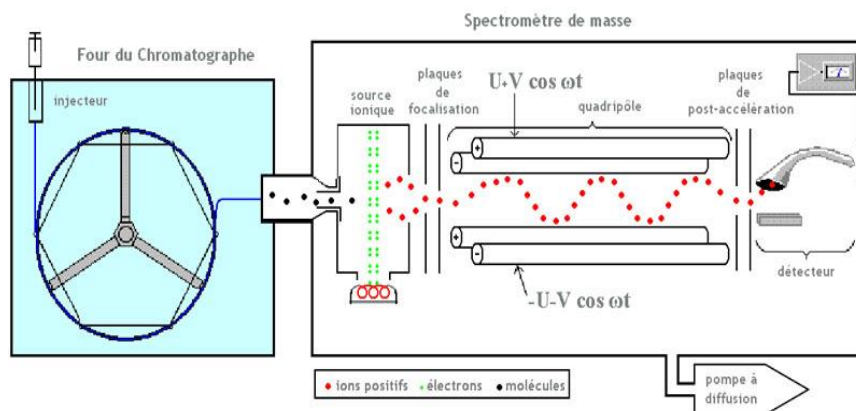


Figure 15 : Schéma général du chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (ANONYME, 2006).

II.5.2. Transformation en esters méthyliques

Selon les normes du conseil oléicole international (*COT/t.20, 2012*), avant analyse, les acides gras doivent être convertis en esters méthyliques par saponification puis par estérification (*Annexe 5*). En effet, les lipides sont tout d'abord saponifiés par l'action d'une solution d'hydroxyde de potassium dans du méthanol, puis estérifiés par une solution de Hexane ou heptane en excès de méthanol *figure 16*.

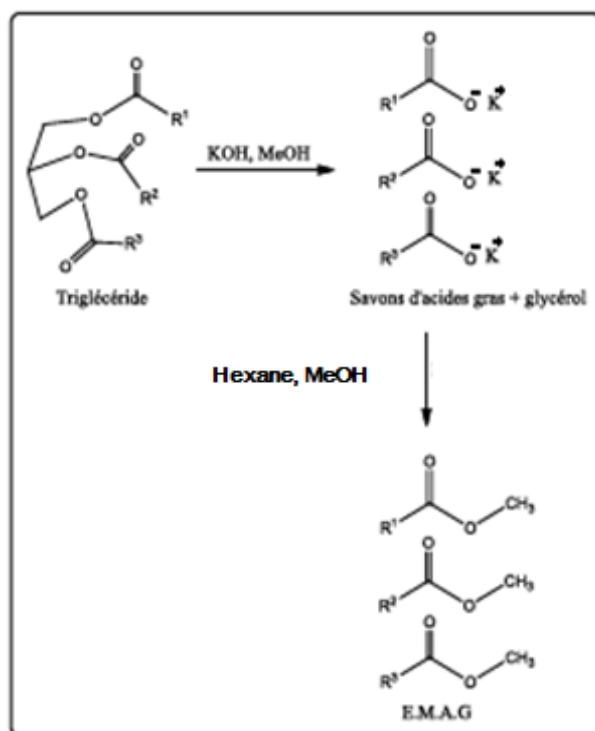


Figure 16 : Transformation des acides gras en esters méthyliques.

II.5.3. Chromatographie des esters méthyliques

L'analyse des esters méthyliques est réalisée à l'aide du chromatographe *SQ 8 GC* muni d'un détecteur à spectromètre de masse (*MS*). La teneur en chacun des AG est exprimée en pourcentage par rapport à l'ensemble des AG existants dans l'échantillon d'huile analysée.

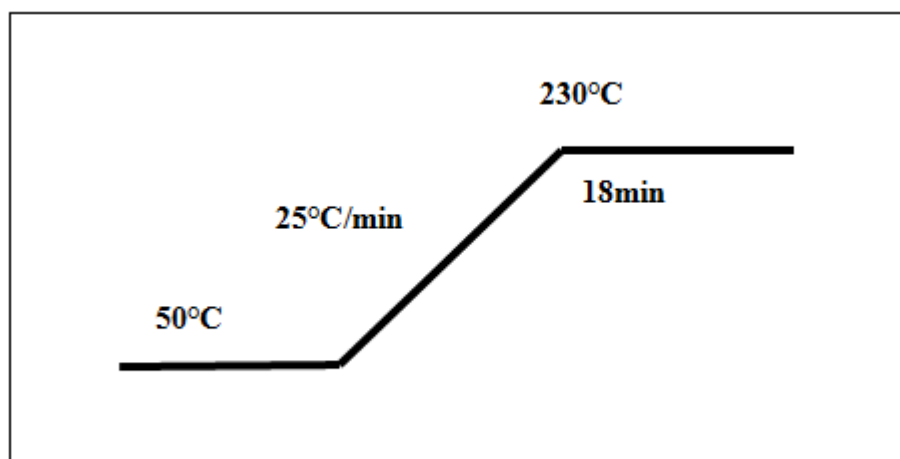
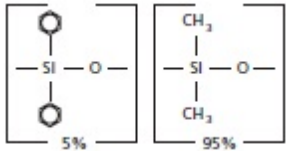


Figure 17 : Programmation de température optimisée (GC/MS)

Tableau XII : Paramètres GC-MS et conditions opératoires optimisé pour les esters méthyliques.

Condition opératoire	PerkinElme® Clarus® SQ 8 GC/MS
Four	
Température d'injection	250°C
Température de l'interface	250°C
Température initiale	70°C
Montée en température	20°C/min
Température finale	250°C
Colonne	
Caractéristiques :	Elite 5MS 30mx0.25mmx0.25µm (95%diméthyl / 5%phénylpolsiloxane)
	
	Figure : Structure de la colonne utilisée.
Gaz vecteur	hélium
Débit	1 ml/min
Split	50 : 1
Longueur	30m
Diamètre intérieur	0,25mm
Epaisseur du film	0,25 µm
Spectromètre de masse	
Scan m/z	40 à 500
Délai d'allumage du filament	3min
Energie de collision	70 eV
Ligne de transfert	250°C
Température de la source	230°C
Arrêt d'analyse du solvant	2min
Multiplicateur	1.400 v
Courant du filament	0,08 A
L'intervalle de balayage	[45-450] uma
Volume d'injection	1 µL

III. Analyse statistique

Le traitement statistique des résultats obtenus sur les analyses (Indice de couleur, les composés polaires et les composés phénoliques) est réalisé par l'utilisation du logiciel STATBOX. Il consiste à une analyse de la variance à deux facteurs étudiés (la marque d'huile utilisée et le nombre de friture).

IV. Résultats et discussion

IV.1. Indice de la couleur

La couleur est le premier critère auquel nous sommes intéressés pour évaluer le niveau de stabilité ou d'altération des huiles raffinées fraîches durant leur utilisation en friture dans des conditions de laboratoire.

De nombreux auteurs (CHEN *et al.*, 2013 ; MBA *et al.*, 2014 ; WENSTRUP *et al.*, 2014) ont suggéré que la couleur est un paramètre important dans l'évaluation de la qualité d'une huile de friture.

En effet, la couleur est un indicateur, même si subjectif, utilisé dans les industries alimentaires pour une surveillance rapide de la qualité des huiles des fritures (AHMAD-TARAMZI *et KARIMAH.*, 2015). Pour rappel, la couleur des huiles est essentiellement liée à la présence des chlorophylles, de la phéophytine ainsi que des caroténoïdes (GANDUL-ROJAS *et MINGUEZ-MOSQUERA*, 1996).

En plus de la couleur, l'altération des huiles au cours des fritures répétées se manifeste, aussi, par la modification de l'odeur, la formation de la mousse, etc. (GRANDGIRARD, 1992). Par ailleurs, FREDOT (2005) affirme que le point de fumée des huiles diminue selon leurs niveaux d'altération. Par conséquent, la qualité organoleptique du produit frit diminue, elle se traduit par le changement de la couleur des frites au fur et à mesure que le processus de friture avance.

Le premier signe d'altération se manifeste généralement par une intensification de la couleur d'origine de l'huile. Les cinq huiles raffinées utilisées dans notre étude sont de couleur jaune à jaune claire. Les résultats obtenus et intégrés dans le *tableau XIII* montrent que le nombre d'unités jaune (*J*) et rouge (*R*) augmentent en fonction du nombre de fritures.

Tableau XIII: Indices de couleurs jaune et rouge des huiles avant et après fritures

Nombre de fritures	Couleurs des huiles									
	«M1»		«M2»		«M3»		«M4»		«M5»	
	<i>J</i>	<i>R</i>	<i>J</i>	<i>R</i>	<i>J</i>	<i>R</i>	<i>J</i>	<i>R</i>	<i>J</i>	<i>R</i>
0	12,0 ^g ±2	1,3 ^{d*} ±0,2	10,0 ^h ±2	1,0 ^f ±0,0	20,0 ^{d*} ±2	1,3 ^{d*} ±0,1	18,0 ^{e*} ±2	1,0 ^f ±0,2	9,0 ⁱ ±0	0,8 ^g ±0,1
5	15,0 ^f ±1	1,5 ^{c*} ±0,1	14,0 ^g ±1	1,6 ^c ±0,2	24,0 ^{b*} ±2	1,6 ^c ±0,0	21,0 ^d ±2	1,2 ^e ±0,1	10,0 ^h ±1	1,1 ^{e*} ±0,0
10	19,0 ^e ±1	1,6 ^c ±0,2	19,0 ^e ±2	1,8 ^{b*} ±0,2	26,0 ^{b*} ±1	1,9 ^b ±0,1	23,0 ^{c*} ±1	1,2 ^e ±0,1	12,0 ^h ±1	1,5 ^{c*} ±0,1
15	24,0 ^c ±2	1,4 ^d ±0,1	28,0 ^b ±2	2,3 ^a ±0,1	28,0 ^b ±1	2,3 ^a ±0,2	27,0 ^b ±2	1,3 ^{d*} ±0,0	19,0 ^e ±2	1,3 ^{d*} ±0,2
20	29,0 ^{a*} ±1	1,5 ^{c*} ±0,2	29,0 ^{a*} ±1	2,0 ^{a*} ±0,1	30,0 ^a ±1	2,1 ^a ±0,1	29,0 ^{a*} ±1	1,4 ^d ±0,0	29,0 ^{a*} ±1	1,4 ^d ±0,1

Les lettres en minuscule indiquent des différences très hautement significatives (p=0) de l'intensité de la couleur jaune et rouge entre les cinq huiles étudiées et les cycles de friture (Annexe 6).

Ces résultats sont une moyenne de 3 répétitions.

Les intensités de la couleur jaune des huiles fraîches utilisées dans les essais de friture sont de 12.0, 10.0, 20.0, 18.0 et 9.0 respectivement pour les marques «M1», «M2», «M3», «M4» et «M5». Cependant, l'intensité de la couleur rouge de ces huiles raffinées à l'état frais

n'est que de 1.3 pour l'huile «M1» et l'huile «M3» ; les valeurs pour « M2 » et «M4» sont identiques 10.0; l'huile «M5» en a la plus faible intensité (0.8).

L'analyse statistique a révélé une différence significative entre les intensités de couleur de ces huiles raffinées fraîches. Cette différence pourrait être due au facteur variétal (type de l'oléagineux), à la différence de la qualité de l'huile brute extraite et au type de raffinage adopté. D'autres paramètres interviennent dans l'expression de ce critère organoleptique, on en cite : la qualité des graines oléagineuses triturées, les conditions de leur stockage et conditionnement, le mode d'extraction et les conditions de transport de l'huile brute.

D'après les résultats obtenus pour les huiles fraîches, les intensités des couleurs jaune et rouge sont en concordance avec la norme (spécification) en vigueur dans la raffinerie *Cevital*, ainsi que la norme *ISO15305*, (1995), pour lesquelles la couleur jaune est évaluée au maximum à 12 (*J12*) et l'intensité de la couleur rouge n'est que de 1.2 (*R1.2*) pour les huiles de tournesol, ce qui conforme avec l'huile «M5». Cependant, ces deux indices de couleurs enregistrés pour l'huile «M3» sont supérieurs à ceux de la norme interne de entreprise, (*J20* vs. *J14.0* ; *R1.3* vs. *R1.2*). L'intensification de ces couleurs pourrait être due à la qualité sensorielle de l'huile de soja utilisée dans la formulation de cette huile mixte, un coupage des huiles de soja et de tournesol.

Les deux autres huiles («M1» et «M2») fabriquées dans d'autres raffineries, les intensités de leurs couleurs des huiles fraîches sont conformes à la norme *ISO15305*(1995) pour lesquelles la couleur est évaluée de (*J15* et *R1.5*). Ceci dénote le niveau de qualité appréciable des huiles raffinées commercialisées dans notre pays.

Néanmoins, les intensités de la couleur jaune de « nos » huiles sont nettement supérieures à celles des huiles de tournesol et soja analysées par *PANTZARIS* (1998) ; les valeurs notées sont respectivement de (*J9* vs. *J2*, *R0.8* vs. *R0.7*) et (*J11* vs. *J3.3* ; *R1.15* vs. *R0.5*); sur des huiles de l'oléine de palme et d'olive, les valeurs obtenues par cet auteur sont (*J7.2* et *R1*); (*J8.2* et *R1*) en utilisant le Lovibon Tintometer à cellule 1^{''}.

Cet écart peut être dû à plusieurs facteurs, on en cite : la variété des oléagineux traités, la qualité des graines triturées, le mode d'extraction de l'huile brute, les conditions de conservation de cette huile brute, les conditions de son transport jusqu'à la raffinerie, le mode de raffinage adopté, les conditions d'entreposage de l'huile raffinée, etc.

La technique de raffinage adoptée est déterminante dans l'expression des deux couleurs dans les huiles raffinées fabriquées. En effet, *SAMUEL et al.*, (1984) ont constaté des intensités de couleur différente lors de l'utilisation de la soude NaOH et borohydrure de sodium à différentes concentrations au cour de dégommeage des huile de soja. Ils ont notés des valeurs de *J20*, *R1.4* ; *J15*, *R1.1* et *J9*, *R0.5* respectivement pour les doses 250, 500 et 1000ppm de Borohydrure de Sodium.

Ainsi, les valeurs d'intensité de la couleur obtenue lors de l'utilisation des concentrations de 500 et 1000 ppm sont proches respectivement de « M1 » et « M2 ». Dénotent une bonne maîtrise du processus de raffinage, précisément à l'étape de la décoloration. Cette dernière a, en effet, pour but l'élimination des pigments colorés contenus dans les huiles brutes importées ; ces pigments sont représentés par la chlorophylle et les caroténoïdes, lesquels sont extraits grâce à leur adsorption sur la terre décolorante utilisée à cet effet, combinée à l'installation du vide (technique sous vide) et une température de 95°C à 110°C avec une agitation intense durant 30 minutes. La terre, ainsi chargée en pigments, est alors séparée de l'huile par filtration (COSSUT, 2002 ; VIERLING, 2003).

Pour l'huile élaborée par l'entreprise C.O.G.B/Labelle, en l'occurrence l'huile «M1», les valeurs obtenues dans notre étude sont supérieures à celles obtenues par HADDAD et LALLALI (2012) ayant travaillé sur cette même marque d'huile. Ils ont noté une intensité de 5 pour la couleur jaune et 0.0 pour la couleur rouge ; ces valeurs correspondent parfaitement à la norme de cette entreprise.

Il ressort de l'analyse de la variance que la marque d'huile et le nombre de friture à une influence très hautement significative ($p=0$) sur l'intensité des couleurs rouge (*R*) et jaune (*J*). On remarque une augmentation de l'intensité de la couleur rouge et de la couleur jaune pendant les essais de friture. L'augmentation de l'intensité de la couleur jaune des différents bains de fritures pourrait être due à la diffusion des caroténoïdes de couleur jaune-orange, contenus dans de l'épiderme des tubercules de pomme de terre (MORRIS *et al.*, 2004).

Le changement de l'intensité de la couleur des huiles utilisée en friture est le résultat du déroulement des réactions d'oxydation, de polymérisation, de carbonisation et de brunissement (PAUL et MITTAL, 1997).

Ainsi, l'obscurcissement des huiles des bains de friture peut être dû à la dégradation du β -carotène, à la transformation des phénols et les tocotriénols et une augmentation des d'acylglycérols polymérisés absorbant en UV (PETERSEN *et al.*, 2013). En effet, l'indice de couleur augmente avec le prolongement du temps et de l'augmentation de la température de friture (OGANE *et al.*, 2016).

Les caroténoïdes sont des composés terpéniques très conjugués, de formule brute $C_{40}H_{56}$. Ils absorbent fortement dans le domaine du visible. Elles se présentent sous plusieurs types (α , β et γ). Le β -carotène est un désactivant de l'oxygène ; son effet protecteur ne se manifeste, cependant, qu'à des teneurs supérieures à 1mg par Kg d'huile, soit 1ppm. L'altération de la couleur d'une huile soumise à un traitement thermique pourrait être due à l'accumulation des produits de dégradations des caroténoïdes. En effet, l'indice de couleur est une mesure de la totalité de la dégradation des produits qui ont conduit à la modification de la couleur des huiles de fritures (FIRESTONE *et al.*, 2007).

La lutéine et le β -carotène, de couleur foncée, sont les principaux caroténoïdes rencontrés. Pour la couleur rouge, son augmentation, même légère, pourrait être due à l'oxydation de l'acide phénolique libérant des composés colorés. Par ailleurs, la diffusion des

substances phénoliques de la pomme de terre pourrait expliquer cette coloration plus intense ; les tannins, les flavones et les xanthocyanes conférant une couleur jaune, rouge ou violette (ANONNYME, 2017i), diffusent dans le bain durant la friture. De plus, la décomposition de ces pigments, tels que les caroténoïdes et chlorophylles en divers composés dans des huiles de bains portés à une température élevée (POKORNY 2003 ; VILLIERE, 2006). Aussi altération de la couleur pourrait être due à l'accumulation des produits de dégradations des caroténoïdes.

Ces pigments sont également impliqués dans les mécanismes de l'auto-oxydation et de la photo-oxydation de l'huile pendant son entreposage. La concentration de chlorophylle change selon la variété, la température et la durée du traitement thermique des grains oléagineux (PAULL et CHEN, 2000 ; GARACIA et al., 2001), ainsi que la culture agricole, le sol, le climat et le degré de maturation des grain oléagineux (BOSKOU, 1996 ; COVAS et al., 2007). A la lumière, la chlorophylle favorise la formation des radicaux de l'oxygène et accélère l'oxydation, mais dans l'obscurité, la chlorophylle agit en tant qu'antioxydant (BENSALEM, 2014).

Les figures 18.1 et 18.2 illustrent l'évolution du nombre d'unités de jaune et de rouge en fonction du nombre de fritures, pour les cinq huiles analysées. L'intensification de la couleur jaune est plus prononcée pour les fritures menées avec les huiles «M2», «M3», «M4» qu'avec les huiles «M1» et «M5».

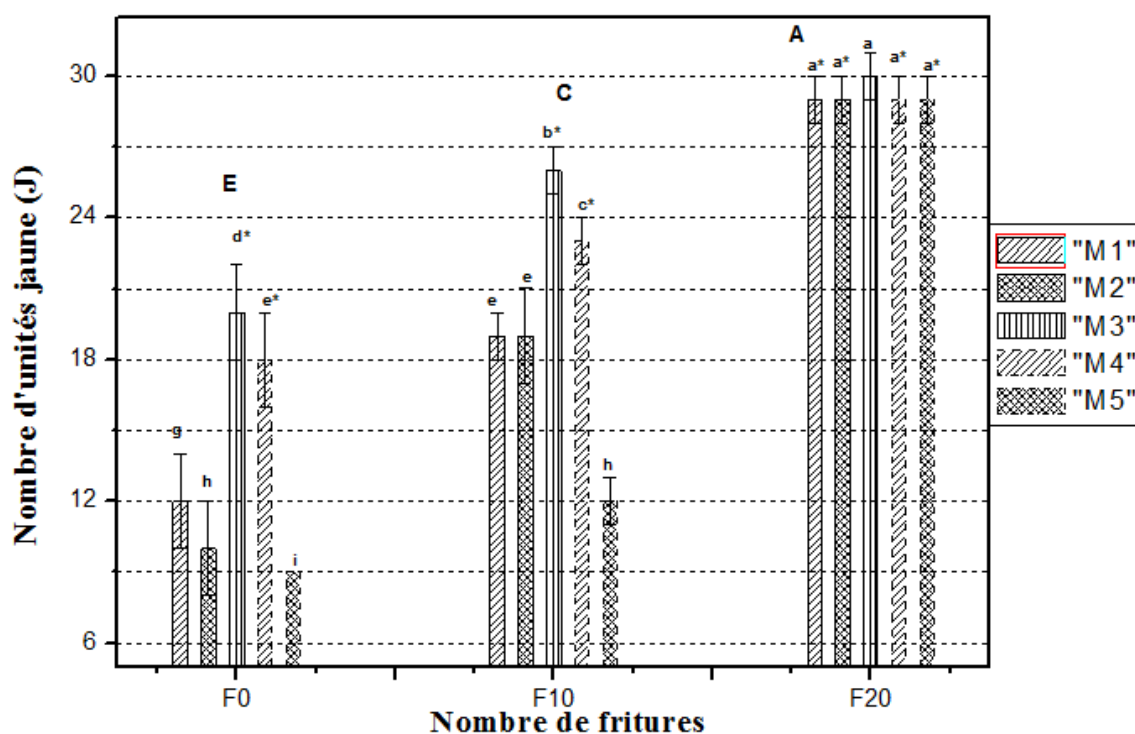


Figure 18.1: Evolution du nombre d'unités jaune (J) des l'huiles aux cours des fritures.

Les lettres majuscules A, C, et E indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) à chaque cycle de friture. Les lettres en minuscule a, a*, b*, c*, d*, e, e*, g, h, et i indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) de la couleur jaune (J) entre les cinq huiles étudiées pour toutes les huiles (Annexe6.1).

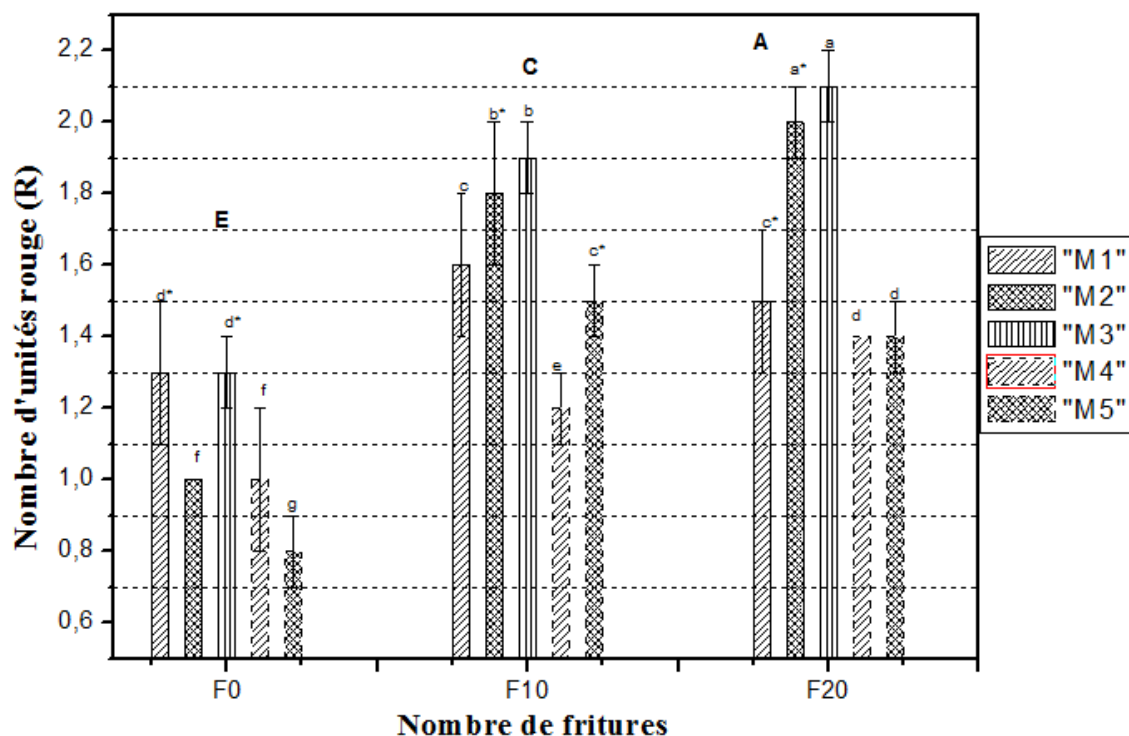


Figure 18.2: Evolution du nombre d'unités rouge (R) des l'huiles aux cours des fritures. Les lettres majuscules A, C, et E indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) à chaque cycle de friture. Les lettres en minuscule a, a*, b, b*, c, c*, d, d*, e, e*, f, et g indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) de la couleur rouge (J) entre les cinq huiles étudiées pour toutes les huiles (Annexe 6.2).

