

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université « Mouloud MAMMERY » de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques
Département de Biochimie-Microbiologie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Sciences Biologiques

Spécialité : **Alimentation Humaine et Qualité des Produits**

Thème

Evolution de la fraction insaponifiable de l'huile végétale raffinée «Fleurial» au cours des fritures répétées

Présenté par :

M^{elle} BAZI Sonia

M^{elle} OUYED Kaïssa

Examiné par le jury :

Président :	M. AMIR. Y	Professeur à L'UMMTO.
Promoteur :	M. SADOUDI. R	M. C. B. à L'UMMTO.
Examinatrice :	M ^{me} BENTAYEB. S	Maître – assistante A à l'UMMTO.
Examineur :	M. DJENANE. D	Professeur à L'UMMTO.

2015-2016



Remerciement

« Merci Dieu tout puissant »

*Celui qui nous a protégé, aidé et surtout soutenu jusqu'à pouvoir
«mener la graine au fruit » pour son soutien providentiel.*

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

*Notre promoteur M^r SADOUDI Rabah. Maitre-assistant chargé de
cours au département des sciences agronomiques à UMMTO d'avoir
accepté de nous encadrer et de nous guider tout au long de ce travail.*

*Nous remercions également au président du jury
M^r AMIR Youcef. Professeur à UMMTO qui nous a fait l'honneur de
présider le jury. Et aux examinateurs M^{me} BENTAYEB S Maitre
assistante à UMMTO et M^r DJENANE D professeur à UMMTO d'
avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous remercions aussi M^{elle} ALI AHMED S et M^r METTNA.
pour nous avoir aidées dans la réalisation de l'étude statistique.*

*Nous remercions également les responsables du laboratoire des
analyses physico-chimiques de département biologie et agronomie à
l'UMMTO pour leurs aides, leur soutien et le temps qu'ils ont bien
voulu consacrer à nous tenons compagnie au cours de notre travail.*

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



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chères parents, à ma mère et à ma grande sœur qui sont malades, et particulièrement à :

Ma sœur pour son soutien morale : Ouyed ouiza

Mes frères: Ouyed Samir, Mouloud et Hacene.

A tous mes camarades du département de biologie et d'agronomie et à tous ceux qui j'ai connue de près ou de loin durant mon cursus universitaire.

Kaissa



Dédicaces

*Je dédie cet humble travail avec grand Amour,
Sincérité et Fierté aux étoiles qui éclairent ma vie
« mes chers Parents » sources de tendresse,
De noblesse et d'affection.*

*A mes frères pour leur bienveillance, leur conseil et leur soutien
trésors de bonté.*

A ma famille en témoignage de ma grande reconnaissance.

A mes amis et mon binôme pour leur encouragement.

*A tous ceux et celles qui ont contribué à la réalisation de ce
travail.*

Sonia

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Partie I : synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les corps gras 3

I.1 Définition 3

I.2 Classification des corps gras 3

I.2.1 Selon leur origine 3

I.2.1.1 Source végétale 3

I.2.1.2 Source animale 3

I.3 Composition des corps gras 5

I.3.1 La fraction saponifiable 6

I.3.1.1 Triglycérides 6

I.3.1.2 Acides gras 6

I.3.2 Composés mineurs 7

I.3.2.1 Phospholipides (composés phosphorés) 7

I.3.2.2 Les cires 7

I.3.2.3 Insaponifiables 7

I.3.2.3.1 Stérols 8

I.3.2.3.2 Vitamines 8

I.3.2.3.3 Polyphénols 9

I.3.2.3.4 Pigments 10

I.4 Propriétés des