La couleur foncée (J et R) des huiles de bains de friture est attribuée à une accumulation de pigments, de composés polyphénoliques et de caroténoïdes (MELTON *et al.*, 1994). L'intensification de la couleur (bruns) des huiles serait, également, due à la formation de substances macromoléculaires, dites mélanoides; ces dernières résultent de la réaction de Maillard, interaction entre les composés carbonylés et les fonctions amines des protéines de la pomme de terre (GUPTA, 2005).

Les intensités des deux couleurs dans les 10^{ème} bains de fritures menées avec les huiles «M1» – «M5» sont respectivement de $19J+1.6R$, $19J+1.8R$, $26J+1.9R$, $23J+1.2R$ et $12J+1.5R$. Ainsi, les nombres d'unités d'augmentation sont respectivement de $7J+0.3R$, $9J+0.8R$, $6J+0.6R$, $5J+0.2R$ et $3J+0.7R$.

L'intensification de ces deux couleurs est la plus élevée pour l'huile «M2» en la comparant aux autres huiles. Il a été montré que la couleur d'une huile riche en β carotène ($> 1\text{ppm}$) s'altère fortement lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique, l'accumulation des produits de dégradations des caroténoïdes est responsable de cette altération (FIRESTONE .2007).

Les intensités des deux couleurs dans les 20^{ème} bains de fritures menées avec les huiles «M1» – «M5» sont respectivement de $29J + 1.5R$, $29J+2R$, $30J+2.1R$, $29J+1.4R$ et

$29J+1.4R$. Ainsi, les nombres d'unités d'augmentation sont respectivement de $7J+0.3R$, $9J+0.8R$, $6J+0.6R$, $5J+0.2R$ et $3J+0.7R$.

Les pourcentages d'augmentations de la couleur rouge à la vingtième friture par rapport aux huiles à l'état frais se présentent comme suit : $170\%J+15\%R$, $180\%J+100\%R$, $50\%J+62\%R$, $61\%J+40\%R$ et $222\%J+75\%R$ respectivement pour les huiles «M1» – «M5».

Les augmentations les plus élevées sont enregistrées pour l'huile «M1» et «M2» par rapport aux autres huiles analysées. En s'appuyant sur les données rapportées par *FIRESTONE (2007)*, on suggère que l'huile «M2» contient plus de β carotène que les autres huiles raffinées fraîches utilisées dans notre étude, cela est dû à leur enrichissement en provitamine A comme indiqué sur l'étiquette de l'emballage de cette huile (M2). Il a été rapporté que les huiles végétales à l'état brut en contiennent quelques centaines de mg/kg ; mais, ces pigments sont éliminés en grande partie lors du raffinage (*MORIN et al., 2012*).

L'augmentation la plus élevée est enregistrée pour l'huile «M2 » par rapport aux autres huiles analysées explique leur enrichissement en β carotène cependant, sachant que une teneur supérieur 1ppm provoque l'altération de la couleur d'une huile soumise à un traitement thermique pourrait être due à l'accumulation des produits de dégradations des caroténoïdes (*FIRESTONE ,2007*).

Le profil en acide gras de l'huile «M5», qui contient une proportion plus élevée d'Acides gras polyinsaturés que les huile « M1 », « M2 », « M3 », « M4 », peut être l'huile la plus susceptible de polymérisation et la modification de la couleur.

A la fin de la friture, *AHMAD-TARAMZI et ISMAIL, (2014)* ont constaté que les unités de la couleur des huiles de palme ont augmenté. Les produits de brunissement générés diffusent dans le bain de friture et par voie de conséquence, il se produit un obscurcissement des huiles après 56 heures de friture en enregistrant une valeur $21.2R$. L'assombrissement de la couleur pourrait être dû à la richesse de ces huiles en pigments, tocophérols et en particulier les tocotriénols ; ces molécules sont sensibles à la formation de polymères de quinone de couleur rouge brunâtre (*ONAL-ULUSOY et al., 2013*). De plus, la modification de la couleur est en relation avec l'augmentation de la polarité dans l'huile de bains de friture (*AHMAD-TARAMZI et KARIMAH., 2015*).

L'altération de la couleur d'une huile utilisée en friture pourrait être due à plusieurs facteurs, on en cite : la composition de l'huile à l'état frais, l'accumulation de composés conjugués et des produits d'oxydation, la formation de polymères, déroulement de la réaction entre le glucose et la glycine, les pigments de l'huile et ceux contenus dans la pomme de terre (*ALADEDUNYE, 2015*).

Les modifications de la couleur subies par les huiles lors de leur utilisation en friture ne sont pas dues seulement à l'oxydation des acides gras, mais également à la transformation des acides aminés et des glucides de l'aliment à frire (*ROE et FAULKS, 1991*).

En outre, le brunissement des huiles pourrait provenir aussi de la décomposition des substances colorantes naturelles présentes dans l'huile initiale. D'après *POKORNY (2003)* et *VILLIERE (2006)*, les pigments tels que les caroténoïdes et les chlorophylles sont décomposés pendant les fritures en divers composés, responsables de la couleur brune des huiles.

L'assombrissement des huiles lors de la friture est dû à la formation de polymères de composés carbonyles insaturés et de composés non polaires de produits alimentaires solubilisés dans l'huile. La couleur sombre de bain de friture se produit lors de l'altération des pigments et la décomposition des acides gras sous l'effet de la température durant la friture (*NAYAK et al., 2015*). La modification de la couleur peut être due à la caramélisation des nutriments de la pomme de terre, ce qui provoque l'augmentation de la valeur J et R (*AHMAD-TARAMZI et KARIMAH., 2015*).

Dans la méthode adoptée pour évaluer la couleur des huiles lors de la friture, l'intensité du jaune a été considérée comme moins importante que celle du rouge. Une proportion de 10 unités de jaune pour chaque unité de rouge peut être adoptée pour les huiles, dans lesquelles la couleur rouge est inférieure à 3,5 et des niveaux plus élevés de jaune sont spécifiés pour les huiles plus foncées (*O'BRIEN et al., 2005*).

OSAWA et GONÇALVES (2012) a enregistré des intensités de la couleur rouge de 6.4 ± 0.7 , 7.3 ± 0.2 et 6.4 ± 0.7 unités à la fin du 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} cycle de friture respectivement, en utilisant une huile de 2.0 unités rouge seulement. Pour ces échantillons, les intensités de la couleur jaune sont respectivement de 56 ± 15 , 45 ± 6 et 36 ± 14 unités ; l'huile initiale utilisée n'a que 20 unités de jaune.

Selon cet auteur, les débris des frites contaminant l'huile des bains non filtrés, contribuent à cette intensification de cette couleur. Sous la température élevée, ces débris d'aliment ont subi une caramélisation, formant des particules carbonisées en suspension, ce qui a assombri davantage l'huile (*PAUL et MITTAL 1997*). De plus, la formation des produits de la réaction de Maillard (*BELITZ et GROSCH, 1999*) ainsi que, les polymères formés contribuent, également, à l'assombrissement de l'huile (*STEVENSON, et al., 1984*).

Par ailleurs, lors du chauffage, l'huile devient plus sombre, très proche de la couleur du café noir fort. Cela est dû au processus d'oxydation qui produit des substances par des mécanismes pas totalement élucidés. Le changement de la couleur de l'aliment frit, contribue aussi à ce changement de couleur de l'huile des bains après dissolution de leur surface caramélisées ; la couche fine de carbone formée n'est pas éliminée par la filtration.

Il est recommandé de surveiller la couleur des huiles de bains de friture. Les produits frits adsorbent certains pigments qui se forment dans le bain, notamment ceux libérés durant les premiers stades de la friture (*OGANE et al., 2016*). L'intensité de la couleur des produits frits est plus accentuée que celle de l'huile de bains de friture (*CHOE et al., 2007*).

Le règlement du Ministère des industries primaires (MPI), publié par le ministère de l'Agriculture des États-Unis déclare que la couleur sombre est une preuve d'une inadéquation de l'huile de friture, ce qui recommande le rejet de l'huile (*ANONYME, 1985*).

IV.2. Dosage des composés polaires totaux (CPT).

Le dosage des composés polaires est un indicateur de la qualité des huiles de friture ; il donne des informations sur la teneur globale en composés néoformés ; ces derniers ont une polarité plus élevée que celle des triglycérides des huiles à l'état frais. La réglementation actuelle limite leur taux à 25% (ROMAN 2013).

Des produits non volatils issus de la dégradation oxydative, des polymères et des produits cycliques s'accumulent dans les huiles des bains de fritures (SANIBAL et MANCINI-FILLHO, 2004).

Le contenu en CPT a été suggéré comme un bon indicateur de la qualité de l'huile de friture. Des coefficients de corrélation élevés ont été établis entre ce paramètre physique et d'autres critères, tels que : l'acidité, l'indice d'iode, l'indice de couleur, les acides gras saturés, les acides gras mono et polyinsaturés et les acide gras *trans*, mono et polyinsaturés (SANIBAL et MANCINI-FILLHO, 2004).

Dans des conditions maîtrisées de friture donnant des produits frits de bonne qualité gustative, les composés polaires totaux se forment en très petites quantités n'affectant pas la santé du consommateur (COMBE et ROSSIGNOL 2010).

D'un point de vue chimique, les composés polaires regroupent les acides gras libres, les mono et di-glycérides, les dimères et trimères de triglycérides (appelés polymères de triglycérides), ainsi que d'autres substances polaires oxydées (acides gras oxydés, triglycérides oxydés, etc.)(ANONYME, 2007).

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 TPC: quantités plus élevées en friture et faible dans l'huile fraîche.

Les paramètres physicochimiques le plus souvent contrôlés pour mesurer le degré de dégradation des huiles au cours de la friture sont l'acidité oléique, les composés polaires et les polymères de triglycérides. Ces deux derniers paramètres sont d'ailleurs réglementés en France (décret 2008-184 du 26 février 2008) avec des limites respectives de 25% et 14% (ANONYME, 2012).

Le dosage de ces paramètres s'effectue sans l'utilisation des produits chimiques, elle est en corrélation avec des méthodes officielles comme la détermination des composés polaires (GERTZ, 2000).

C'est ainsi que le pourcentage de CPT est considéré comme étant un indicateur de la dégradation des triglycérides ; il est utilisé dans plusieurs pays pour évaluer et contrôler la qualité des huiles de friture ; le maximum toléré est d'environ 25% (ANONYME, 1995) et seulement 12% de DPTG (BRIÛHL, 2014). Les valeurs des composés polaires obtenues dans notre étude sont intégrées dans le *tableau XIV*.

Tableau XIV: Formation de composés polaires au cours des fritures.

Nombre de fritures	CPT (%)				
	« M1 »	« M2 »	« M3 »	« M4 »	« M5 »
0	1,5 ^{g*} ±0,2	0,3 ^h ±0,1	1,5 ^{g*} ±0,2	1,5 ^{g*} ±0,1	1 ^g ±0,2
5	3,3 ^{f*} ±0,1	1,5 ^{g*} ±0,2	2,6 ^g ±0,3	3 ^{f*} ±0,1	3,1 ^{f*} ±0,2
10	5,9 ^{e*} ±0,1	3,4 ^{f*} ±0,3	5 ^f ±0,2	3,3 ^{f*} ±0,2	6,8 ^e ±0,1
15	9,2 ^d ±0,2	6,5 ^e ±0,1	8,2 ^{d*} ±0,2	6,1 ^{e*} ±0,2	11,7 ^{b*} ±0,2
20	12,3 ^{a*} ±0,1	10,1 ^{c*} ±0,2	11,3 ^c ±0,1	12 ^b ±0,1	19,3 ^a ±0,2

Les lettres en minuscule indiquent des différences très hautement significatives (p=0) de la teneur en composé polaire entre les cinq huiles étudiées et les cycles de friture (Annexe 7).

Ces valeurs sont une moyenne de trois répétitions

Les teneurs moyennes en composés polaires de nos huiles oscillent entre 0,3 et 1,5% soit de 1.5% pour les huiles « M1 », « M3 », « M4 » et 0.3, 1,0% respectivement pour l'huile « M2 » et « M5 ». Ces valeurs sont conformes à la norme requise dans la littérature. En effet, FARHOOSH et TAVASSOLI-KAFRANI, (2010) ont rapporté qu'une huile de bonne qualité a un taux en CPT compris entre 0,4% et 6,4%. Ces valeurs ont été obtenues à l'aide de l'appareil OPTIFRY (OPTIFRY Pour les mesures en laboratoires ou dans l'industrie alimentaire, SYNTEC (sociétés françaises spécialisées dans les professions de l'Ingénierie) recommande OPTIFRY, plus précis et plus complet pour une gestion optimisée de l'huile de friture (ANONYME, 2009).

CHEN, et al., (2013), ils ont utilisé deux méthodes pour la détermination des CPT ; la méthode Standard et Testo (270) pour quantifier le composé polaire total dans les huiles de soja. Ils ont notés une valeur de 2.3 ± 0.3 dans le cas de la méthode standard et de 12.8 ± 0.4 pour l'appareil Testo 270.

Durant les essais de fritures, ces taux augmentent pour toutes les huiles, mais à des pourcentages différents et ceci à travers les vingt cycles de fritures, comme le montre le tableau statistique des groupes homogènes. D'après l'analyse de la variance à un seul facteur et au seul de 5%, cette augmentation est très hautement significative ($p=0$). A la 5^{ème} friture, l'huile «M2» enregistre le plus faible pourcentage d'augmentation (1,2%), tandis que l'huile «M5» enregistre le taux le plus élevé, soit une augmentation de 2,1%. Le même constat a été fait à la 10^{ème} friture, l'huile « M5 » contient plus de composés polaires que les autres huiles analysées. Néanmoins, ces valeurs restent très inférieures à la limite fixée, par les organismes internationaux, La limite de la valeur de TPM en % pour l'Allemagne et la France 24%, Espagne, Italie et la Turquie 25%, la Chine, la Suisse, l'Autriche 27%.

Plusieurs pays ont suggéré qu'une huile de bain de friture avec une teneur en CPT de 25-27% devrait être rejetée (TAKEOKA et al., 1997 ; FIRESTONE, 1993). La limite maximale tolérée est de 25%.

Ainsi, et en s'appuyant sur les résultats obtenus dans notre étude où les essais de fritures ont été menés dans des conditions idéales, on suggère que ces huiles commercialisées ne s'altèrent pas facilement et peuvent, donc, être réutilisées en toute sécurité. Le nombre de fritures porté sur l'étiquette de l'emballage de conditionnement de ces huiles est de dix. Mais compte tenu des conditions sévères de fritures prévalant dans les faste Food, le nombre de fritures à réaliser doit être réduit de deux cycles sachant la toxicité des produits d'altération de ces huiles polyinsaturées.

Par ailleurs, le prolongement des fritures à vingt cycles (*figure19*) a, certes, induit une augmentation des taux de composés polaires pour toutes les huiles, mais sans pour autant atteindre ni dépasser la limite maximale fixée. Le pourcentage d'augmentation est de 10.8, 10.5, 18.3% respectivement pour les huiles « M1 », « M 3 » et « M5 », pour l'huile M2 et M3 le % d'augmentation noté est de 10.5%. Ces essais ont confirmé la sensibilité croissante de l'huile « M5 » laquelle a enregistré des taux les plus élevés confirmant, par voie de conséquence, les résultats obtenus par (*TRACHE et al., 2014*). Pour rappel, ces derniers ont noté un plus faible temps d'induction et une faible énergie d'activation des réactions d'oxydation de cette huile 100% tournesol à l'état frais ; son utilisation en friture a induit une forte accumulation des acides gras libres.

Les résultats obtenus dans notre étude ont, déjà, été signalés dans d'autres travaux antérieurs. En effet, certaines études que lors de son chauffage répété à 180°C, 200°C et 220°C, l'huile de tournesol a accumulé 25% de composés polaires ; ceux-ci correspondent à 16%, 17% et 18.5% de polymères de triglycérides, respectivement selon la température appliquée (*PERRIN, 1989*).

Les graisses et huiles ne doivent pas présenter des teneurs en composés polaires ou en polymères de triglycérides supérieures respectivement à 25 % et 14 % (*ANONYME, 2009*).

Comme pour les composés polaires, une limite maximale a été établie pour les polymères de TG. En effet, certains états membres de la communauté européenne ont retenu un taux de 14%. En Allemagne, un rapport composés polaires / polymères de triglycérides de a été établi à 2 ; ce rapport correspond à 12% de polymères de triglycérides (*PANTZARIS, 2005*). En Belgique et la République Tchèque, une valeur de polymères de triglycérides est de 10%, alors que les Pays-Bas appliquent une valeur de 15% (*OLLE, 1998*).

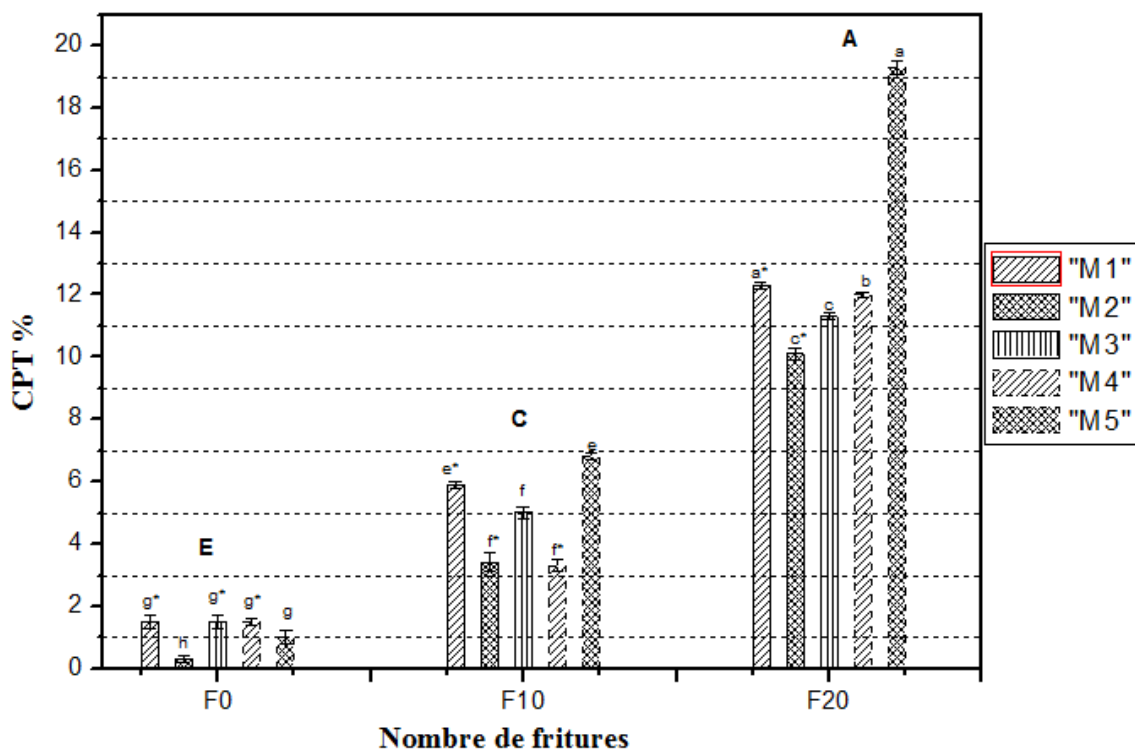


Figure 19 : Augmentation des taux des composés polaires au cours des fritures. Les lettres majuscules A, C, et E indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) à chaque cycle de friture. Les lettres en minuscules a, a*, b, c, c*, e, e*, f, f*, g, g* et h indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) des composés phénoliques entre les cinq huiles étudiées pour toutes les huiles (Annexes7).

Lors de son étude sur la stabilité de l'huile de tournesol durant des essais de fritures (2 cycles / jour, pendant 2 jours), SIMONA (2013) a testé l'efficacité de quatre ingrédients dans la réduction du taux de composés polaires ; ces ingrédients sont : l'extrait de romarin, tocophérol et les antioxydants synthétiques BHA et TBHQ. Durant les premiers cycles de friture, aucune différence significative n'a été remarquée entre l'huile de tournesol traitée et non traitée avec ces additifs ; les taux enregistrés sont de 5 et 7%. Cependant, ces différences sont devenues significatives après 4 cycles de friture. Au 6^{ème} cycle de fritures, l'augmentation des CPT de l'huile de tournesol témoin au cours des cycles de fritures jusqu'à la vingtième friture, contrairement aux huiles traitées leur augmentation est faible.

L'huile témoin atteint la valeur de 25% en CPT (limite de dégradation à des fins de régulation) après dixième friture seulement, tandis que l'huile traitée par l'extrait de romarin atteint 25% de TPC à vingtième cycles de friture.

Par ailleurs, cet auteur a remarqué que l'extrait de romarin est plus efficace que les autres ingrédients rajoutés à l'huile. Le degré de formation et accumulation de composés polaires se présente dans cet ordre croissant : l'huile de tournesol témoin > l'huile additionnée de BHA > l'huile ajoutée de TBHQ > huile avec tocophérols > huile incorporée d'extrait de romarin.

Lors des fritures l'eau apportée par l'aliment peut provoquer une hydrolyse partielle de l'huile avec libération d'acides gras libres et de glycérides partiels, voire de glycérol pouvant en conditions très drastiques conduire à l'acroléine. Le dégagement de vapeur d'eau entraîne des composés volatils oxydés responsables de l'odeur caractéristique d'huile chauffée. Le contact avec l'air entraîne quant à lui, la formation de composés oxydés, via des mécanismes radicalaires fortement catalysés par la chaleur.

Ainsi les hydroperoxydes formés à partir des acides gras poly-insaturés sont rapidement soit coupés en molécules volatiles (aldéhydes, hydrocarbures) soit remaniés sous forme d'acides oxydés porteurs d'une ou plusieurs fonctions du type hydroxyle –OH, cétone =O ou époxyde –O-. Ces acides oxydés peuvent eux-mêmes sous l'effet de la chaleur, se dimériser voire se polymériser pour conduire à des glycérides à la fois plus polaires et à plus haut poids moléculaire que les triglycérides natifs de l'huile. En parallèle, les acides gras insaturés oxydés ou non, peuvent aussi se polymériser, plus rarement se couper ou se cycliser les doubles liaisons peuvent se déplacer ou se modifier et pour former des acides gras conjugués ou *trans* (COMBE, 2010).

En plus des composés cités en haut, des acides gras *trans* se forment pendant le chauffage des huiles. Néanmoins, leur formation nécessite des conditions de chauffage drastiques. En effet, il a été rapporté qu'après 20 cycles de friture de chips de pomme de terre, réalisés dans des conditions ménagères à 180°C, les huiles testées ne présentaient qu'une légère dégradation sans pour autant dépasser les normes établies. En effet, la formation de benzopyrène n'a pas été détectée et aucune augmentation significative des acides gras *trans* n'a été signalée (ANONYME, 2012).

IV.3. Evolution des phénols totaux

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).

Par ailleurs, la réduction des divers radicaux par les polyphénols a été beaucoup étudiée afin de déterminer les éléments majeurs de l'activité anti-oxydante. Selon JOVANOVIC, (1994), grâce à leur faible potentiel redox, les polyphénols (Ar-OH) sont capables de détruire rapidement les radicaux libres oxydants, comme le super-oxyde, les peroxydes (ROO[•]), les alkoxydes (RO[•]) et l'hydroxyle suite au transfert d'hydrogène. Ainsi, la capacité anti-oxydante des polyphénols dépend non seulement du potentiel Redox du couple Ar-O[•]/Ar-OH, mais aussi de la réactivité du radical Ar-O[•].

Il a été montré que l'efficacité d'un antioxydant dépend de sa capacité à donner un atome d'hydrogène à un radical libre (ANTOLOVICH, et al., 2002 ; WANASUNDARA et SHAHIDI, 2005). De plus, l'efficacité anti-oxydante des polyphénols dépend de la stabilité de résonance de la molécule. En effet, lorsqu'un antioxydant devient radicalaire, sa stabilité est

due à la résonance de l'électron dans le cycle aromatique (WANASUNDARA et SHAHIDI, 2005, McCLMENTSCL et DECKER, 2007).

Selon leur mode d'action, les polyphénols sont classés en deux groupes. Les antioxydants primaires, également appelés anti-radicalaires, sont des molécules capables de bloquer les radicaux lipidiques formés dans l'huile, tels le L[•], LO[•] et LOO[•] par transfert d'un de leur H^o ; ceci stoppe la propagation radicalaire, grâce à la grande stabilité de leur cycle aromatique (CUVELIER et al., 2012). D'autres polyphénols sont des antioxydants secondaires ; ils agissent par des mécanismes indirects, tels que la chélation des ions métalliques de transition, tels que le fer (Fe²⁺) et le cuivre (Cu⁺) (PIETTA, 2000) ou la réduction d'oxygène ; on les appelle, aussi, des antioxydants préventifs ou encore synergistes, car ils sont souvent employés en combinaison avec les anti-radicalaires dont ils renforcent l'action (CUVELIER et al., 2012).

En outre, l'auto-oxydation des ions Fe²⁺ et Cu⁺ est une source de O₂^{•-} et de H₂O₂[•]. Ainsi, complexer les ions du fer et du cuivre sous une forme qui bloque leur activité redox est un mécanisme d'action anti-oxydante (DANGLES, 2006).

Les résultats du dosage colorimétrique des composés phénoliques totaux dans les huiles analysées dans notre étude avant et après leur utilisation en fritures sont portés dans le *tableau XV*. Ces résultats sont exprimés en milligrammes équivalent d'acide gallique par litre d'huile (EAG/litre), par référence à une courbe-étalon tracée à partir des concentrations croissantes d'acide gallique portée en *annexe 8.2*.

Tableau XV : Evolution de la teneur en composés phénoliques au cours des fritures.

Nombre de fritures	Concentration en composés phénoliques (mg/l)				
	«M1»	«M2»	«M3»	«M4»	«M5»
0	0,272b [*] ±0,010	0,307 ^b ±0,003	0,367 ^a ±0,002	0,219 ^d ±0,001	0,216 ^d ±0,040
5	0,256 ^c ±0,006	0,238 ^{c*} ±0,001	0,334 ^{a*} ±0,002	0,138 ^{f*} ±0,000	0,186 ^e ±0,000
10	0,174 ^{e*} ±0,002	0,189 ^{d*} ±0,000	0,158 ^f ±0,001	0,120 ^g ±0,000	0,139 ^{f*} ±0,000
15	0,163 ^f ±0,001	0,148 ^{f*} ±0,001	0,146 ^{f*} ±0,000	0,101 ^h ±0,007	0,113 ^{g*} ±0,001
20	0,130 ^{f*} ±0,002	0,113 ^{g*} ±0,001	0,098 ^h ±0,002	0,020 ⁱ ±0,000	0,022 ^{h*} ±0,001
% diminution 10^{ème}fr.	36%	39%	57%	46%	36%
% diminution 20^{ème}fr.	52%	63%	73%	91%	90%

Les lettres en minuscule et indiquent des différences très hautement significatives (p=0) de la teneur en composé phénolique entre les cinq huiles étudiées et les cycles de friture (Annexe8.1).

Ces résultats sont une moyenne de 3 répétitions.

L'analyse statistique a révélé une différence très hautement significative (p=0) entre la teneur en composés phénoliques de ces huiles raffinées fraîches. Cette différence pourrait être

due au facteur variétal (type de l'oléagineux), la qualité des graines oléagineuses triturées, les conditions de leur stockage et conditionnement, le mode d'extraction et les conditions de transport de l'huile brute.

Les concentrations en composés phénoliques des huiles raffinées fraîches utilisées dans les essais de fritures sont respectivement de 0.272, 0.307, 0.367, 0.219 et 0.216mg/l d'huiles «M1» - «M5». Ainsi, l'huile la plus riche est l'huile «M3», tandis que la plus pauvre est l'huile «M5».

Les valeurs obtenues dans notre étude sont inférieures à celle obtenue par *BAZI et OUYED (2016)* sur la même marque d'huile «M5» ; le taux de composés phénoliques noté a été de 6.0 mg/l d'huile «M5» fraîche.

Cependant, *LOUNI (2016)* ayant travaillé sur la même marque d'huile «M3» a noté une valeur inférieure à la notre, 0.062 contre 0.367mg /l.

AMARI et KHALIFA, (2017) ont enregistré 24.0mg de composés phénoliques /litre d'huile de la même marque «M1» et 27.0mg de composés phénoliques /litre de même marque «M2».

Nos résultats sont différents à ceux obtenus par *SIGER (2008)* dans son étude sur la teneur et l'activité anti-oxydante des composés phénoliques des huiles fraîches de soja et tournesol extraites à froid au laboratoire à partir des graines oléagineuses de soja et tournesol. Les valeurs enregistrées par cet auteur sont de 1,48 mg/l d'huile de soja et 1,20 mg/l d'huile de tournesol.

SALTA et al., (2007) ont étudié la stabilité oxydative des d'huiles végétales comestibles enrichies en polyphénols extrait de feuille d'olivier. Ils n'ont détecté aucune trace de polyphénols dans l'huile de tournesol avant son enrichissement.

Il a été établi qu'une grande quantité des phénols est retenue dans les tourteaux au cours de la trituration des graines, ce qui limite davantage la concentration de ces substances anti-oxydantes dans huiles brutes extraites (*REGIS, 2016*).

Durant le raffinage de ces huiles brutes, notamment durant l'étape de la neutralisation, les phénols sont éliminés presque intégralement, ce qui justifie les faibles valeurs trouvées dans notre étude. L'élimination de ces composés mineurs durant le raffinage est due à leur forte polarité et hydrophilité. Dans ce contexte, certains phénols simples, comme le *canolol*, moins polaire que son précurseur, l'*acide sinapique*, peuvent, toutefois, être en partie préservé. Mais, leur faible poids moléculaire conduit à leur élimination par distillation, comme ils sont détruits par les hautes températures appliquées lors de l'étape de désodorisation (*REGIS, 2016*).

Il ressort de l'analyse de la variance à deux facteurs (marques d'huiles et nombre de friture) que la teneur en composés phénoliques diminue de façon très hautement significative ($p=0$) à la dixième friture.

Les valeurs obtenues dans notre étude sont inférieures à celle obtenue par *BAZI* et *OUYED (2016)* sur la même marque d'huile «M5» pendant les dix cycles de friture ; le taux de composés phénoliques noté a été de 16.5 mg/l d'huile «M5» fraîche.

La valeur obtenue pour l'huile «M3» est supérieure à celle obtenue par *LOUNI (2016)* ayant travaillé sur la même marque ; elle a enregistré une valeur de 0,01 mg/l à la dixième friture.

A la fin de procédé de friture, plus précisément à la vingtième friture, la teneur en composés phénoliques suit la même logique de dégradation. On a enregistré une même influence des facteurs étudiés (marque et nombre de friture) sur la teneur en antioxydants ($p=0$).

Les valeurs obtenues dans notre étude sont inférieures à celles obtenues par *BAZI* et *OUYED (2016)* sur la même marque d'huile «M5» ; le taux de composés phénoliques noté est d'une valeur de 1.5mg/l à la vingtième friture contre 0,022mg/l. Cependant, les valeurs obtenues pour l'huile «M3» sont supérieurs à celles obtenues par *LOUNI (2016)* ayant travaillé sur la même marque d'huile ; elle a enregistré une valeur de 0,006mg/l sur l'huile de la vingtième friture contre 0,098mg/l.

AMARI et KHALIFA, (2017) ont étudié l'effet du temps de chauffage à 180°C sur la qualité des huiles de marques «M1» et «M2». Ils ont enregistré des valeurs de 5.15, 12.5, 10.9, 4.5 mg/l respectivement pendant 30min, 2, 4 ,6 et 8h, pour l'huile de marque « M2 », ils ont obtenu une valeur de 27mg/l d'huile fraîche et respectivement les teneurs de 17.5 ,16.5, 16.0 ,10.5 après un chauffage de 30min, 2, 4 ,6 et 8h.

Les écarts enregistrés peuvent être expliqués par la différence dans les conditions opératoires et le type d'appareil utilisé, type de raffinage, la variété et l'origine des grains oléagineux.

FINE et al., (2015) ont étudié l'impact de la trituration et du raffinage sur la teneur en polyphénols des huiles. Ils ont comparé les taux de polyphénols dans les huiles à l'état brut et après leur raffinage. Après l'opération de trituration, ils ont noté une perte de ce micronutriments de l'ordre de 2 à 7% pour l'huile de tournesol et seulement une perte de 1% pour l'huile de soja. A la fin du raffinage, ils ont enregistré des pertes presque totales de ces polyphénols, ce qui explique la faible disponibilité de ces composés dans les huiles raffinées. En revanche, après raffinage de l'huile d'olive, ces phénols demeurent encore présents ; une concentration de 0,432mg/l a été enregistrée (*OWEN, 2000*).

Durant les essais de fritures menées avec les cinq huiles analysées dans notre étude, l'évolution de la concentration en ces composés mineurs est illustrée par la (*figure20*).

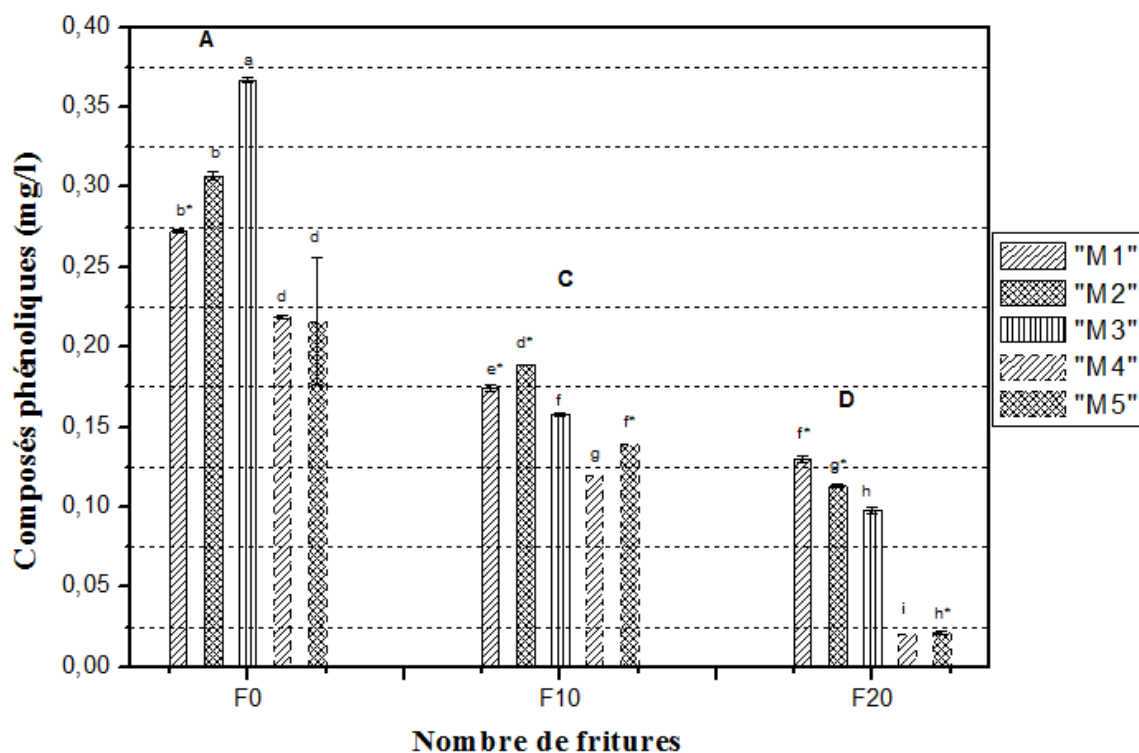


Figure 20: Diminution de la concentration en composés phénoliques durant les fritures. Les lettres majuscules A, C, et D indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) à chaque cycle de friture. Les lettres en minuscule a, b, b*, d, d*, e* f, f* g, g* h, h* et i indiquent des différences très hautement significatives ($p=0$) de la teneur en composé phénolique entre les cinq huiles étudiées.

Comme prévu, la teneur en composés phénoliques a diminué de façon très hautement significative ($p=0$) pour toutes les huiles analysées durant les vingt essais de friture. Cependant, les pourcentages de diminution diffèrent à chaque cycle de friture.

Les concentrations en ces molécules protectrices diminuent avec l'augmentation du nombre de fritures menées avec toutes les huiles, ceci concorde avec ce qu'a rapporté *SERGIO et al.*, (2003).

La diminution du nombre de molécule de polyphénol 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 en présence de l'air. 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*).

A la dixième friture, soit le nombre de fritures conseillé et porté sur l'emballage, ces huiles contiennent encore ces molécules anti-oxydantes. Ainsi, les pourcentages de diminution dans ces huiles sont de 36%, 38%, 57%, 45% et 36% respectivement.

Cette diminution est continue graduellement jusqu'à la vingtième friture et les taux de diminutions sont de 52, 63, 73, 91 et 90% pour les huiles «M1»-«M5». Ceci explique la

mobilisation de ces molécules pour protéger ces huiles durant leur utilisation en fritures. Elles agissent en complexant les radicaux lipidiques formés dans l'huile et/ou en « chélatant » les ions métalliques de transition et/ou en réduisant la disponibilité de l'oxygène (PIETTA, 2000, CUVELIER *et al.*, 2012).

En s'appuyant sur les quantités des polyphénols résiduelles dans les différents bains de fritures, on suggère que les huiles des marques «M4» et «M5» soient les plus exposées à la réaction d'oxydation, tandis que l'huile « M2 » en est la plus résistante.

Selon GUTFINGER (1981), l'ampleur de l'oxydation des acides gras est très élevée en l'absence des polyphénols. C'est la raison pour laquelle des projets (exemple projet *Optim'oils*[®], FP6 2006-2010) sont entrepris dans la perspective d'optimiser les procédés alternatifs d'extraction et de raffinage permettant de produire des huiles plus riches en tocophérols et en composés phénoliques (RAMLI, 2010).

IV.4. Dosage des métaux lourds (cuivre, fer et plomb) par la spectrométrie à absorption atomique (S.A.A.)

Les métaux lourds sont généralement éliminés au cours du raffinage ; une élimination, en partie, à l'étape de la neutralisation chimique, et surtout lors de l'étape de la décoloration ou encore lors du prétraitement avec un agent d'adsorption lors du raffinage physique. L'efficacité de l'étape d'adsorption dépend de la nature de l'adsorbant employé ; les terres décolorantes et/ou le trysil (la silice) s'avèrent très efficaces (XAVIER *et al.*, 2010).

L'oxydation de l'huile contenant des AGPI est fortement catalysée par les hautes températures, son exposition à la lumière du jour et aussi par les ions métalliques en présence. Ces derniers réagissent avec les hydroperoxydes pré existants dans l'huile avec pour conséquence la formation de radicaux initiateurs de l'oxydation.

Les hydroperoxydes (de formule LOOH) formés par l'un ou l'autre mécanisme d'oxydation s'accumulent dans l'huile. Ce sont des molécules instables, surtout en présence d'ions métalliques tels que Fe^{2+} et Cu^+ ou à des températures dépassant 60°C. Ils génèrent des radicaux, surtout en présence des ions métalliques (CUVELIER *et MAILLARD*, 2012).

Dans notre étude, les résultats de dosage de métaux lourds dans les différentes marques d'huile raffinées fraîches sont exprimés en mg par kg d'huile. Au préalable, une courbe étalon est tracée en utilisant des concentrations croissantes de métaux lourds.

Dosage direct des métaux lourds par absorption atomique à four graphite de la marque Perkin Elmer PINAACLE 900F. Ainsi que la détermination des concentrations en métaux lourds en se référant aux courbes étalons (ont donné une valeur $R^2 \geq 0,950$ (Annexe9) respectives a plusieurs avantages : elle permet de réduire au maximum les marges d'erreurs, gagner du temps et réduire le coût de la manipulation. Les résultats, portés dans le *tableau XVI*.

Tableau XVI: Teneurs en certains métaux lourds (mg/kg) des huiles raffinées fraîches analysées.

Métaux	Marques d'huiles				
	« M1 »	« M2 »	« M3 »	« M4 »	« M5 »
Cuivre (Cu)	0,007	0,0010	0,031	0,023	0,058
Fer (Fe)	0,082	0,066	0,047	0,070	0,049
Plomb (Pb)	0,0001	0,0025	0,0000	0,0002	0,00006

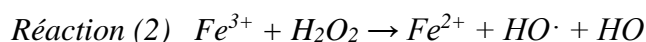
Ces valeurs représentent une seule répétition

Les teneurs en cuivre des huiles fraîches analysées dans notre étude oscillent entre 0.001 et 0.058mg/kg. Ces valeurs sont conformes à la norme fixée par le *Codex alimentarius* (1992), soit 0.1mg/kg cela pourrait être dû à la maîtrise du processus de raffinage.

Il ressort de ces résultats que l'huile «M2» a la teneur la plus faible, tandis que l'huile « M5 » est la plus « contaminée » par ce métal lourd. Ainsi, le degré de résistance de ces deux huiles lors de leur traitement thermique diffère dans la mesure où ce métal lourd est pro-oxydant.

En effet, le métal lourd, dans son état de valence la plus élevée (**La valence** d'un atome détermine le nombre d'autres atomes auxquels il peut se lier). Le radical peroxyde formé est immédiatement réduit par l'enzyme pour donner un hydroperoxyde après réaction avec un proton décompose une des molécules de peroxydes présents naturellement dans l'huile en radical libre avec réduction simultanée de l'ion métallique dans son état de valence le moins élevé. A l'étape suivante, le métal dans son état de valence le moins élevé, dégrade une autre molécule de peroxyde et s'oxyde pour retrouver son état de valence supérieur. Cette réaction en chaîne peut se répéter plusieurs fois et provoquer ainsi une forte dégradation de la fraction lipidique dans le cas où les ions métalliques sont présents, même sous forme de traces (GRAILLE, 2003).

L'effet pro-oxydant du fer est souvent attribué à son action dans la production de radicaux et peroxydes. Actuellement, il n'y a aucun doute que le fer est un catalyseur dans les processus de la peroxydation des lipides, mais le mécanisme par lequel la peroxydation des lipides s'opère n'est pas complètement élucidé. Les deux mécanismes les plus connus de peroxydation des lipides en général et spécifiquement les huiles en présence de fer sont : (1) la réaction de *Fenton* et (2) la réaction *d'Haber-Weiss*. Dans la première réaction, le fer, dans son état de valence moins élevé, décompose une molécule de peroxyde en radical libre, avec oxydation simultanée de l'ion métallique ce qui conduit le fer à un état de valence le plus élevé (Réaction 1 et Réaction 2).



Dans la seconde réaction (2), le métal dans son état de valence plus élevé dégrade un nouveau peroxyde et se réduit pour repasser à son état de valence moins élevé mais qui est plus réactive (POKORNY, 1987).

Comme pour le cuivre, les teneurs en fer de « nos » huiles fraîches varient de 0.047 à 0.082 mg/kg; ces valeurs sont conformes à la norme fixée par le *Codex alimentarius de 1992*, soit une teneur de 1.5 mg/kg. La technique de raffinage appliquée pourrait en être déterminante pour la concentration de ces métaux dans l'huile ; on remarque que les huiles fabriquées à *Cévitai* contiennent plus de cuivre et moins de fer par rapports aux autres huiles fabriquées dans d'autres raffineries.

Ces métaux lourds (le fer et le cuivre) sont souvent liés aux phospholipides de l'huile. Ce sont de puissants catalyseurs d'oxydation, surtout le cuivre qui présente une activité dix fois supérieure à celle du fer (PLATON, 1988 ; DENISE, 1992). L'étape de l'élimination des phospholipide il se déroule à la fois au cour de la neutralisation et la décoloration (PAGES *et al.*, 2010).

Ces métaux pro-oxydants (fer et cuivre sous forme libre), même à des teneurs de l'ordre de ppb, augmentent les cinétiques de formation des radicaux et de décomposition des hydroperoxydes (JUDDE, 2004). Ils jouent un rôle important dans la génération des radicaux libres de l'oxygène : ils sont les premiers activateurs des molécules d'oxygène. Ils sont actifs, même aux faibles concentrations (10^{-2} – 1 mg /kg) (POKORNY 1987 ; WHANG *et PENG*, 1988).

Par ailleurs, les teneurs en plomb des huiles en usage dans notre pays et analysées dans la présente sont de 0.0001, 0.0025, 0.0002 et 0.00006mg/kg, respectivement pour les huiles de marques «M1», «M2», «M4», «M5» ; pour l'huile « M3 », ce métal lourd n'est pas détecté. Ces valeurs sont incluses dans l'intervalle fixé par le *Codex alimentarius (1992)*, soit un taux de 0.1mg/kg ; ainsi, le raffinage des huiles brutes importées a été maîtrisé. L'évolution de la teneur en métaux lourds des huiles fraîches étudiées est illustrée par la *figure21*.

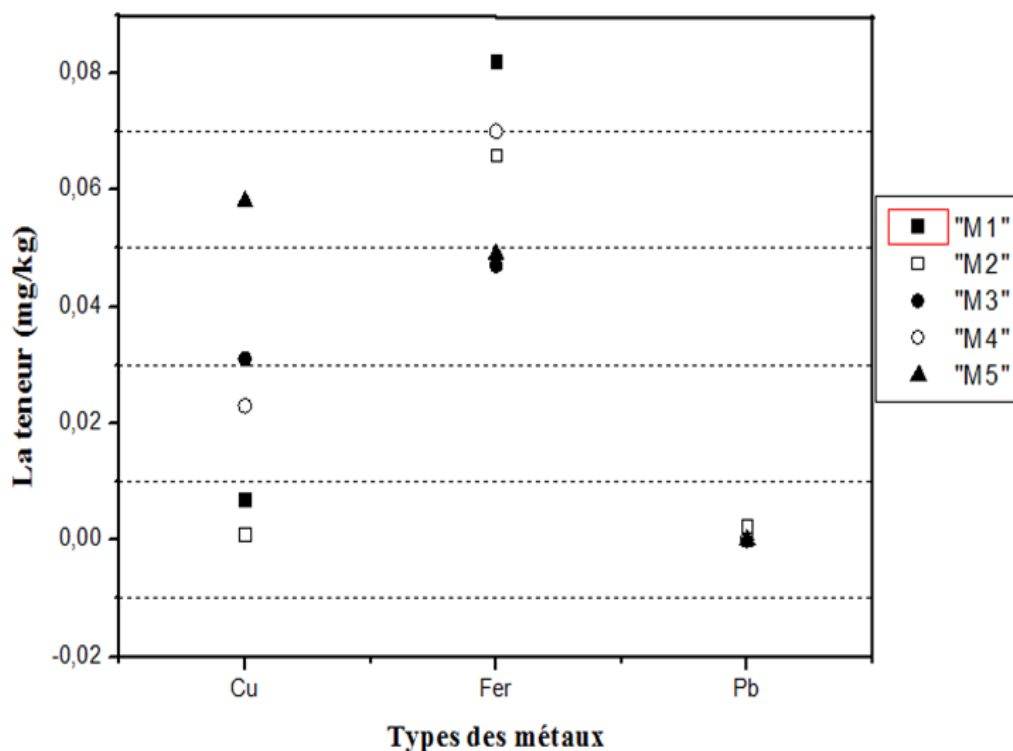


Figure 21 : Teneurs en métaux lourds des huiles fraîches.

La provenance de ces métaux lourds détectés dans les huiles alimentaires est parfois difficile à déterminer. Certains métaux font partie du cycle de biosynthèse chez la plante ; ce sont des oligoéléments dont la présence est nécessaire à la croissance et à la vie des végétaux. Aussi, la technologie est parfois responsable d'une augmentation de ces teneurs, du fait de l'usure et de l'attaque des appareils (cas de fer, cuivre et plomb) ou de l'élimination incomplète de certains de leurs catalyseurs. Une bonne conduite du raffinage a permis de réduire la teneur en fer de plusieurs dizaines de ppm dans huile de soja brute à moins de 1ppm après neutralisation et à quelques dizaines de ppb après désodorisation (KARLESKIND, 1992).

La contamination enfin, peut être responsable de teneurs anormales des métaux : arsenic, Plomb, Chrome, étain. Ces contamination peuvent provenir de déchet industriels, de pollution atmosphérique, de résidus d'engrais ou de pesticide ou enfin des emballages (stabilisants et pigments des métiers plastique) (KARLESKIND, 1992).

IV.5. Détermination de la teneur en acide gras par la GC/MS

L'évolution des profils en acides gras des huiles raffinées fraîches utilisées en friture dans notre étude a été suivie grâce aux résultats obtenus à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse, appelée communément GC/MS. Ces résultats concernent ces huiles à l'état frais et les huiles prélevées au 20^{ème} bain de friture(Annexe10).

Il ressort clairement des résultats enregistrés une très faible altération de la composition en AG de ces huiles après vingt cycles de friture en comparant cette composition

à celles des huiles respectives à l'état frais. Les conditions expérimentales retenues dans notre étude expliqueraient en partie cette « absence » altération. Ces conditions, jugées optimales, se présentent comme suit: la durée de friture n'est que de 4 minutes, les frites fraîches sont parfaitement desséchées avant leur introduction dans une friteuse qu'on a pris soin de fermer, ce qui limite la diffusion de l'air ambiant dans le bain porté à une température optimale de 180°C.

En s'appuyant sur les résultats de notre étude, tout en les comparant à ceux obtenus par *PANTZARIS (1998)*, on suggère que la durée du traitement thermique de l'huile (temps de cuisson) en est déterminante. Cet auteur a enregistré une diminution de la teneur en acide linoléique après 3 jours et 5 jours de fritures menées avec l'huile de tournesol ; les valeurs notées sont respectivement de 63% et 62,9% par rapport à l'huile fraîche (70%). Les conditions expérimentales fixées par cet auteur sont : durée de friture (2,5 min), temps de friture (8 heures / jour), fréquence de friture (14 cycles / jour), nombre de cycles de fritures (70) et le temps de fritures total est de 40 heures.

Il a été admis que la composition en acides gras d'une huile a une grande influence sur sa performance en friture. Son profil change suite au déroulement des réactions d'altération : cyclisation, polymérisation, hydrolyse, oxydation et autres réactions chimiques (*NAWAR, 1996*). Les niveaux d'acide α -linoléique et linoléique semblent en être un facteur négatif dans leur stabilité thermo-oxydative.

L'acide α -linoléique, possédant trois insaturations, a diminué, même légèrement, pour toutes les huiles. Ce résultat semble en être logique, dans la mesure où il contient plus d'insaturations que l'acide linoléique et par conséquent plus exposé aux réactions d'altération. Le pourcentage de diminution de cet AGPI de la série oméga 3 est enregistré par l'huile «M2» ; cette huile est 100% soja. *TRACHE et al., (2014)* ont, déjà, signalé la forte résistance de cette huile (M2) au traitement thermo-oxydatif ; cette huile a enregistré un temps d'induction le plus élevé (14.05 h) à l'aide du test de Rancimat et une énergie d'activation la plus élevée (581,52KJ / mol). De plus, dans la présente étude, cette huile a, également, le taux le plus bas de cuivre ; ce métal lourd est le plus pro-oxydant des métaux lourds. Les résultats de profil en acide gras portés dans le *tableau XVII*.

Tableau XVII : Evolution de la composition en AG des huiles avant et après vingt cycles de friture.

Nombre de fritures	Marques d'huiles :									
	«M1»		«M2»		«M3»		«M4»		«M5»	
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
Acide palmitique C16:0	13,51	13,94	14,74	14,92	14,25	13,35	13,35	13,46	10,26	10,78
Acide stéarique C18:0	5,74	4,25	7,30	7,37	6,00	5,48	6,14	5,64	6,53	7,25
Acide oléique C18:1, ω9	36,99	36,46	35,70	34,54	34,79	36,13	36,16	36,55	32,27	32,28
Acide linoléique C18:2, ω6	43,54	45,25	41,91	42,83	44,74	44,74	44,00	44,05	50,94	49,69
Acide α-linolénique C18:3, ω3	0,22	0,10	0,35	0,34	0,22	0,2	0,35	0,30	00	00
Σ AGS	19,25	18,19	22,04	22,29	20,25	18,83	19,49	19,1	16,79	18,03
ΣAGMI	36,99	36,46	35,70	34,54	34,79	36,13	36,16	36,55	32,27	32,28
ΣAGPI	43,76	45,35	42,26	43,17	44,96	44,94	44,35	44,35	50,94	49,69
ΣAGI	80,75	81,81	77,96	77,71	79,75	81,07	80,51	80,9	83,21	81,97

Ces valeurs représentent une seul répétition

Il a été bien établi, l'acide α-linolénique (C18:3, ω3) est celui qui s'oxyde le plus rapidement ; il est considéré comme la principale cause des saveurs anormales qui se dégagent de l'huile de soja lors du chauffage (ANONYME, 2003). Cet AGPI est, donc, le plus susceptible de subir des dégradations, oxydatives ou thermiques, et par conséquent celui qui formera plus de monomère cyclique d'acides gras (MCAG) (SEBEDIO et GRANDIGIRARD, 1989). D'ailleurs, les MCAG se formeraient 10 fois plus vite dans les huiles ayant une forte teneur en acide α-linolénique que celles ayant une forte teneur en acide linoléique (SEBEDIO et al., 1987), bien que les AG mono- et di-insaturés forment également des monomères cycliques d'acides gras (CHRISTIE et DOBSON, 2000 ; DESTAILLATS et ANGERS, 2005).

Par ailleurs, l'acide α -linoléique contient naturellement trois insaturations de configuration *cis*. Lors du chauffage, ces insaturations ont tendance à s'isomériser pour donner la conformation *trans* ; cette conformation est thermodynamiquement plus stable (SONNET, 1980). Ainsi, cet AGPI est susceptible d'induire la formation de monomères cycliques d'acides gras néfastes pour la santé (PERREAULT, 2015).

La configuration *trans* de l'acide α -linoléique soumis à une haute température, est celle qui est susceptible de former les monomères cycliques d'acides gras néfastes pour la santé (PERREAULT, 2015).

Dans la chaîne hydrocarbonée de l'acide α -linoléique (C18:3 n-3), l'arrachement de l'hydrogène se fait principalement au niveau des carbones 11 et 14, l'oxygène se fixe en positions 13 et 16. La fixation d'oxygène sur les carbones 9 et 13 ou 12 et 16, respectivement, conduit à la formation d'un mélange d'hydroperoxydes conjugués contenant tous une double liaison isolée en configuration *cis* conduit à la formation d'un mélange d'hydroperoxydes conjugués contenant tous une double liaison isolée en configuration *cis* (DRIDI, 2016) :

Les produits de la dégradation de l'acide α -linoléique augmentent la polarité de l'huile, ainsi que sa viscosité. En présence de la vapeur d'eau, l'acide α -linoléique et les autres AG présents, forment des AG libres (AGL), ainsi que des mono- et di-glycérides. Ces derniers augmentent la polarité des huiles, alors que les AGL abaissent le point de fumée des huiles (DANA et SAGUY, 2001, PERKINS, 2007, ALADEDUNYE et PRZYBYLSKI, 2009). L'évolution de la teneur en acide linoléique des huiles au cours des fritures (figure22).

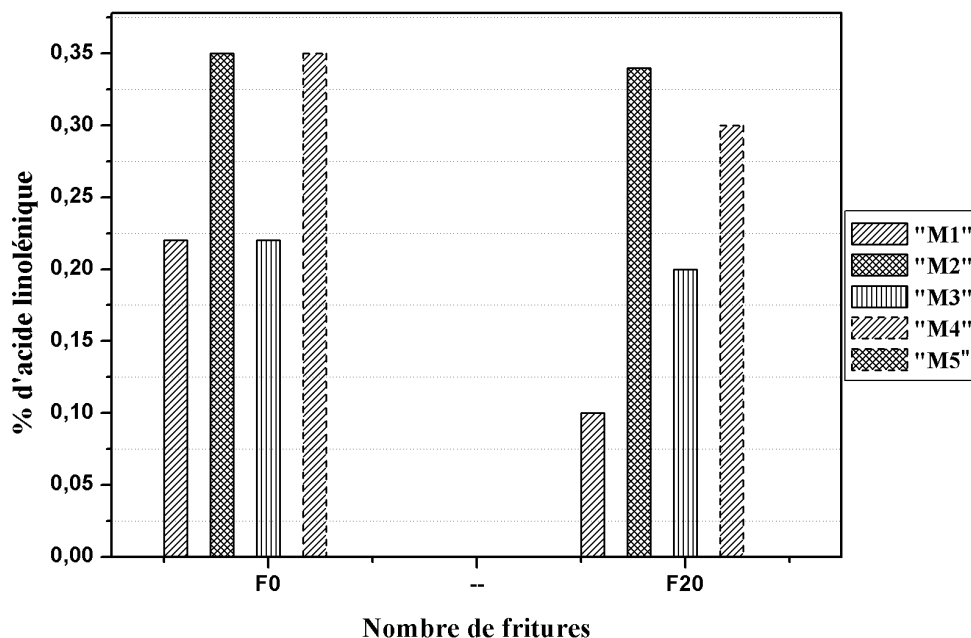


Figure 22: Diminution de la teneur en acide linoléique des huiles au cours des fritures.

Parmi toutes les huiles analysées, seule l'huile «M5» a subi quelques modifications : une diminution du taux d'acide linoléique (figure 23) et une augmentation de la teneur en acides gras saturés (acides palmitique et stéarique) ainsi que l'acide oléique, mono-insaturé. Cet abaissement de la teneur en C18:2, ω 6 est dû à la rupture de la liaison carbone-hydrogène du carbone 11 ; l'énergie nécessaire à cette réaction est de 50 kcal / mole (MIN et BOFF, 2002). De plus, les doubles liaisons sises aux carbones 9 et 12 réduisent la liaison carbone-hydrogène au carbone 11 après abstraction (retrait) des électrons, ce qui permet la formation d'une liaison *trans*. Les réactions de la diminution de la teneur en acide α -linoléique se déroulent à la phase d'initiation de l'auto oxydation (CHOE et MIN, 2007).

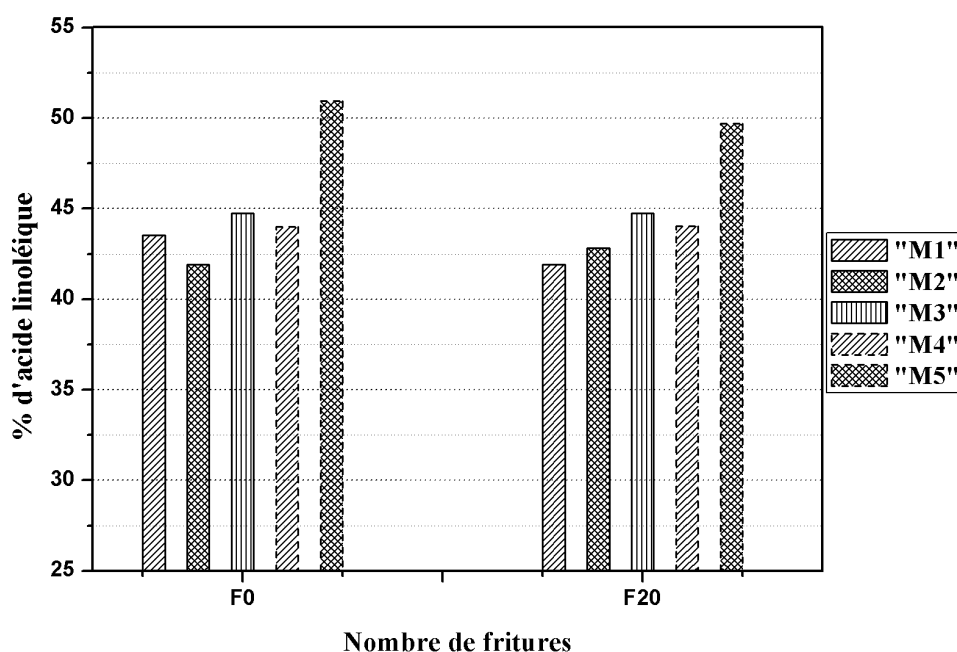


Figure 23: Evolution de la teneur en acide linoléique des huiles au cours des fritures.

Mais, PANTZARIS (1998), dans son étude, n'a pas observé de diminution de l'acide linoléique en dépit d'une exposition plus prolongée de l'huile de tournesol au traitement thermo-oxydatif ; le taux de cet AGPI est resté le même (0.1%). Néanmoins, pour l'huile de soja, cet auteur a noté une diminution ; les teneurs notées sont de 6,1 (état frais), 5,6 (après 3 jours) et 5,0 (après 5 jours de friture).

Pour les acides gras saturés, l'acide palmitique en est le plus abondant que l'acide stéarique dans toutes les huiles analysées. Durant les essais de fritures, le taux de C16:0 a augmenté, tandis que le taux de C18:0 a diminué (figure 24). Cette cinétique a, également, été obtenue par PANTZARIS (1998), qui a enregistré une augmentation des teneurs en acide palmitique (figure 26) pour toutes les huiles analysées, alors que celle de l'acide stéarique varie d'une huile à une autre (figure 25). De même pour l'acide oléique, possédant une seule insaturation, l'évolution varie d'une huile à une autre.

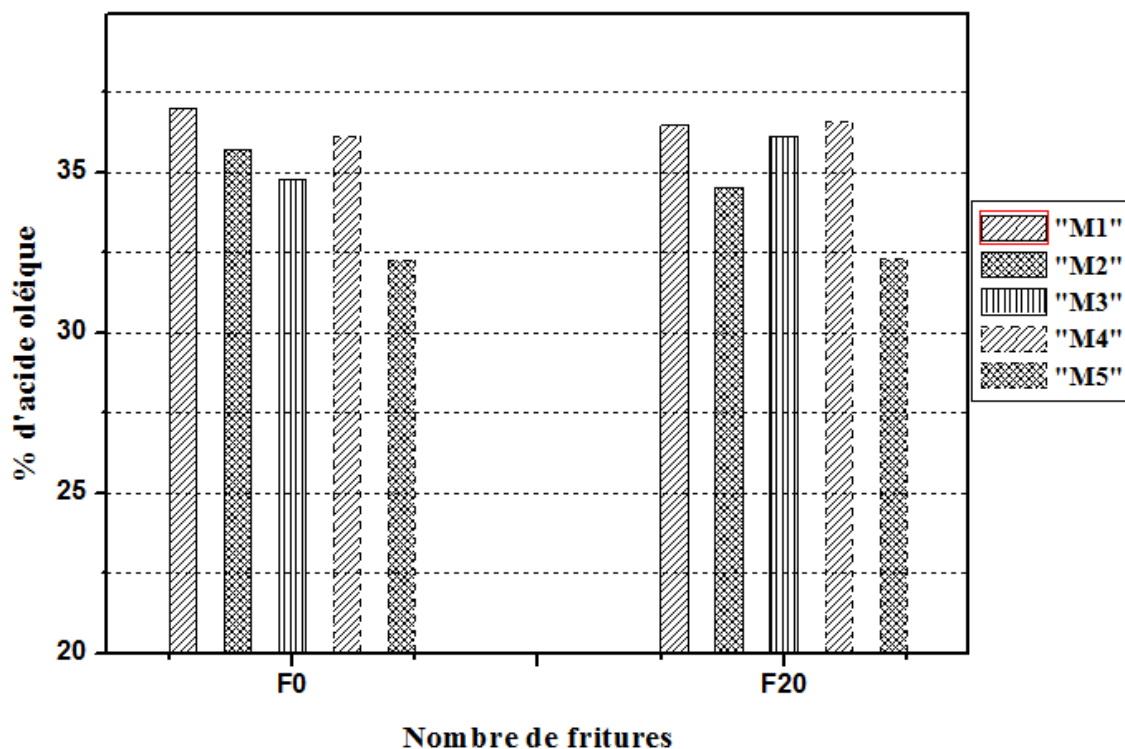


Figure 24: Evolution de la teneur en acide oléique des huiles au cours des fritures.

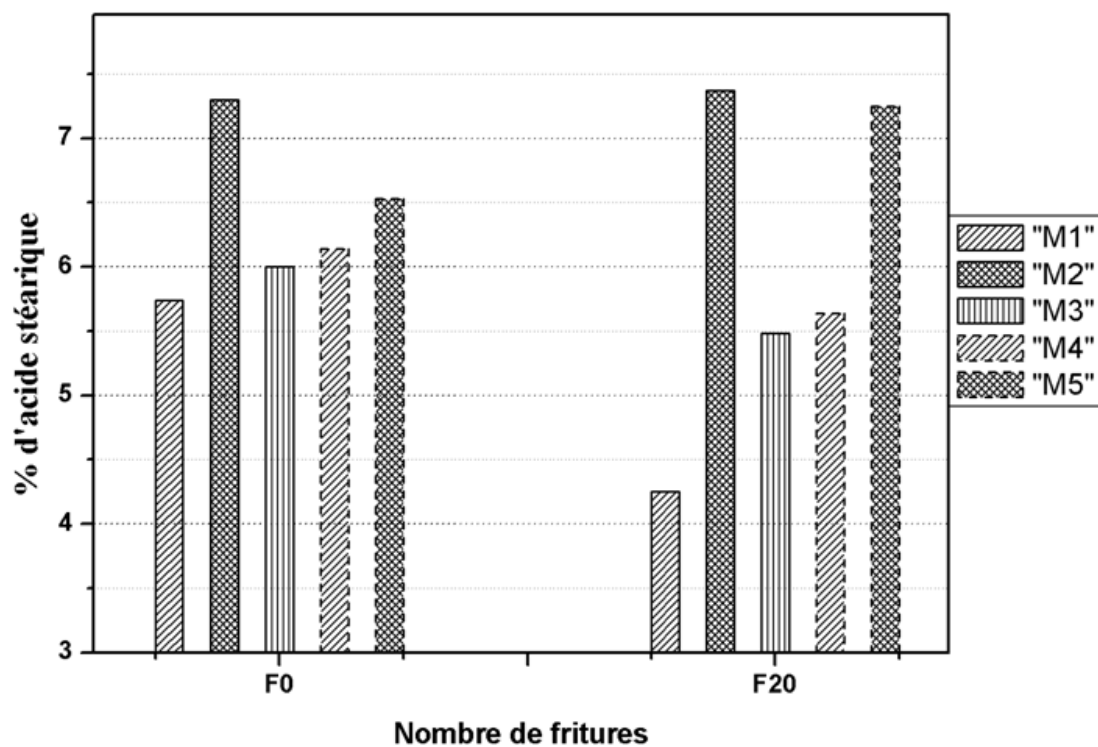


Figure 25 : Evolution de la teneur en acide stéarique des huiles au cours de fritures.

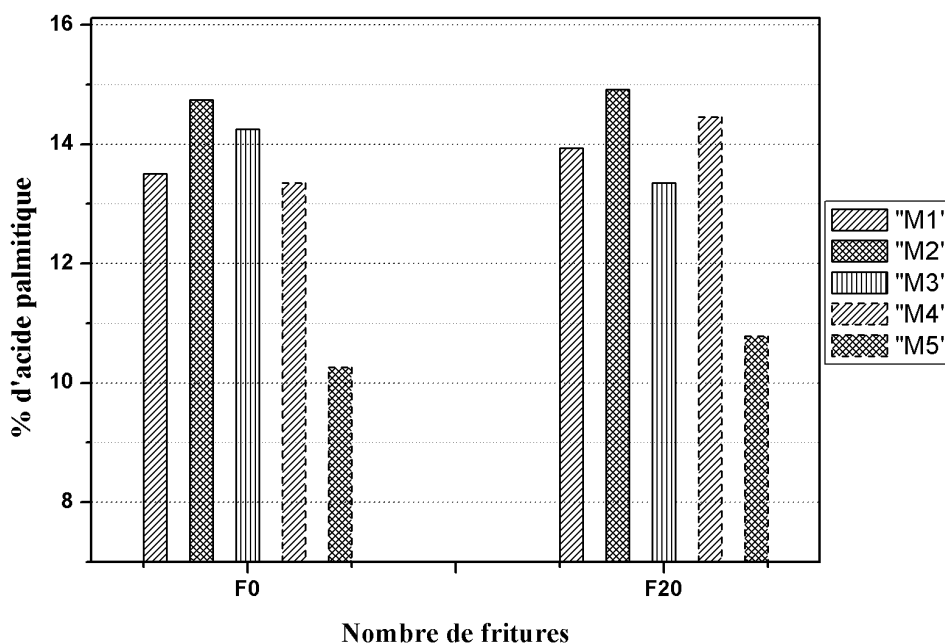


Figure 26: Evolution de la teneur en acide palmitique des huiles au cours des fritures.

La diminution des AGPI (*figure 27*) au cours des fritures indique la sensibilité de ces huiles raffinées aux dégradations ; cette sensibilité est due à leur composition biochimique. Le C18:3 renferme trois insaturations, soit une de plus que l'acide linoléique, constituant majoritaire de ces huiles, ce qui rend ces huiles très sensibles aux altérations en présence de certains facteurs, tels que l'oxygène, la vapeur d'eau et les hautes températures. De plus, la présence d'ions métalliques (le fer et le cuivre) ainsi que les hydroperoxydes catalysent ces réactions. En présence d'oxygène, des réactions d'oxydation se produisent, formant des composés volatiles et non-volatiles (*PERREAULT, 2015*).

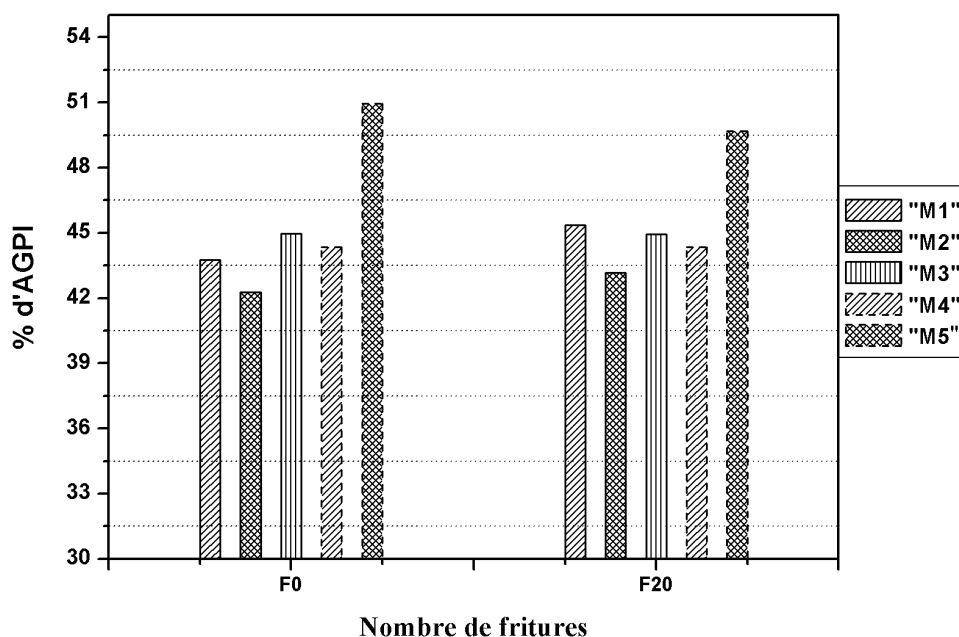


Figure 27: Evolution de la teneur des acides gras polyinsaturés (AGPI) des huiles au cours des fritures.

Les hautes températures transforment les AGPI n-3 en polymères, AG *trans* et en MCAG (FRANKEL, *et al.*, 1984 ; SEBEDIO et GRANDGIRARD, 1989 ; BILLEK, 2000 ; SEBEDIO et JUNANEDA, 2007). Tous ces produits d'altération ne doivent pas se retrouver dans une alimentation saine, car ils ont des répercussions néfastes sur la santé (BILLEK, 2000 ; SEBEDIO, *et al.*, 2007).

Enfin, les AG insaturés (*figure 28*) se convertissent plus facilement en radicaux libres. En effet, un atome d'hydrogène est plus facilement extrait d'une molécule si une double liaison se trouve sur le carbone adjacent. Ainsi, plus une molécule est insaturée, plus il est facile d'extraire un atome d'hydrogène. A titre d'exemple, l'hydrolyse d'une liaison C-H d'une chaîne aliphatique nécessite une énergie de 98 kcal/mol. Cette énergie diminue à 89 kcal/mol lorsque cette liaison C-H est proche d'une double liaison. Lorsque cette liaison se retrouve sur un groupement méthylène séparant deux doubles liaisons (...CH=CH-CH₂-CH=CH-...), l'énergie de dissociation peut diminuer sous les 80 kcal/mol. Ainsi, plus un AG a des doubles liaisons, plus il perdra un atome d'hydrogène facilement, et donc plus il s'oxydera facilement (KAMAL-ELDIN et PPORKORNY, 2005 ; McCLMENTS et DECKER, 2007).

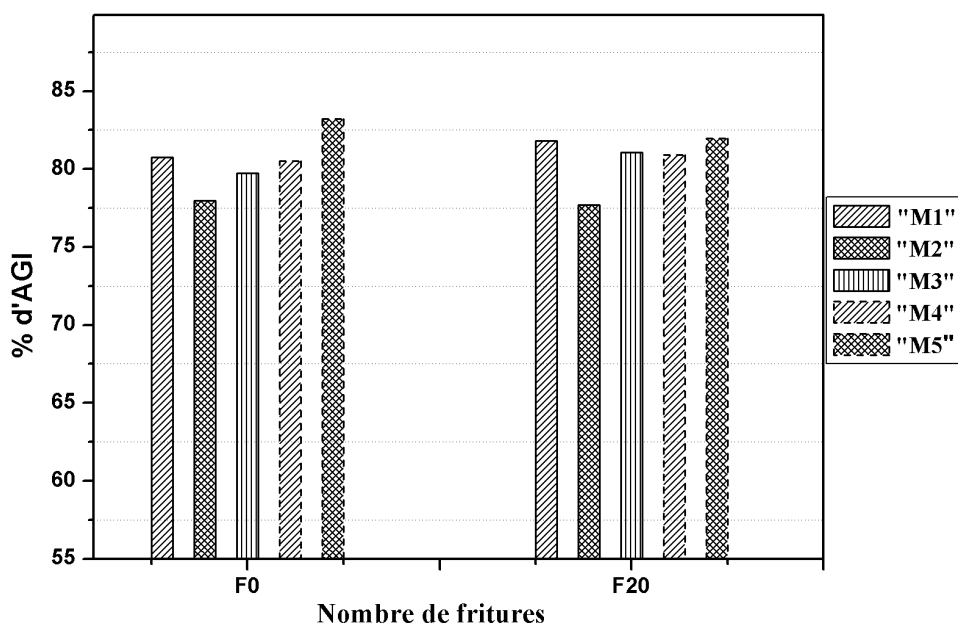


Figure 28: Evolution de la teneur des acides gras insaturés (AGI) des huiles au cours des fritures.

Ainsi, les différentes forces de la liaison hydrogène-carbone des acides gras expliquent les différences de sensibilité des acides stéarique, oléique, linoléique et α -linoléique lors de l'oxydation thermique ou de l'auto-oxydation (*CHOE et MIN, 2007*).

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

Cette étude fait suite à celle réalisée dans le cadre de la soutenance du mémoire d'ingénieur d'état en Technologie alimentaire, soutenue en 2014 au département d'Agronomie. Dans la présente, d'autres critères physico-chimiques ont été analysés pour caractériser les huiles végétales raffinées commercialisées dans notre pays. Ces dernières sont utilisées dans la préparation des aliments chez les ménages et dans les industries alimentaires. Le deuxième aspect abordé concerne l'évaluation du degré de résistance ou sensibilité de ces huiles au cours de leur utilisation en fritures répétées.

Ces huiles sont caractérisées par une faible teneur en composés phénoliques dotés de pouvoir antioxydant ; les valeurs enregistrées sont de 0,277mg/l, l'huile de marque «M5» en contient moins. Cependant, cette dernière contient plus de cuivre que les autres, ce métal lourd a un pouvoir oxydant dix fois supérieur à celui du fer. De plus, cette huile est fortement riche en acides gras polyinsaturés. Toutes ces caractéristiques font que cette huile résiste moins au traitement thermo-oxydatif durant les essais de fritures.

Néanmoins, les conditions de fritures fixées, jugées optimales, n'ont pas induit une forte altération de ces huiles, même après vingt cycles de fritures, soit le double du nombre recommandé. La température de friture n'excède pas 180°C, les frites fraîches sont parfaitement séchées, le rapport poids de frites fraîches / volume d'huile très faible, le temps de cuisson n'est que 4 minutes, etc. Ces conditions sont très favorables à celles en vigueur dans les fast-foods.

Compte tenu de ces conditions, le niveau d'altération de ces huiles est faible. Une intensification de la couleur jaune a été signalée. Ceci pourrait être dû au déroulement simultané de la dégradation du β -carotène, de la chlorophylle, des composés polyphénoliques et l'accumulation de leurs produits de dégradation. De plus, la diffusion des substances phénoliques de la pomme de terre aurait contribué à l'augmentation de l'intensité de la couleur des bains de fritures.

Par ailleurs, les composés polaires ont, certes, augmenté régulièrement, mais sans pour autant atteindre le seuil fixés par les organismes internationaux, limité à 25% ; le maximum atteint a été de 19%. Ce critère est considéré comme le meilleur indicateur de l'altération « réelle » de l'huile de friture et du moment opportun pour remplacer l'huile de bain de fritures et par conséquent préserver la santé du consommateur des effets néfastes des produits d'altération.

Il est judicieux de compléter cette étude en utilisant d'autres critères physico-chimique, comme le dosage de la vitamine E à l'aide de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin de déterminer à quel cycle de friture, cette vitamine disparaît complètement dans le bain et par conséquent renouveler l'huile. Il serait, également, intéressant de pouvoir doser et quantifier les produits d'altération s'accumulant dans l'huile et susceptibles de s'adsorber à la frite.

*Références
bibliographiques*

A

- ❖ **AHMAD-TARMIZI A.H. et ISMAIL R. (2014)**. Comparison of the frying stability of standard palm olein. J. palm olein specil quality Am. Oil Chem. Soc., 85, pp: 245-251.
- ❖ **ALADEDUNYE F. et PRZYBYLSKI R. (2009)**. Degradation and Nutritional Quality Changes of Oil During Frying. J. Am. Oil Chem. Soc. 86 (2), pp: 149-156.
- ❖ **ALADEDUNYE FA., (2015)**. Curbing thermo-oxidative degradation of frying oils: current knowledge and challenges. Eur. J. Lipid .Sci.Technol, (117) pp: 1867–1881.
- ❖ **ALAIS C., LINDEN G. et MICLO L., (2003)**. Biochimie alimentaire. 5^{ème} édition de l'abrégé : Dunod, paris. pp : 51 – 71.
- ❖ **ALAIS C. et LINDEN G. (1997)**. Lipides, vitamines in Abrégé de biochimie alimentaire. Ed Masson, Paris. pp: 70- 112.
- ❖ **ALEKSANDER S., MALGORZATA N.K., et ELEONORA L.S. (2008)**.The content and antioxidant and activity of Phenolic compounds incompunds in cold-pressed plant oils. Journal of Food Lipids, (15), pp: 137–149.
- ❖ **ANONYME (1985)**. Informations for Code of Federal Regulations (Manufacturing Process Inspection Regulation), part 18.40, U.S. Department of Agriculture,Washington, D.C., 1985, 125.<https://cdn.loc.gov/service/ll/fedreg/fr051/fr051139/fr051139.pdf>.
- ❖ **ANONYME (1995)**. Portaria No. 1135/95. 1995: Diário da República. P: 5836.file:///C:/Users/CBS%20Computer/Downloads/SPCNA_20081213113452_Portaria_n113595de1509.pdf.
- ❖ **ANTOLOVICH. M., PRENZLER, P. D., PATSALIDES E., McDONALD S. et ROBARD K. (2002)**.Methods for testing antioxidant activity. Analyst. 127, (1), pp: 183-198.
- ❖ **ANONYME (2003)**. Les huiles de friture. [http://www.geneve.ch/consommation/DOC S /friture_final.pdf](http://www.geneve.ch/consommation/DOC_S/friture_final.pdf).
- ❖ **ANONYME (2006)**. Analyse par Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse (GC/MS) d'huiles essentielles. [file:///C:/Users/CBS %20 Computer /Downloads/2006%20GC-MS.pdf](file:///C:/Users/CBS%20Computer/Downloads/2006%20GC-MS.pdf)
- ❖ **ANONYME (2007)**. L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatifs au projet de décret portant application du code de la consommation en ce qui concerne les graisses et les huiles comestibles. Afssa. – Saisine n°2007-SA-0072.
- ❖ **ANONYME (2009)**. L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatifs au projet de décret portant application du code de la consommation en ce qui concerne les graisses et les huiles. comestibles. [https://www.anses. fr/fr/system/ files/ AAAT 2007 sa 0072.pdf](https://www.anses.fr/fr/system/files/AAAT_2007_sa_0072.pdf) .
- ❖ **ANONYME (2012)** : Comportement des huiles de friture : résultats du projet européen ICARE [http://iterg.com/spip.php?page=iterg Cont&id_article=287](http://iterg.com/spip.php?page=iterg_Cont&id_article=287).
- ❖ **ANONYME (2013)**. Huile de maïs. [http://www.groupvandamme.com/frans/overm aaisole](http://www.groupvandamme.com/frans/overm_aaisole).
- ❖ **ANONYME (2017_a)**. L'agroalimentaire en tête: Approvisionnement du marché en produits de large consommation[http://www.liberte-algerie. com/actualite/1 Agroalimentaire-en-tete-82542/print/1](http://www.liberte-algerie.com/actualite/1_Agroalimentaire-en-tete-82542/print/1).
- ❖ **ANONYME (2017_b)**.Appareil « Lovibond » tintometer.[http://thietbithinghiemhoay. com/may-so-mau-lovibond-tintometer-model-f-593141.html](http://thietbithinghiemhoay.com/may-so-mau-lovibond-tintometer-model-f-593141.html).
- ❖ **ANONYME(2017_c)**.Testeur« OptiFry». [https://www.tradeindia.com/fp1027664/ Optifry-Oil-Tester.html](https://www.tradeindia.com/fp1027664/Optifry-Oil-Tester.html).
- ❖ **ANONYME(2017_a)**. UV-Visible Spectrophotomètre Perkin Elmer.[https://www. google. Dz/search?q=uv+spectrophotometre+parkinelme](https://www.google.Dz/search?q=uv+spectrophotometre+parkinelme)
- ❖ **ANONYME (2017_e)**.Schémauv- Visible.Principe.<http://contact.asv.free.fr/PhotoFluo.htm>.
- ❖ **ANONYME, (2017_f)**.Spectromètre d'absorption atomique. [http://www.htds. fr/fr/laboratoire /instrumentationanalytique/ spectro- scopie -inorganique/spectrometre-dabsorption-atomique/](http://www.htds.fr/fr/laboratoire/instrumentationanalytique/spectro-scopie-inorganique/spectrometre-dabsorption-atomique/)
- ❖ **ANONYME (2017_g)**.Schéma de spectromètre d'absorption atomique à Four graphite.<https://moodle.insa-rouen.fr/mod/resource/view.php?id=292>.
- ❖ **ANONYME (2017_h)** .Chromatographie en phase gazeux couplé a spectromètre de masseLe Clarus Sq8 S GC-MS de Perkin Elmer.<http://www.htds.fr/fr/laboratoire/instrumentation-analytique/spectrometrie-de-masse/gc-ms/spectrometre-sq8-st-gcms>.

- ❖ **ANONYME (2017i)**. Composition biochimique. <http://www.petitpanda.info/index.php?module=pdt&id=122>. https://www.anses.fr/fr/system/file/AAAT2007_sa0072.pdf.
- ❖ **AMARI S. et KHALIFA C. (2017)**. L'étude de l'effet du temps de chauffage à 180°C sur la qualité des huiles de marques «Labelle» et «Oleor». Mémoire master. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie.
- ❖ **APFELBAUM M. et ROMON M. (2004)**. Diététique et nutrition. 6^{ème} Edition. Masson, Paris.
- ❖ **APFELBUM M., ROMAIN M. et DUBUS M. (2009)**. Diététique et nutrition. 7^{ème} édition. Masson, Paris. pp : 321 – 334.
- ❖ **APFELBAUM M. et ROMON M. (2004)**. Diététique et nutrition. 6^{ème} Edition. Masson, Paris.
- ❖ **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

- ❖ **BABOURI Z. et BENSADIA D. (2012)**. Application de l'huile essentielle de romarin et son effet sur l'oxydation de l'huile de tournesol raffinée. Mémoire d'ingénieur. Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, Algérie.
- ❖ **BAZI S. et OUYED K., (2016)**. Evolution de la fraction insaponifiable d'une huile végétale raffinée «Fleurial» aux cours des fritures répétées. Mémoire master. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie.
- ❖ **BENSALEM G., (2015)**. L'huile de lentisque (*PistaciaLentiscus L.*) dans l'Est algérien. Caractéristique physico-chimique et composition en acide gras. Mémoire Magister en Sciences Alimentaires. Institut de la nutrition, de l'alimentation et de la technologie agroalimentaire, université Constantine, Algérie.
- ❖ **BELITZ H. D., GROSCH W. (1999)**. Food Chemistry, 2nd ed. Springer, New York. Chapter 4. Carbohydrates, 252-257.
- ❖ **BILLEKI G. (2000)**. Health aspects of thermoxidized oils and fats. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102 (8-9), pp: 587-593.
- ❖ **BELITZ H.D. et GROSCH W. (1999)**. Lipids. In. Food Chemeistry. Second Edition. Springer-Verlag. pp: 152-132.
- ❖ **BOSCOU D. (1996)**. Olive Oil Composition. In Olive Oil. Chemistry and Technology. AOACS Press, USA. pp: 52-83, 85-127.
- ❖ **BOUCHON P. (2009)**. Understanding Oil Absorption During Deep-Fat Frying, Advances in Food and Nutrition Research, Volume 37, Chapter 5, pp: 209 – 234.
- ❖ **BRIÜHL L. (2014)**. Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 116, pp: 707-715.
- ❖ **BRUNETON J., (1999)**. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 3^{ème} édition, Ed. TEC et DOC, Paris.
- ❖ **BHTTACHARAYA S. et TIWARI S.(2008)**. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents. Journal of food chemistry, 110, pp: 562-570.

C

- ❖ **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.
- ❖ **MBA O, ADEWALE P, DUMONT M.J., NGADI M. (2014)**. Application of near-infrared spectroscopy to characterize binary blends of palm and oils. Corps prod., 61, pp: 472-478.
- ❖ **CHOE E. et MIN D.B. (2007)**. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. Journal of Food Science. R1Vol. 72(5), pp: 77-85.
- ❖ **CHOE E., MIN D.B. (2007)**. of deep-fat frying oils. J Food Sic Q., (72) pp: 77– 86.

- ❖ **CHEN W.A., CHIU C.P., CHENG 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. *J Food Drug Anal.*21, pp: 58–65.
- ❖ **CHRISTIE W. W., et DOBSON G., (2000).** Formation of cyclic fatty acids during the frying process. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*102 (8-9), pp: 515-520.
- ❖ **COMBE N., ROSSIGNOL A. C. (2010).** Huile de friture .Département Nutrition & Santé – ITERG, 11 rue Monge - Parc Industriel Bersol 2, 33600 Pessac, France, Cahiers de nutrition et diététique ,45, pp : S44-S5.
- ❖ **COSSUT J. (2002).** Les corps gras : Entre tradition et modernité. Projet réalisé dans le cadre de DESS en QUALIMAPA. Université des sciences et technologies de Lille- Institut agroalimentaire de Lille.
- ❖ **COVAS M. I., RUIZ-GUTIÉRREZ V., DE LA TORRE R., KAFATOS A., LAMUELA-RAVENTOS R., CRIADO M.N. MOTILVA M.J. GONI M. et ROMERO M.P. (2007).** study of the effect of the maturation process of the olive fruit on the chlorophyll and carotenoid fractions of drupes and virgin oils from Arbequina and Fargacultivars. *Food chemistry.* (100), pp: 748-755.
- ❖ **CUVELIER et CABARAUX J.F. (2004).** Acide gras : nomenclature et sources alimentaires. Formats PDF, (<http://www.facmv.ulg.ac.be/amv/articles/2004-148-3-03.pdf>).
- ❖ **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

- ❖ **DANA D. et SAGUY I. S., (2001).** Frying of Nutritious Foods: Obstacles and Feasibility. *Food Sci. Technol. Res.*7 (4), pp: 265-279.
- ❖ **DANGLES O., (2006).** Propriétés chimiques des polyphénols dans les polyphénols en Agroalimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires. Lavoisier. pp: 29-50.
- ❖ **DEGALLAIX S. et LLSCHNER B. (2007).** Caractérisation expérimentale des matériaux. Analyse chimique des matériaux métallique. Pressepolytechniqueetuniversitaire Romandes.1^{er} édition. pp : 1-31.
- ❖ **DELAPLANQUE B. (2000).** Intérêt nutritionnel des huiles de tournesols :tournesollinoléique et tournesol à haute teneur oléique. *O.C.L .Vol.7(6)*, pp : 467 – 472.
- ❖ **DE MAACK F. et SABLIER M. (1994).** Couplage chromatographiques avec la spectrométrie de masse. Bases documentaires, Techniques d’analyse. Dossier, vol. (TA3), pp: 14-26.
- ❖ **DENISE J. (1992).** Raffinage des corps gras. In : Manuel des corps gras. Tome 2. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp: 789 – 88.
- ❖ **DESJOBERT J. M., BIANCHINI A., TOMMY P., COSTA J. et BERNARDINI A. F., (1997).** Etude d’huiles essentielles par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. Application à la valorisation des plantes de la flore Corse. *Analysis*, 25(6), pp: 13-16.
- ❖ **DESTAILLATS F., ANGERS P. (2005).** On the mechanisms of cyclic and bicyclic fatty acid monomer formation in heated edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*107 (10), pp: 767-772.
- ❖ **DIEFFENBACHER A., BUXTORF U., DERUNGS R., FRIEDLI R., GROB K. et ZURCHER K. (2000).** Graisses comestibles, huiles comestibles et graisses émulsionnées. In: Manuel suisse des denrées alimentaires. Edition: Martin, Genève.
- ❖ **DILMI-BOURAS A. (2004).** Biochimie alimentaire. Edition : Office des publications universitaires, pp : 36 – 72.
- ❖ **DOBARGANES C. (1998).** Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils.*OCL*, Vol. 5(1), p: 41-47.
- ❖ **DRIDI W., (2016).** Influence de la formulation sur l’oxydation des huiles végétales en émulsion eau-dans-huile. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux.

E

EYMARD S. (2003). Mise en évidence et suivie de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (*Trachurus*). Choix des procédés. Thèse de doctorat spécialité biochimie. Ecole polytechnique de l'université de Nantes.

F

- ❖ **FARHOOSH R. et PAZHOUHANMEHR S. (2009).** Relative contribution of **compositional parameters to the** primary and secondary oxidation of canola oil. *Food Chemistry*, 114, pp: 1002–1006.
- ❖ **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.
- ❖ **FINE F. et JOFFRE F. (2015).** Impact de la trituration et du raffinage sur la teneur en micronutriments des huiles végétales, Communication présentée au cours de la journée GLN sur le thème : consommations et fonctionnalités des lipides. Nouveaux horizons, Paris, France
- ❖ **FIRESTONE D., (1993).** Worldwide Regulation of Frying Fats and Oils, *Inform.*, 4, pp: 1366–1371 (1993).
- ❖ **FIESTON D. (2007).** Regulation of frying fat and oil. In: Erickson MD. (ed) *Deep frying: Chemistry, nutrition, and practical applications.* AOCS Presse, Urbana IL USA. pp: 373–387.
- ❖ **FRANKEL E. N., Smith, L. M., HAMBLIN C. L., CREVELING R. K. et CLIFFORD A. J.(1984).** Occurrence of cyclic fatty acid monomers in frying oils used for fast foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*61 (1), pp: 87-90.
- ❖ **FREDOT E. (2005).** Connaissance des aliments : base alimentaire et nutritionnelle de la diététique. Edition: Tec et Doc, Lavoisier, Paris. pp: 296-320.
- ❖ **FREDOT E. (2012).** Connaissance des aliments : base alimentaire et nutritionnelle de la diététique. Edition: Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp: 417–488.
- ❖ **FRENOT M. et VIERLING E. (2001).** Les lipides. In : *Biochimie des aliments : Diététique du sujet bien portant.* 2^{ème}édition.Doin, pp: 79 – 102.

G

- ❖ **GANDUL ROJAS B. et MINGUEZ MOSQUERA M. I. (1996).** Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72, pp: 31 - 39.
- ❖ **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.
- ❖ **GEREZ C. (2000).** Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*102, pp: 566–572.
- ❖ **GOUPY J. (1988).** La théorie des plants d'expériences. Bordas, Paris, pp: 303.
- ❖ **GRAILLE J. (2003).** Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec& Doc, Lavoisier, Paris. pp : 1– 170.
- ❖ **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.
- ❖ **GUILLÉNE M.D et URIATRE P.S. (2011).** A very simple, fast, and non destructive approche the time at which edible oils submitted to high temperature reach the established limits of safety.

- ❖ **GUPTA M.K. (1992).** In Proceedings of the World Conference of Oilseed Technology and Utilization, American Oil Chemists Society Publication, Champaign, Illinois.
- ❖ **GUPTA M.K. (2005).** Frying oils. Bailey's industrial oil and fat products. 6^{ème} édition. John Wiley & Sons, Inc. pp: 1 – 23.
- ❖ **GUTFINGER T. (1981).** Polyphenols in olive oils. Journal of the American Oil Chemists Society. VOL.58 (11), pp: 966-968.
- ❖ **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.
- ❖ **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

- ❖ **HADDAD S. et LALLALI L. (2012).** Essai d'amélioration de la résistance thermo-oxydative des huiles de tournesol et de soja par incorporation d'un extrait de romarin au cours des fritures répétées. Mémoire d'ingénieur. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- ❖ **AHMAD-TARMIZI A.H. et KARIMAH A. (2015).** Feasibility of Continuous Frying System to Improve the Quality indices of Palm Olein for the Production of Extruded Product. Journal of Oleo Science, 64 (12), pp:1259- 1266.
- ❖ **HELME J.P. (1984).** Influence des techniques sur la qualité des produits alimentaires dans les industries des corps gras. pp : 33 –125.
- ❖ **HIDALGO F.J., LEON M.M. et ZAMORA R. (2006).** Antioxydative activity of amino phospholipids and phospholipid/amino acid mixtures in edible oils as determined by the Rancimat method. Food Chemistry, (54), pp: 5461 – 5467.
- ❖ **HOCQUELLET P., (1984).** Rev. Fr. Corp gras, 31, pp: 117-122.

I

- ❖ **ISO 15305, (édition1995, 1998):** Animal and vegetable fats and oils. Determination of Lovibond color.
- ❖ **ISO 8420 :** Corps gras d'origines animale et végétale Détermination de la teneur en composés polaire.
- ❖ **ISO 5509 :** Corps gras d'origines animale et végétale. Préparation des esters méthyliques d'acides gras.

J

- ❖ **JEANTET R., BRULE G., CROGUNENNEC T. et SCHUCK P. (2006).** Science des aliments : Biochimie-Microbiologie-Procédé-Produits. Tom1. Edition: Tec& Doc, Lavoisier, Paris. pp: 95 – 120.
- ❖ **JOVANOVIĆ S.V., STEENKEN S., TOSIĆ M., MARJANOVIĆ B., SIMIĆ M.G. (1994).** Flavonoids as antioxidants. Journal of the American Chemistry Society. 116, pp: 4846-4851.
- ❖ **JUDDE A. (2004).** Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : ITERG, Rue Monge, Parc Industriel, 2, 33600 Pessac. OCL., 11(6), pp : 414–418.
- ❖ **TRACHE M., KECILI A. et SADOUDI R. (2014).** Étude comparative de la stabilité de cinq huiles de table au cours des fritures répétées. Mémoire d'ingénieur. Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou.
- ❖ **KAMAL-ELDIN, A., POKORNY J. (2005).** Lipid Oxidation Products and Methods Used for their Analysis. In Analysis of Lipid Oxidation, Eds. AOCS Press: Urbana, Illinois.
- ❖ **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.

L

- ❖ **LECERF J-M. (2011).** Les huiles végétales particularités et utilités. *Medicine des maladies Métaboliques* (5) 3, pp: 257 – 262.
- ❖ **LOUNI O. (2016).** Evolution de la fraction insaponifiable d'une huile végétale raffinée « elio » aux cours des fritures répétées. Mémoire master. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie.

M

- ❖ **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).
- ❖ **MARTIN S. et ANDRIANTSITOHAINA R. (2002).** Mécanismes de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium. *Annales de cardiologie et d'angéiologie*, (51), pp : 304-315.
- ❖ **MATTILA P. et HELLSTRÖM J. (2007).** Phenolic acids in potatoes, vegetables, and some of their products. *Journal of Food Composition and Analysis*. Vol. 20, pp: 152-160.
- ❖ **MAZOYER M. (2002).** Larousse agricole. Edition: Larousse, pp: 458 – 626.
- ❖ **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.
- ❖ **MBA I., MARIE-JOSÉE D. et MICHAEL N. (2016).** Deterioration Kinetics of Crude Palm Oil, Canola Oil and Blend During Repeated Deep-Fat Frying. *International Journal of Food Science and Technology*. (49), pp: 2223–2229.
- ❖ **MBA O., ADEWALE P., DUMONT M. J. et NGADI M. (2014).** Application of near-infrared spectroscopy to characterize binary blend of palm and canla oils, *Ind. Corps Prod.*61, pp: 472-478.
- ❖ **MEDART J. (2005).** Manuel pratique de nutrition. 1^{er} Edition. De Boeck Université, Bruxelles.
- ❖ **MILLER K.S. (1994).** Viscosity and heat transfer coefficients for canola. pp: 461 – 472.
- ❖ **MIN D.B. et BOFF J.M. (2002).** Lipid oxidation of edible oil. IAKOHcC, MIN D.B., editors. *Food lipids*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc. p: 344.
- ❖ **MINGUEZ-MOSQUERA M.I., REJANO-NAVARRO L., GANDUL-ROJAS B., SANCHEZ-GOMEZ A. H., et GARRIDO-FERNANDEZ J. (1991).** Color pigment correlation in virgin oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*.(68), pp: 332-336.
- ❖ **MELTON S.L., SAJIDA J., SYKES D. et TRIGIANO M.K. (1994).** Review of stability measurement for frying oils and fried food flavor. *J. A. O. C. S.* Vol 71, pp: 1301-1308.
- ❖ **MORIN O. et PAGES-XATART-PARES X. (2012).** Huiles et corps gras vegetaux. ressources fonctionnelles et interet nutritionnel. *OCL*, 19 (2), pp : 63 – 75.
- ❖ **MORRIS W.L., DUCREUX L., GRIFFITHS D.W., STEWART D., DAVIES H.V. et TAYLOR M.A. (2004).** Carotenogenesis during tuber development and storage in potato. *Journal of Experimental Botany*. Vol. (55), pp: 975-982.

N

- ❖ **NAYAK P. K., DASH U, RAYAGURU K. et KRISHNAN K., R. (2016).** Physio-Chemical Changes During Repeated Frying of Cooked Oil: A Review. *Journal of Food Biochemistry*, pp: 1745-4514.
- ❖ **NAUDET M. (1977).** Principaux constituants chimiques des corps gras. In : *Manuel des corps gras*. Edition : Tec et Doc, Lavoisier, Paris. pp: 69-74.

- ❖ **NAUDET M.(1992)**. Principaux constituants chimiques des corps gras. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 65 – 90.
- ❖ **NAYAK B., DAHMOUNE F., MOUSSI K ., REMINI H ., DAIRI S ., AOUN O et KHODIR M.(2015)**. Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction for recovery of polyphenols from Citrus sinensis peels.

O

- ❖ **O'BRIEN R.D., JONES, L.A., WAKELYN P.J et WAN, P.J. (2005)**. Cottonseed Oil: chapter 5. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- ❖ **OGAN I. MBA, MARIE-JOSÉE D. et MICHAEL N. (2016)**: Deterioration Kinetics of Crude Palm Oil, Canola Oil and Blend During Repeated Deep-Fat Frying. International Journal of Food Science and Technology. (49): pp 2223–2229
- ❖ **OLLE M. (1998)**. Les huiles de friture. OCL5 (1) : 55-57.
- ❖ **ONAL-ULSOY B., TUR E. et MULTU M. (2013)**. Plasma Modified Membrane for Daily Recovery of Oil from Repeated Frying Operation with Frequent Oil Replenishment. J. Am Oil Chem. Soc., 90, pp: 1653-1695.
- ❖ **OSAWA C. C. et GONÇAVES L.A.G. (2012)**. Changes in breaded chicken and oil degradation during discontinuous frying with cottonseed oil. Changes in breaded chicken and oil degradation during discontinuous frying with cottonseed oil. Ciênc. Tecnol. Aliment. vol. 32 no.4 Campinas Dec.
- ❖ **OWEN R.W., MIER W., GIACOSA A., HHULL W.E., SPIEGELHALDER B., et BANSCH H.,(2000)**. Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignansandsqualene. Food Chem. Toxicol, (38), pp: 647-59.

P

- ❖ **PAGES X., MORIN O., BIROT C., GAUD M., FAZEUILH S. et GOUBAND M.(2010)**. Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants. OCL.VOL.17 N° 2, pp: 86 – 99.
- ❖ **PANTZARIS T.P. (1998)**. Comparison of monounsaturated and polyunsaturated oils in continuous frying. Grasas y Aceites. V.49. N°3-4, pp: 319-325.
- ❖ **PANTZARIS T.P., (2005)**. Frying oil deterioration assessment of frying trials. LipidTechnology, 17 (7), pp: 151-155.
- ❖ **PAUL S. et MITTAL G.S. (1997)**. Regulating the use of degraded oil/ fat in deep-fat/oil food frying. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 37, pp: 635–662.
- ❖ **PAULL R.E. et CHEN N.J. (2000)**. Heat treatment and fruit ripening. Postharvest. Biology and Technology. 21, pp: 21-37.
- ❖ **PERKINS E. G., (2007)**. Volatile Odor and Flavor Components Formed in Deep Frying. In Deep Frying, 2e ed.; AOCS Press: Urbana, pp: 51-56.
- ❖ **PERREAULT N. (2015)**. Développement d'antioxydants pour les huiles de friture et contribution à l'étude du mécanisme de formation des monomères cycliques à partir d'acides gras oméga-3. Maîtrise en sciences et technologie des aliments Maître ès sciences (M. Sc.) Québec, Canada.
- ❖ **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.
- ❖ **PETERSEN K.D., JAHREIS G., BUSCHE-STOCHFISCH M. et FRISTSCHE J. (2013)**. Chemical and sensory assessment of deep-frying oil alternatives for the processing of French fries. EUR. J. Lipide SCI. Techno (115) :pp : 935–945.
- ❖ **PIETTA P.G., (2000)**. Flavonoids as antioxidants. Journal of Natural Production. 63 (7), pp : 1035–1042.
- ❖ **PLATON J. (1988)**. Raffinage de l'huile de soja. American Soybean Association,19, pp: 3-30.

- ❖ **POISSONJ-P. et NARCE N. (2003).** Corps gras alimentaires : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition Tec & Doc, Lavoisier. pp : 1 –47.
- ❖ **POKORNY J. (1987).** Major factors affecting the autoxidation of lipids. In: Autoxidation of unsaturated lipids, Academic Press: London, U. K., pp: 141-205.
- ❖ **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. (2003).** Problèmes de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In: Lipides et corps gras alimentaires. Tec & Doc, Londres-Paris New York. pp: 60-63.
- ❖ **PORTES E., (2008).**Synthèse et Etudes de Tétrahydro curcuminoïdes : Propriétés Photochimiques et Antioxydantes, Applications à la Préservation de Matériaux d'Origine Naturelle. Thèse de doctorat Université Bordeaux, pp : 44-46.
- ❖ **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: 147-179.

R

- ❖ **RAISONNIER A. (2010).** Biochimie métabolique et régulation Cl. Université Pierre et Marie Curie, faculté de médecine, Paris. pp : 54 – 61.
- ❖ **RAMALI F. (2010).**Valorisation des antioxydants du colza, du soja et du tournesol dans le but de protéger les acides gras polyinsaturés des huiles correspondantes au cours de la conservation et de la friture profonde. Thèse de Doctorat de l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech), spécialité Sciences et Procédés Alimentaires, Paris, France.
- ❖ **RÉGIS J., JOFFRE F. et FIINE F. (2016).** Impact de la trituration et du raffinage sur la teneur en micronutriments des huiles végétales de colza, soja et tournesol. OCL .VOL.23 N°2, pp : D302.
- ❖ **RICHARD F., (1992).**Antioxygènes. In : Manuel des corps gras. Edition : TEC & DOC, Lavoisier, Paris, (2), pp : 1228-1240.
- ❖ **ROE, M. A. et FAULKES, R. M. (1991).**Color development in a model system during frying: role of individual amino acids and sugars. J. Food Sci. 56(6), 1711-1713
- ❖ **ROMAN O. (2012).** Mesure et prédiction de la réactivité des lipides au cours du chauffage d'huiles végétales à haute température. AgroParisTech.
- ❖ **ROUSSELLE P., ROBERT Y. et CROSNIER J.C. (1996).** La pomme de terre. INRA. pp : 607.

S

- ❖ **SAGUY U., REZNIK A., CYTERMANN C., BRENER R., KALISH R., BUSTARRET E., BERNARD M., DENEUVILLE A., GHCERAERT E., et CHEVALLIER J. (2001).** Hydrogen in B-ion implanted and B-doped homo-epitaxial diamond: Passivation of defect vs. Passivation of B acceptor. Diamantrelat. Mater., 10, pp :453-458.
- ❖ **SAGUY I. S. et DANA D. (2003).** Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. Food Chemistry, 50:143-152.
- ❖ **SALVADOR: AND MICHAEL H. GORDON (2003).** in Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Virgin Olive Oil during Frying. Society,(58), pp: 966-968.
- ❖ **SAMUEL F., HELEBRA RICHARD A. et MIKULSKI MICHAEL M. Cook (1984).** Purification of triglyceride oils with alkali metal borohydrides. Registre européen des brevets .N° de publication EP0116408 A2.
- ❖ **SALTA F.N., MYLONA A., CHIOU A., BOSKOU G., and. ANDRIKOPOULS N.K., (2007).** Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils Enriched in Polyphenols with Olive Leaf Extract. Food Science and Technology International.

- ❖ **SANIBL E., et MANICINI-FILLHO. J. (2004).** Frying oil and fat quality measured by chemical, physical, and test kit analyst. Universida de de São Paulo (USP), São Paulo, Brazil .JAOCS, Vol. 81, no. 9.
- ❖ **SANTOS C. S. P., CUNNHA S.C. et CASAL S. (2017)** .Deep or Air frying a comparative study with different vegetable oils. REQUIMTE, Laboratory of Bromatology and Hydrology, Faculty of Pharmacy, University of Porto, Rua Jorge de Viterbo Ferreira. (228), pp: 4050-313.
- ❖ **SÉBÉDIO J. L., GRANDGIRAD A. (1989).** Cyclic fatty acids: Natural sources, formation during heat treatment, synthesis and biological properties. Prog. Lipid Res. VOL. 28 (4), pp: 303-336.
- ❖ **SÉBÉDIO J. L. et JUANEDDA P. (2007).** Isomeric and Cyclic Fatty Acids as a Result of Frying. In Deep Frying, 2e ed., AOCS Press: Urbana, pp: 57-86.
- ❖ **SERGIO GOMEZ-ALONSO, GIUSEPPE FREGAPANEJ M. DESAMPARADOS SALVADOR: AND MICHAEL H. GORDON (2003).** Changes in Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Virgin Olive Oil duing Frying .Society, (58), pp: 966-968.
- ❖ **SIGER A., NOGALA-KALUCKA M. et LAMPART-SZCZAPA E. (2008).** The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. Journal of Food Lipids, (15), pp : 137.
- ❖ **SIMONA U. (2013).** Stabilisation of sunflower oil and reduction of acrylamide formation of potato with rosemary extract during deep-fat frying. In:LWT- Food Science and Technology , 57(2) pp: 671–678 .
- ❖ **SONNET P. E., (1980).** Olefin inversion. Tetrahedron.36 (5), pp: 557-604.
- ❖ **STEVENSON S. G., VAISEY-GENSER, M., ESKIN N. A. M. (1984).**Quality control in the use of deep frying oils. Journal of the Americal Oil Chemists' Society, vol. 61(6), pp. 1102-1108.
- ❖ **STIER R.F., (2004).**Tests to monitor quality of deep-frying fats and oils. Eur J Lipid Sci Technol. (106), pp: 766-771

T

- ❖ **TAKEOKA G.R., FULL G.H., et DAO L.T. (1997).** Effect of Heating on the Characteristics and Chemical Composition of Selected Frying Oils and Fats, J. Agric. Food Chem., 45, pp: 3244–3249.
- ❖ **TARMIZI A., HAIZAM A. et KARIMAH A. (2015).** of Continuous Frying System to Improve the Quality Indices of Palm Olein for the Production of Extruded Product.
- ❖ **TRACHE M., KACICLI A. et SADOUDI R. (2014).** Etude comparative de la stabilité de cinq huiles de table au cours de fritures répétées. Mémoire d'ingénieur. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- ❖ **TREMOLIERE J., SEVILLE Y., ACQUOT R. et DUPIN H. (1984).** Manuel de l'alimentation humaine. Tome1. Edition J : Esf, Paris. pp : 148.

V

- ❖ **VARELA G., BENDER A.E. et MORTON I.D. (1988).** Frying of Food, Ellis Horwood Ltd., Chichester (England), pp: 202.
- ❖ **VIERLING E. (2003).** Aliments et boissons : Filières et produits. 2^{ème} édition: Doin, Cedex. pp: 187 – 208.
- ❖ **VIERLING E. et FRENOT M.(2001).** Les lipides. In : Biochimie des aliments, diététique du sujet et bien portant. 2^{ème} éd. Doin, 2001. 79p (Collection dirigée par J. Figorella et F. Lonrzhain). ISBN 2-7040-1105-2.
- ❖ **VILLIER A. et GENOT C. (2006).** Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. Edition MédicalesetScientifiques France. (4) pp: 1-7.

W

- ❖ **WHANG K. et PENG I.C., (1988).** paramagnetic resonance studies of the effectiveness of myoglobin and its derivatives as photosensitizers in singlet oxygen generation. *Journal of Food Science*, 53, pp: 1863-1893.
- ❖ **WANASUNDARA P. K. J. P. D., SHAHIDI, F., (2005).** Antioxidants: Science, Technology, and Applications. In :Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th ed. SHAHIDI, F., Ed. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey. Vol. (1), pp: 431-489.
- ❖ **WEINMAN S. et MEHUL P. (2004).** Toute la biochimie. Edition : Dunod, Paris. pp : 86.
- ❖ **WENSTRUP M. J., PLANS M. et RODRIGUEZ-SAONA LE. (2014).** Effect of a novel induction food- processing device in improving frying oil quality. *Int J Food Sci. Technol.* 49, pp : 2223–222
- ❖ **WOLFF J.P. (1968).** Dosage des produits d'oxydation. In : Méthodes générales d'analyse. Edition : Azoulay, Paris. pp : 259 – 266.
- ❖ **XAVIER X., MORIN O., BIROT C., GAUD S., et GOUBAND M. (2010).** Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants ; ITERG, institut des corps gras, 11, rue Gaspard-Monge, 33600 Pessac, France. *OCL VOL.* 17(2), pp: 86-99.

Y

- ❖ **YANISHLIEVA N. V., MARINOVA E. M., (2001).**Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103, (11), pp: 752-767.

Z

- ❖ **ZIAIFAR A., ACHIR N., COURTOIS F., TREZZANI I. et TRYSTRAM G. (2008).** Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deep-fat frying process. *Int. J. Food Sci. Technol.*,43, pp: 1410–1423.

Annexes

Modes opératoires

Annexe 1 : Détermination de l'indice de couleur

Mode opératoire :

- Chauffer l'huile à une température de 60°,
- Verser dans la cellule (5pouces et 1/4), l'échantillon préparé (filtré à l'aide du papier filtre). Utiliser le colorimètre et déterminer immédiatement la couleur de l'échantillon, en faisant la composition possible avec les lames de couleur standard.

Annexe 2 : Mesure des composés polaires totaux

Mode opératoire :

- Chauffer les échantillons d'huiles à une température comprise entre 40 et 210°C (dans notre cas, les huiles ont été chauffées à 40°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 testeur dans l'huile à un angle d'environ 45°C afin l'air puisse s'échapper ;
- La lecture de pourcentage en CPT est notée à la stabilisation de la température qui s'affiche en parallèle (environs 5secondes).

Annexe 3 : Evolution des phénols totaux

3.1. Préparation de la gamme étalon de l'acide gallique :

- Solution mère : 1mg d'acide gallique dans 100ml de MeOH/eau (5/95) ;
- Des solutions diluées de 5ml aux concentrations suivantes: 8mg/l, 6mg /l, 4mg/l et 2mg /l ;
- Ajouter 0,5ml de *Folin Ciocalteu*. Laisser reposer 3mn ;
- Ajouter 1ml de bicarbonate de sodium (35%) ;
- Agiter énergiquement et compléter avec Me OH/eau (5 /95) jusqu'à 25 ml ;
- Laisser 1heur à l'obscurité ;
- Mesurer l'absorbance à 725nm ;
- Réaliser parallèlement essai à blanc.

3.2. Dosage des composées phénolique dans l'huile :

- 2,5 g d'huile + 5 ml d'hexane + 5ml MeOH/eau (5/95) ;
- Agitation pendant 2mn ;
- Laisser reposer 5mn pour la séparation de 2 phase ;
- Récupérer 0,5ml de la phase aqueuse ;
- La diluer dans 4,5ml de MeOH/eau (5/95) + 0,5 ml de Folin Ciocalteu+ 1ml de bicarbonate de sodium, compléter avec MeOH /eau (5/95) jusqu'à 25ml ;
- Laisser 1h à l'obscurité ;
- Mesurer l'absorbance à 725nm.

Annexe 4 : Dosage des métaux lourds**Annexe 4.1 : Principe**1. Appareillage et réactifs :

- Solution standard à 1,000 g/l de chaque élément à doser (Fe, Cu, Pb) ;
- Acide Nitrique (HNO₃);
- Isopropanol (C₃H₈O) ;
- Spectromètre absorption atomique.

2. Préparation de la gamme étalon de chaque métal à dose

- A partir d'une solution mère de 1000ppm, prélevé 1ml a l'aide d'une pipette jaugée de V_{pipette} ml;
- Verser le prélèvement dans une fiole jaugée de 100mL et Compléter avec de l'eau distillée ;
- verser 0.4ml de la solution dilué préparé dans une fiole de 100 ml, en complétant le volume avec de l'eau distille.

3. La courbe d'étalonnage

En effet, avant de passer les échantillons, on entre des solutions étalon dont on connaît les concentrations en élément(s) recherché(s). L'appareil en ressort des signaux automatiques. Ainsi, avec plusieurs étalons de concentrations connues.

Annexe 4.2 : Etalonnage**Tableau : Etalonnage de fer (55,845 g/mol)**

Standard	Absorbance (ABS) nm	Concentration (mg /l)
Standard 1	0,0000	0
Standard 2	0,0091	10,0
Standard 3	0,0185	20,0
Standard 4	0,0309	30,0
Standard 1	0,0435	40,0

Tableau : Etalonnage de Cuivre (324,75 g/mol)

Standard	Absorbance (ABS) nm	Concentration (mg /l)
Standard 1	0,0000	0
Standard 2	0,0728	10,0
Standard 3	0,1883	20,0
Standard 4	0,3211	30,0
Standard 1	0,4665	40,0

Tableau : Etalonnage de Plomb (283,31 g/mol)

Standard	Absorbance (ABS) nm	Concentration (mg /l)
Standard 1	0,0000	0
Standard 2	0,0003	10,0
Standard 3	0,0008	20,0
Standard 4	0,0016	30,0
Standard 1	0,0021	40,0

Annexe 4.2. Programmation de l'appareil (Température et le temps) :

Etapas	Température (°C)	Intervalle de temps (s)
1. Le séchage	110	1à30
2. le séchage	130	15à30
3. Calcination	1200	10à20
4. L'atomisation	2000	0à5
5. Le nettoyage de four	2450	1à3

Annexe 5 : Transformation en esters méthyliques

- Méthanol ne contenant pas plus de 0,5% (m/m) d'eau ;
- Hexane pour chromatographie ;
- Hydroxyde de potassium ;
- solution méthanolique d'environ 2 N : dissoudre 11,2 g d'hydroxyde de potassium dans 100 ml de méthanol.

Matériel :

- Éprouvettes à bouchon vissant (de 5 ml de capacité) avec un bouchon muni d'un joint de PTFE ;
- Pipettes graduées ou automatiques de 2 ml et 0,2 ml.

Préparation des esters méthyliques :

- Dans une éprouvette à bouchon vissant de 5 ml, peser environ 0,1 g de l'échantillon d'huile ;
- Ajouter 2 ml d'heptane ou hexane et giter ;
- Ajouter 0,2 ml de la solution méthanoïque 2 N d'hydroxyde de potassium, boucher à l'aide du bouchon muni d'un joint en PTFE, bien fermer ;
- agiter énergiquement pendant 30 secondes ;
- Laisser reposer jusqu'à ce que la partie supérieure de la solution devienne claire ;
- Décantier la couche supérieure, qui est celle qui contient les esters méthyliques ;
- La solution d'hexane est prête pour l'injection dans le chromatographe ;
- Il est conseillé de maintenir la solution au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse chromatographique. Il n'est pas recommandé de stocker la solution pendant plus de 12 heures.

Annexe 6.1. : TEST DE NEWMAN-KEULS- SEUIL = 5% pour l'indice de couleur jaune

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	3934,927	74	53,175				
VAR.FACTEUR 1	876,917	4	219,229	46,855	0		
VAR.FACTEUR 2	2473,997	4	618,499	132,189	0		
VAR.INTER F1*2	358,681	16	22,418	4,791	0,00001		
VAR.BLOCS	0,746	2	0,373	0,08	0,92299		
VAR.RESIDUELLE 1	224,587	48	4,679			2,163	10,39%

Facteur 1 : Marques

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
3.0	M3	25,6	A			
4.0	M4	23,6		B		
2.0	M2	20			C	
1.0	M1	19,8			C	
5.0	M5	15,8				D

Facteur 2 : Nombre de fritures

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
5.0	F20	29,2	A			
4.0	F15	25,2		B		
3.0	F10	19,8			C	
2.0	F5	16,8				D
1.0	F0	13,8				E

Interaction F1*F2

F1*F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES								Nomenclature des groupes	
3.0 5.0	M3 F20	30	A								a	
4.0 5.0	M4 F20	29	A	B							a*	
1.0 5.0	M1 F20	29	A	B							a*	
2.0 5.0	M2 F20	29	A	B							a*	
5.0 5.0	M5 F20	29	A	B							a*	
2.0 4.0	M2 F15	28	A	B	C						b	
3.0 4.0	M3 F15	28	A	B	C						b	
4.0 4.0	M4 F15	27	A	B	C						b	
3.0 3.0	M3 F10	26	A	B	C	D					b*	
3.0 2.0	M3 F5	24	A	B	C	D					b*	
1.0 4.0	M1 F15	24		B	C	D	E				c	
4.0 3.0	M4 F10	23			C	D	E	F			c*	
4.0 2.0	M4 F5	21				D	E	F			d	
3.0 1.0	M3 F0	20					D	E	F	G	d*	
5.0 4.0	M5 F15	19						E	F	G	H	e

2.0 3.0	M2 F10	19						E	F	G	H					e
1.0 3.0	M1 F10	19						E	F	G	H					e
4.0 1.0	M4 F0	18							F	G	H					e*
1.0 2.0	M1 F5	15								G	H	I				f
2.0 2.0	M2 F5	14									H	I	J			g
1.0 1.0	M1 F0	12									H	I	J			g
5.0 3.0	M5 F10	12										I	J	K		h
5.0 2.0	M5 F5	10										I	J	K		h
2.0 1.0	M2 F0	10										I	J	K		h
5.0 1.0	M5 F0	9											J	K		i

Annexe 6.2 : TEST DE NEWMAN-KEULS- SEUIL = 5% pour l'indice de couleur rouge

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.
VAR.TOTALE	12,635	74	0,171			
VAR.FACTEUR 1	5,311	4	1,328	73,699	0	
VAR.FACTEUR 2	4,531	4	1,133	62,875	0	
VAR.INTER F1*2	1,913	16	0,12	6,636	0	
VAR.BLOCS	0,015	2	0,008	0,422	0,66356	
VAR.RESIDUELLE 1	0,865	48	0,018			0,134

Facteur 1 : Marques

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
1.0	M1	1,84	A			
2.0	M2	1,74		B		
3.0	M3	1,46			C	
4.0	M4	1,22				D
5.0	M5	1,22				D

Facteur 2 : Nombre de fritures

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
4.0	F4	1,72	A				
5.0	F5	1,68		B			
3.0	F3	1,6			C		
2.0	F2	1,4				D	
1.0	F1	1,08					E

Interaction F1*F2

F1*F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES										Nomenclature des groupes				
2.0 4.0	M2 F4	2,3	A														a
3.0 4.0	M3 F4	2,3	A														a
3.0 5.0	M3 F5	2,1	A														a
2.0 5.0	M2 F5	2,1	A	B													a*
3.0 3.0	M3 F3	1,9		B	C												b
2.0 3.0	M2 F3	1,8		B	C	D											b*
2.0 2.0	M2 F2	1,6			C	D	E										c
1.0 3.0	M1 F3	1,6			C	D	E										c
3.0 2.0	M3 F2	1,6			C	D	E										c
1.0 5.0	M1 F5	1,5				D	E	F									c*
1.0 2.0	M1 F2	1,5				D	E	F									c*
5.0 3.0	M5 F3	1,5				D	E	F									c*
4.0 5.0	M4 F5	1,4				D	E	F	G								d
1.0 4.0	M1 F4	1,4				D	E	F	G								d
5.0 5.0	M5 F5	1,4				D	E	F	G								d
5.0 4.0	M5 F4	1,3					E	F	G	H							d*
1.0 1.0	M1 F1	1,3					E	F	G	H							d*
4.0 4.0	M4 F4	1,3					E	F	G	H							d*
3.0 1.0	M3 F1	1,3					E	F	G	H							d*
4.0 2.0	M4 F2	1,2						F	G	H							e
4.0 3.0	M4 F3	1,2						F	G	H							e
5.0 2.0	M5 F2	1,1							G	H							e*
2.0 1.0	M2 F1	1								H	I						f
4.0 1.0	M4 F1	1								H	I						f
5.0 1.0	M5 F1	0,8									I						g

Annexe 7 : TEST DE NEWMAN-KEULS- SEUIL = 5% pour les composé polaires

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	1644,067	74	22,217				
VAR.FACTEUR 1	135,331	4	33,833	979,718	0		
VAR.FACTEUR 2	1388,767	4	347,192	10053,86	0		
VAR.INTER F1*2	117,809	16	7,363	213,217	0		
VAR.BLOCS	0,502	2	0,251	7,275	0,00186		
VAR.RESIDUELLE 1	1,658	48	0,035			0,186	3,07%

Facteur 1 : Marques

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
5.0	M5	8,38	A				
1.0	M1	6,44		B			
3.0	M3	5,72			C		
4.0	M4	5,18				D	
2.0	M2	4,36					E

Facteur 2 : Nombre de fritures

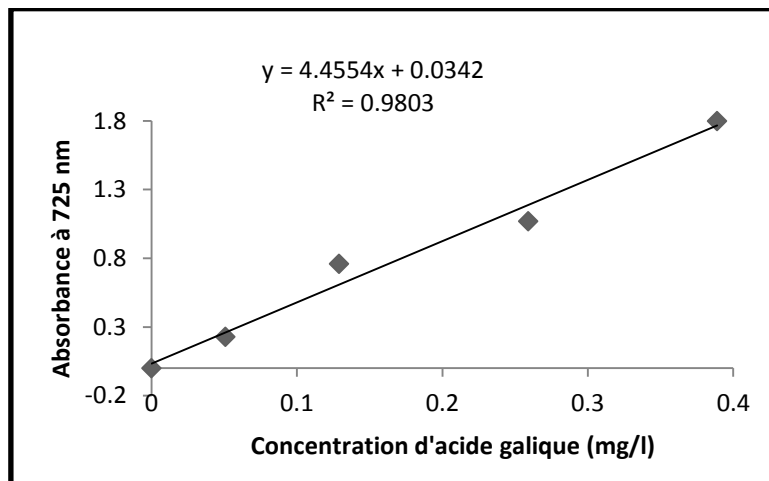
F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
5.0	F20	13	A				
4.0	F15	8,34		B			
3.0	F10	4,88			C		
2.0	F5	2,7				D	
1.0	F0	1,16					E

Interaction F1*F2

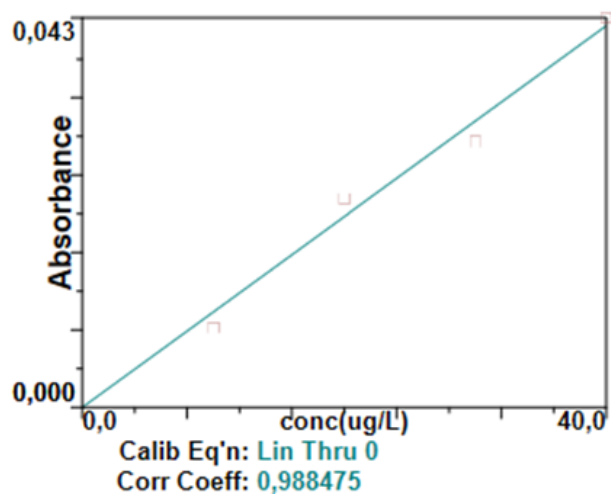
F1*F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES															Nomenclature Des Groupes	
5.0 5.0	M5 F20	19,3	A																a
1.0 5.0	M1 F20	12,3	B																a*
4.0 5.0	M4 F20	12		C															b
5.0 4.0	M5 F15	11,7			D														b*
3.0 5.0	M3 F20	11,3				E													c
2.0 5.0	M2 F20	10,1					F												c*
1.0 4.0	M1 F15	9,2						G											d
3.0 4.0	M3 F15	8,2							H										d*
5.0 3.0	M5 F10	6,8								I									e
2.0 4.0	M2 F15	6,5								I									e
4.0 4.0	M4 F15	6,1									J								e*
1.0 3.0	M1 F10	5,9									J								e*
3.0 3.0	M3 F10	5										K							f
2.0 3.0	M2 F10	3,4											L						f*
1.0 2.0	M1 F5	3,3												L					f*
4.0 3.0	M4 F10	3,3												L					f*
5.0 2.0	M5 F5	3,1												L					f*
4.0 2.0	M4 F5	3												L					f*
3.0 2.0	M3 F5	2,6													M				g
2.0 2.0	M2 F5	1,5														N			g*
1.0 1.0	M1 F0	1,5															N		g*
4.0 1.0	M4 F0	1,5																N	g*
3.0 1.0	M3 F0	1,5																N	g*
5.0 1.0	M5 F0	1																O	g
2.0 1.0	M2 F0	0,3																P	h

Annexe 8.1 : TEST DE NEWMAN-KEULS- SEUIL = 5% pour les composés phénoliques

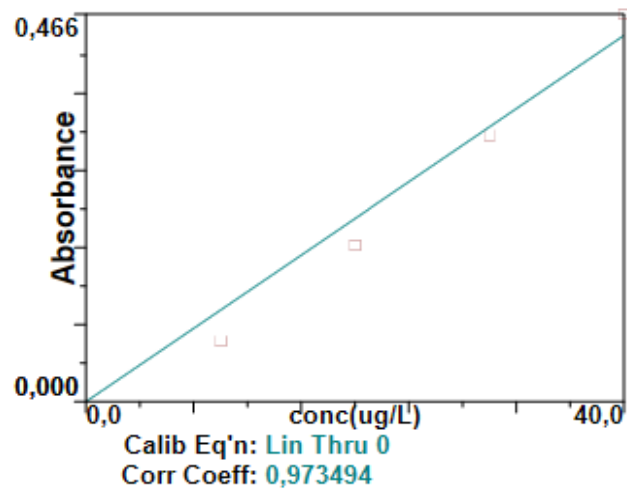
	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	3,587	74	0,048				
VAR.FACTEUR 1	0,668	4	0,167	270,441	0		
VAR.FACTEUR 2	1,084	4	0,271	438,458	0		
VAR.INTER F1*2	1,804	16	0,113	182,507	0		
VAR.BLOCS	0,001	2	0	0,736	0,48844		
VAR.RESIDUELLE 1	0,03	48	0,001			0,025	11,55%

Annexe 8.2 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénolique**Annexe 9 : Courbe d'étalonnages des métaux lourds SAA**

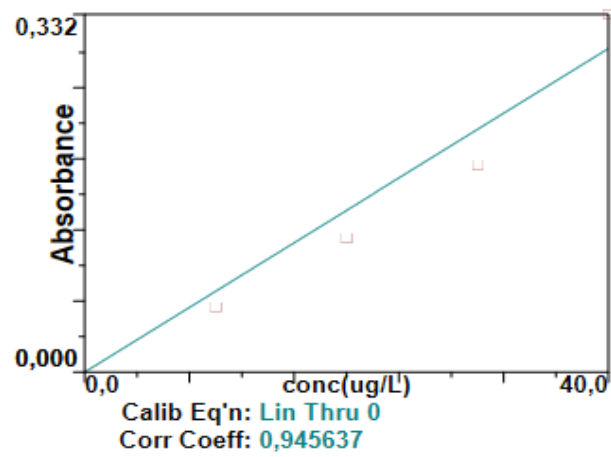
La courbe d'étalonnage de Fer



La courbe d'étalonnage de Cuivre



La courbe d'étalonnage de plomb

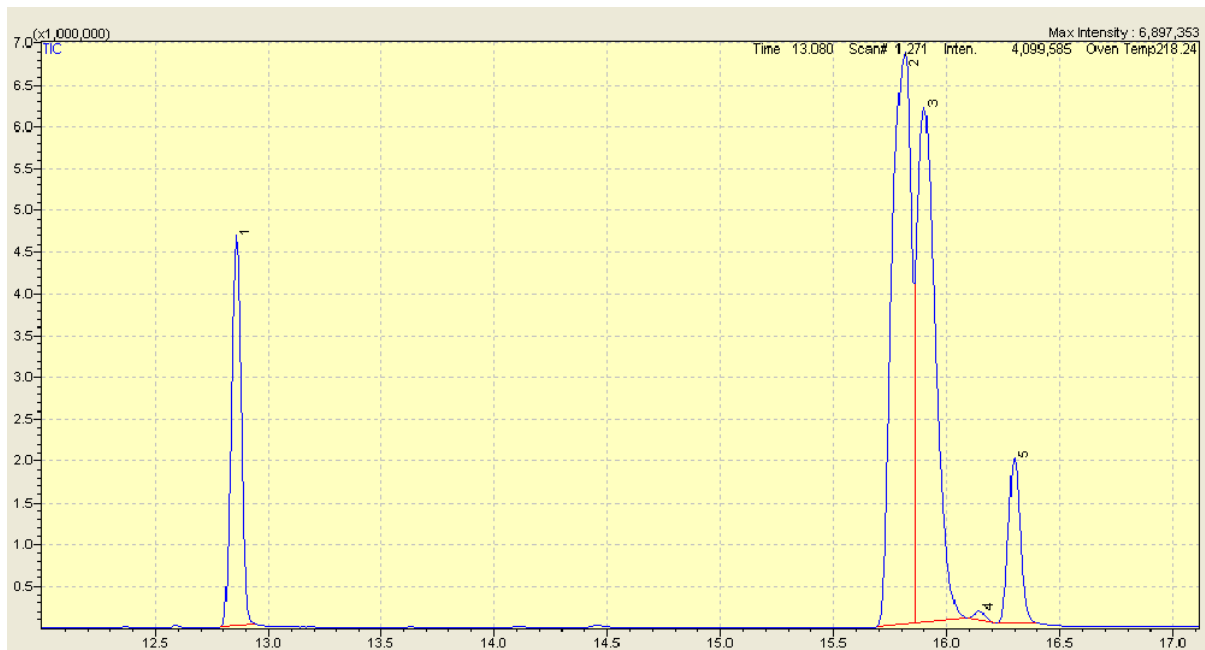


Annexe 10.1 : Chromatogrammes du profil en acide gras des huiles testées obtenus par GC/MS.

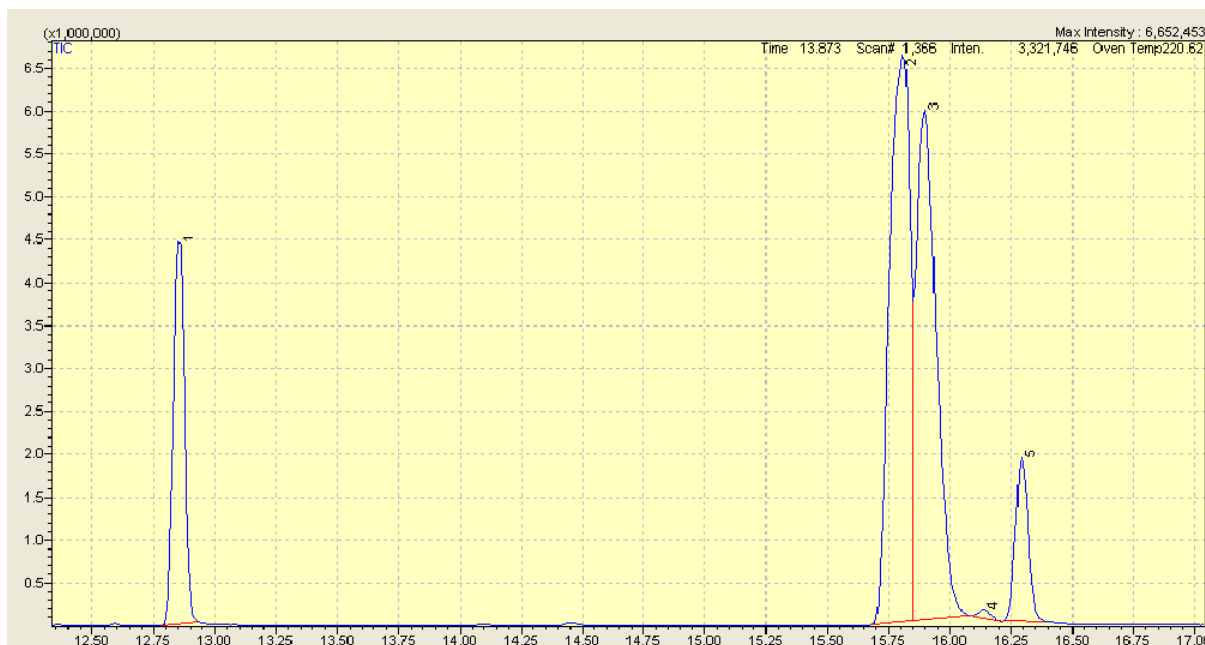
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile fraîche « M1 ».



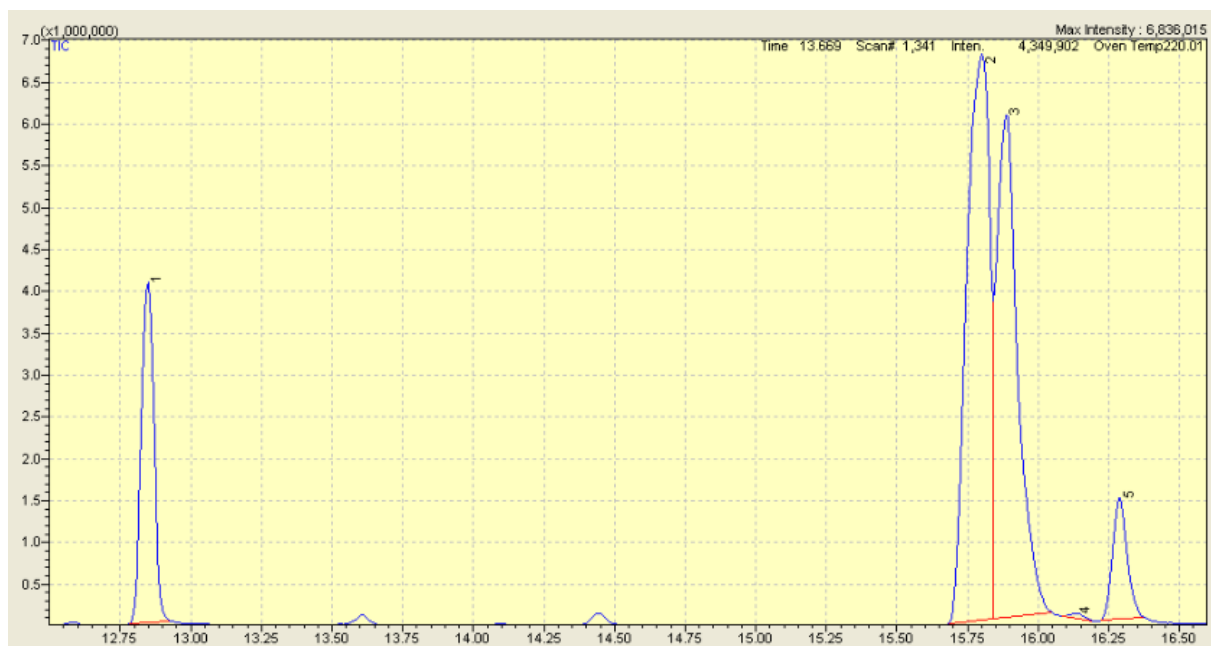
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile F20 « M1 ».



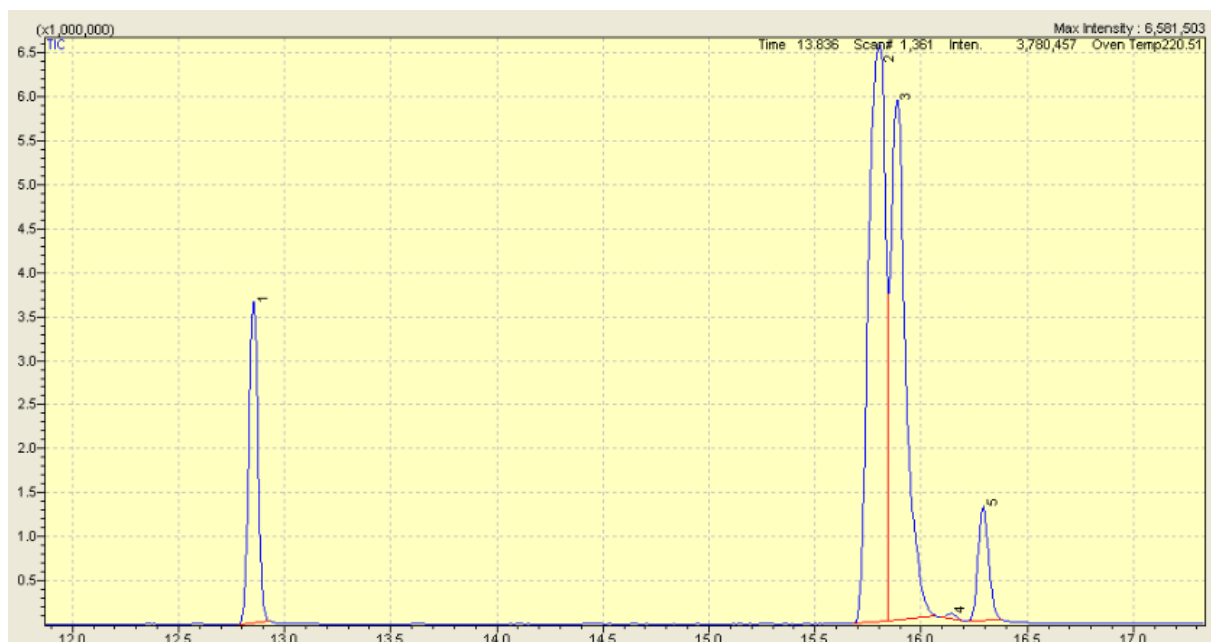
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile fraîche « M2 ».



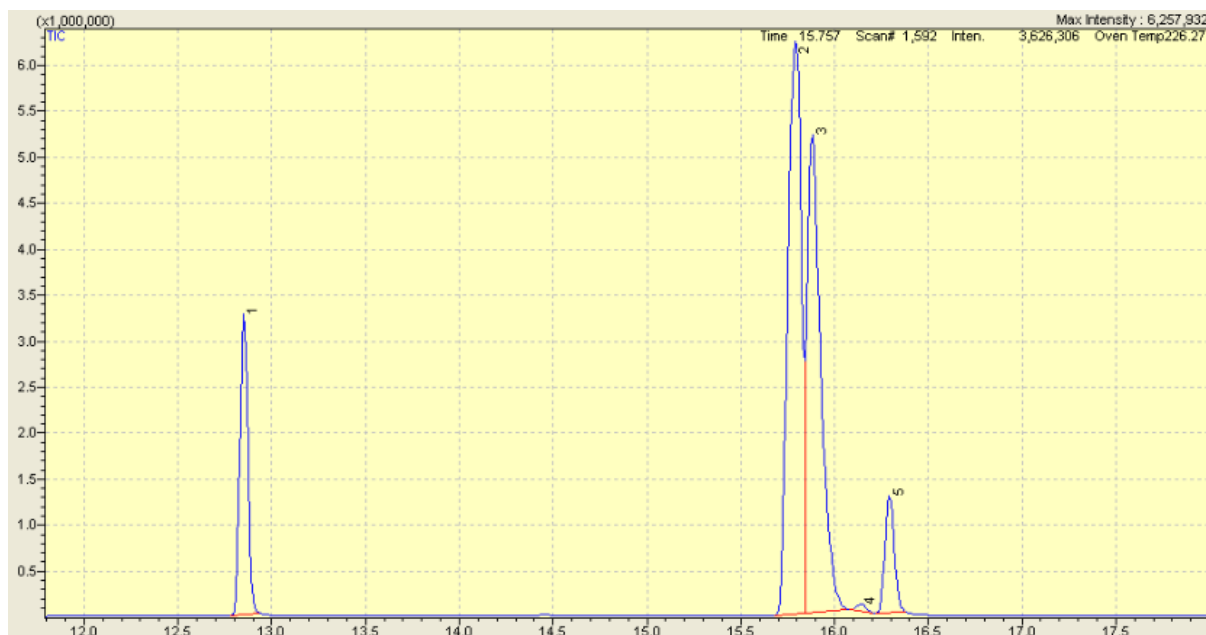
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile F20 « M2 ».



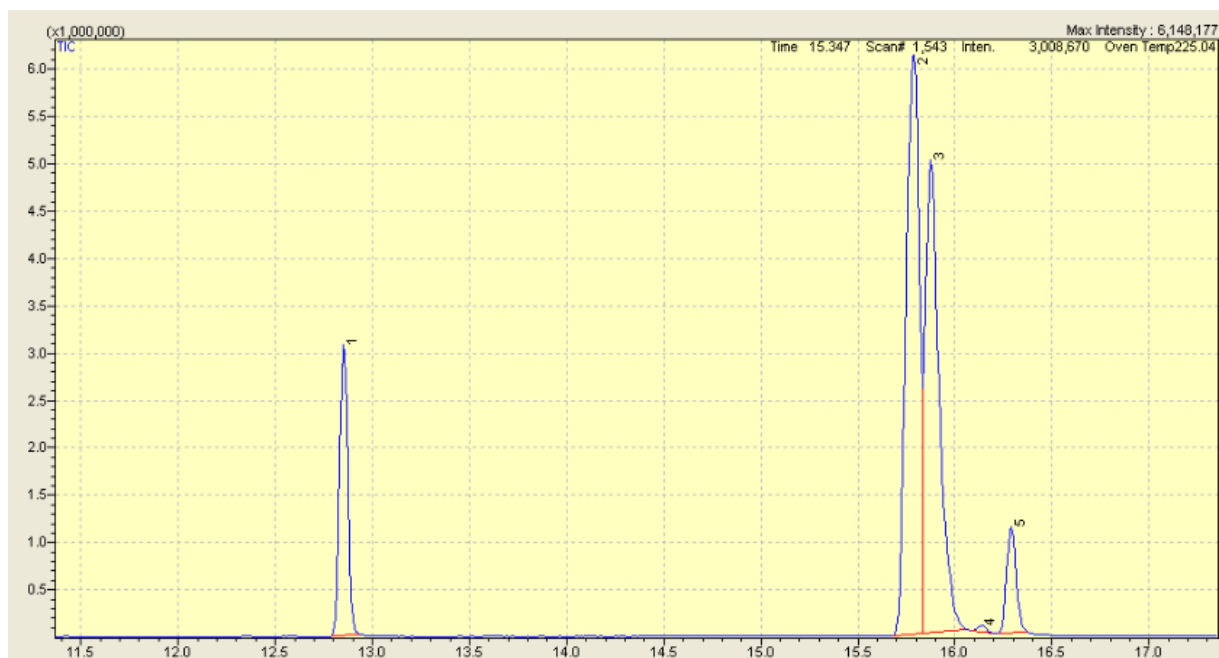
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile fraîche « M3 ».



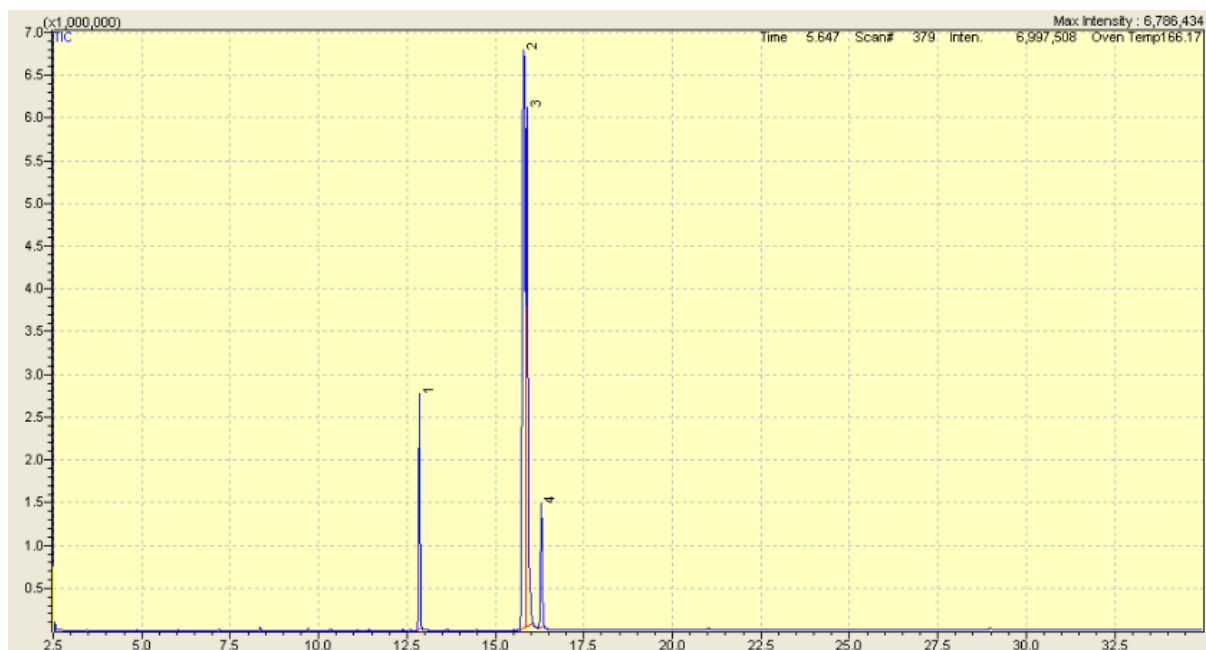
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile F20 « M3 ».



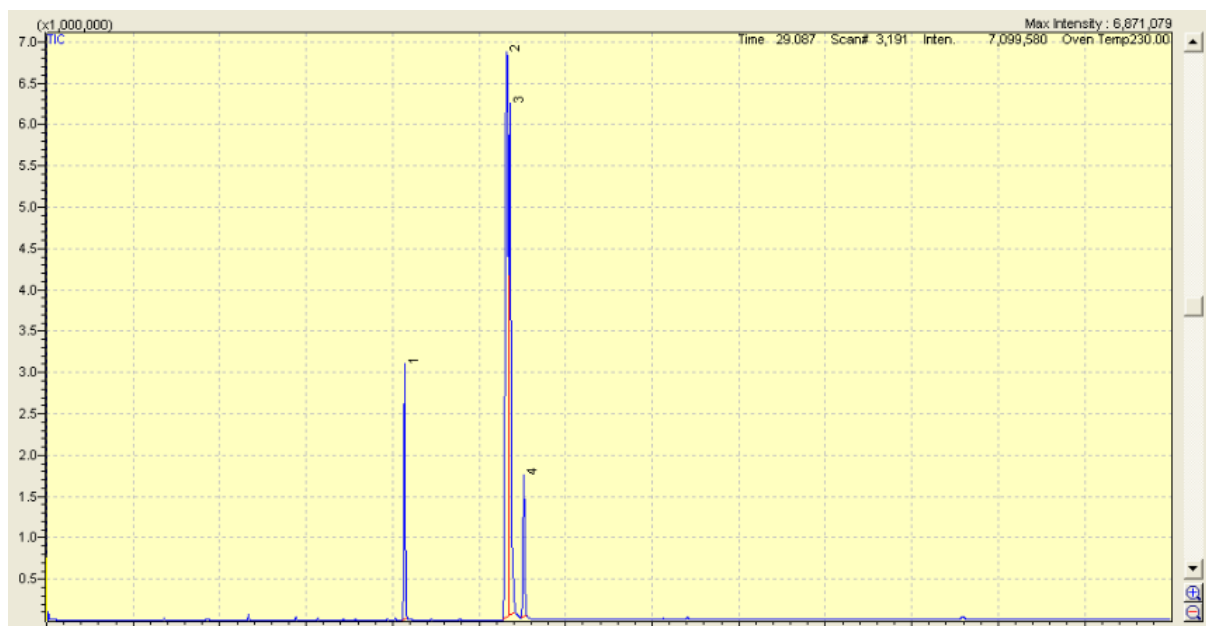
Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile fraîche « M4 ».



Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile F20 « M4 ».

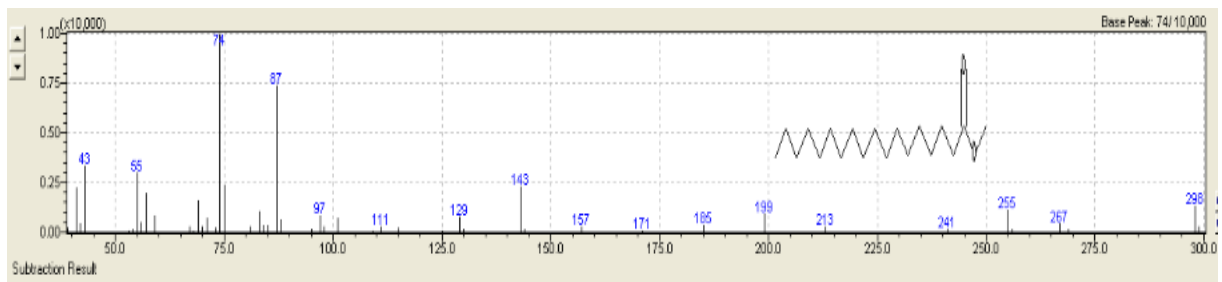


Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile fraiche « M5 ».

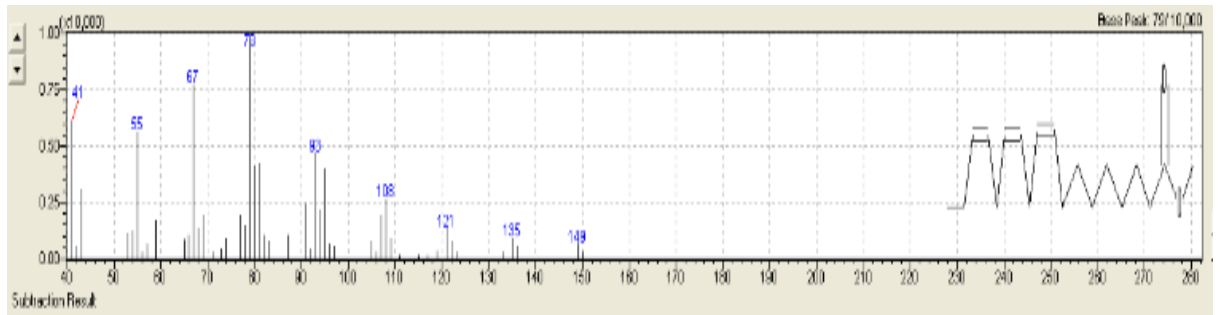


Chromatogramme GPG/MS du profil en AG de l'huile F20 « M5 ».

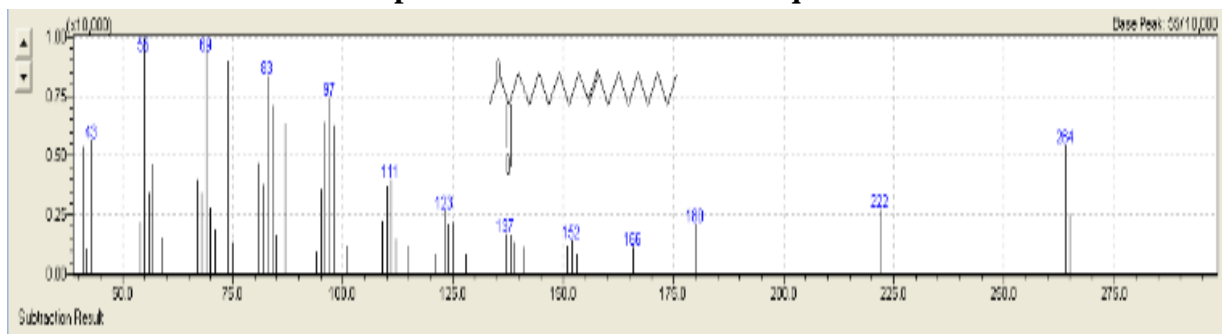
Annexe 11.2.: Spectre MS des acides gras



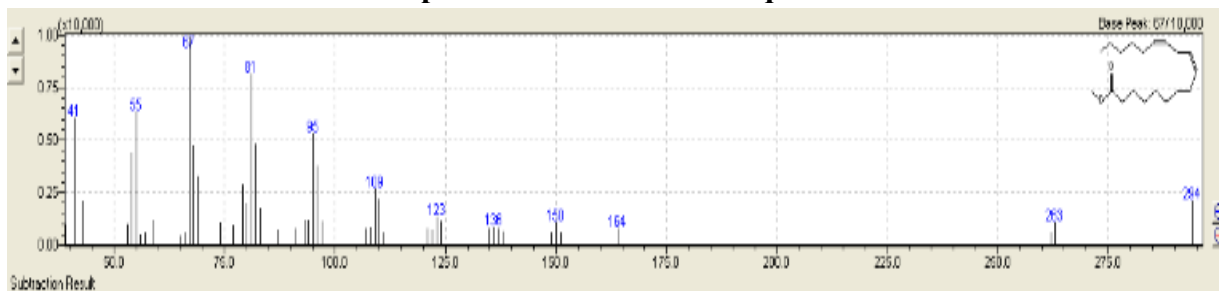
Spectre MS de l'acide stéarique.



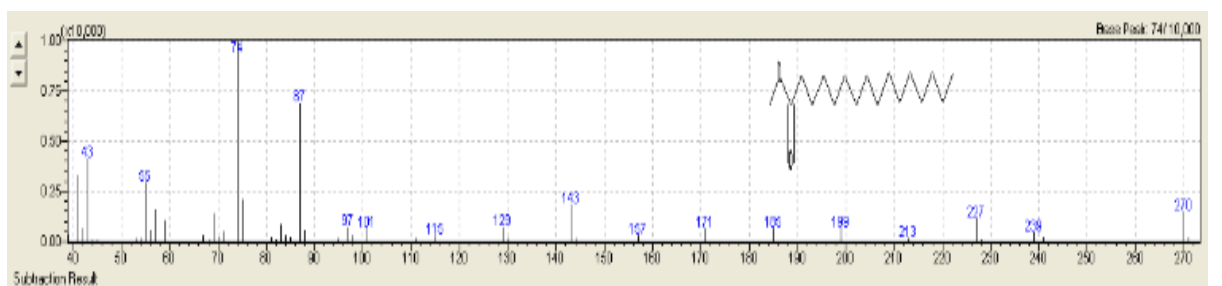
Spectre MS de l'acide linoléinique.



Spectre MS de l'acide oléique.



Spectre MS de l'acide linoléique.



Spectre MS de l'acide palmitique.

Annexe 10.3.: Air des pics des chromatogrammes

L'huile fraîche« M1» :

Qualitative Table											
Print Edit View Similarity Search											
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.850	12.783	12.933	TIC	9124195	13.51	3055467	19.96	2.99		Hexadecanoic acid, methyl ester
2	15.789	15.683	15.833	TIC	29399389	43.54	5989358	39.14	4.91		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
3	15.876	15.833	16.058	TIC	24971395	36.99	5091454	33.26	4.90	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, [E]-
4	16.133	16.092	16.192	TIC	148844	0.22	48098	0.31	3.20	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-
5	16.290	16.225	16.383	TIC	3873231	5.74	1122430	7.33	3.45		Octadecanoic acid, methyl ester

L'huile F20« M1» :

Qualitative Table											
Print Edit View Similarity Search											
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.849	12.783	12.925	TIC	7373091	13.94	2554629	19.84	2.89		Hexadecanoic acid, methyl ester
2	15.779	15.683	15.825	TIC	23929584	45.25	5566394	43.24	4.30		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
3	15.867	15.825	16.050	TIC	19281249	36.46	4053626	31.48	4.76	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, [E]-
4	16.132	16.092	16.200	TIC	51440	0.10	18613	0.14	2.84	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester
5	16.289	16.233	16.367	TIC	2245485	4.25	682555	5.30	3.29		Octadecanoic acid, methyl ester

L'huile fraîche« M2» :

Qualitative Table											
Print Edit View Similarity Search											
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.854	12.783	12.933	TIC	13803769	14.74	4458239	23.45	3.10		Hexadecanoic acid, methyl ester
2	15.809	15.683	15.850	TIC	39261692	41.91	6606268	34.75	5.94		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
3	15.897	15.850	16.075	TIC	33437849	35.70	5935485	31.22	5.63	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, [E]-
4	16.142	16.093	16.217	TIC	327761	0.35	106568	0.56	3.13	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester
5	16.294	16.225	16.392	TIC	6839484	7.30	1904324	10.02	3.59		Octadecanoic acid, methyl ester

L'huile F20« M2» :

Qualitative Table											
Print Edit View Similarity Search											
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.858	12.792	12.942	TIC	14588276	14.92	4675061	23.65	3.12		Hexadecanoic acid, methyl ester
2	15.814	15.692	15.858	TIC	41883562	42.83	6844130	34.63	6.12		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
3	15.899	15.858	16.083	TIC	33783796	34.54	6160369	31.17	5.48	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, [E]-
4	16.144	16.092	16.217	TIC	336334	0.34	110428	0.56	3.12	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester
5	16.297	16.225	16.400	TIC	7207110	7.37	1975153	9.99	3.65		Octadecanoic acid, methyl ester

L'huile fraîche« M3» :

Qualitative Table											
Print Edit View Similarity Search											
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.847	12.783	12.925	TIC	12499168	14.25	4060604	22.14	3.08		Hexadecanoic acid, methyl ester
2	15.800	15.683	15.842	TIC	39229072	44.74	6760527	36.87	5.90		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
3	15.887	15.842	16.050	TIC	30507079	34.79	6004650	32.75	5.08	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, [E]-
4	16.134	16.093	16.192	TIC	191600	0.22	63166	0.34	3.13	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-
5	16.288	16.225	16.375	TIC	5262333	6.00	1447893	7.90	3.63		Octadecanoic acid, methyl ester

L'huile F20« M3» :

Qualitative Table											
Print Edit View Similarity Search											
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.854	12.783	12.933	TIC	10988495	13.45	3647688	20.92	3.01		Hexadecanoic acid, methyl ester
2	15.805	15.683	15.842	TIC	36539961	44.74	6541818	37.53	5.59		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
3	15.887	15.842	16.067	TIC	29511790	36.13	5894899	33.81	5.01	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, [E]-
4	16.140	16.092	16.200	TIC	163159	0.20	57240	0.33	2.89	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-
5	16.292	16.225	16.383	TIC	4472031	5.48	1291835	7.41	3.46		Octadecanoic acid, methyl ester

L'huile fraîche« M4» :

Qualitative Table												
Print Edit View Similarity Search												
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name	
1	12.852	12.783	12.933	TIC	9632601	13.35	3274815	20.41	2.94		Hexadecanoic acid, methyl ester	
2	15.794	15.683	15.842	TIC	31750881	44.00	6222456	38.80	5.10		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z), methyl ester	
3	15.882	15.842	16.067	TIC	26088411	36.16	5193491	32.37	5.02	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	
4	16.142	16.083	16.208	TIC	252385	0.35	78914	0.49	3.26	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	
5	16.293	16.225	16.383	TIC	4430374	6.14	1272157	7.93	3.48		Octadecanoic acid, methyl ester	

L'huile F20« M4» :

Qualitative Table												
Print Edit View Similarity Search												
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name	
1	12.853	12.792	12.933	TIC	9037439	13.46	3063924	19.96	2.95		Hexadecanoic acid, methyl ester	
2	15.788	15.683	15.833	TIC	29575432	44.05	6115082	39.83	4.84		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z), methyl ester	
3	15.875	15.833	16.058	TIC	24544842	36.55	4996110	32.54	4.91	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	
4	16.135	16.083	16.200	TIC	201919	0.30	64968	0.42	3.19	MI	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester,	
5	16.290	16.225	16.375	TIC	3785384	5.64	1113040	7.25	3.40		Octadecanoic acid, methyl ester	

L'huile fraîche« M4» :

Qualitative Table												
Print Edit View Similarity Search												
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mar	Name	
1	12.851	12.792	12.925	TIC	7887600	10.26	2755247	16.20	2.86		Hexadecanoic acid, methyl ester	
2	15.807	15.683	15.850	TIC	39150852	50.94	6749022	39.69	5.80		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z), methyl ester	
3	15.889	15.850	16.058	TIC	24806578	32.27	6061172	35.64	4.09	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	
4	16.293	16.225	16.383	TIC	5015182	6.53	1441027	8.47	3.48		Octadecanoic acid, methyl ester	

L'huile fraîche« M4» :

Qualitative Table												
Print Edit View Similarity Search												
Peak	Ret. Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	M	Name	
1	12.849	12.783	12.925	TIC	8904458	10.78	3087904	17.33	2.88		Hexadecanoic acid, methyl ester	
2	15.809	15.683	15.850	TIC	41048791	49.69	6826593	38.32	6.01		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z), methyl ester	
3	15.893	15.850	16.058	TIC	26661948	32.28	6195615	34.78	4.30	V	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	
4	16.290	16.225	16.383	TIC	5992385	7.25	1705519	9.57	3.51		Octadecanoic acid, methyl ester	

Annexe 11: Les étapes du processus de friture



Les différentes marques des huiles utilisées dans notre étude et la friteuse de marque «ARCO DYM»



Préparation des frites



Aspect des frites où cours des fritures



Les 25 échantillons prélevés

Résumé

Les huiles végétales raffinées issues de graines oléagineuses sont des sources privilégiées de macronutriments essentiels, l'acide linoléique (série des omégas 6) et l'acide α -linoléique (série des omégas 3) et de micronutriments (exemples : vitamine E, phytostérols, etc.). Cependant, ils sont susceptibles de se dégrader lors de l'utilisation de ces huiles en fritures répétées lorsque les conditions ne sont pas maîtrisées.

Il ressort de notre étude que les conditions de laboratoire n'ont entraîné qu'une faible altération de toutes les huiles raffinées utilisées, et ce en dépit de leur forte teneur en acides gras polyinsaturés combinée à leur « carence » en composés phénoliques jouant un rôle antioxydant. En effet, les taux de composés polaires n'ont pas atteint la limite maximale fixée par des organismes internationaux à 25%, même si le nombre de fritures réalisées est le double de ce qu'a été recommandé par les raffineurs.

Mots clés: huiles raffinées, friture, conditions de laboratoire et stabilité

Summary

Refined vegetable oils derived from oilseeds are preferred sources of essential macronutrients, omega 6 (linoleic acid), omega 3 (alpha-linolenic acid) and micronutrients (vitamin E, phytosterols). However, they are liable to degrade when these oils undergo repeated frying under uncontrolled conditions.

Our study revealed that the laboratory conditions have slightly altered all of the refined oils despite their high content of polyunsaturated fatty acids combined with their deficiency in phenolic compounds that playing a role of antioxidant. Polar compound levels have not reached the maximum level set by the international regulation (25%), even though the number of performed frying is twofold higher than that recommended by the refiners.

Keywords: Refined oils, frying, laboratory conditions, stability.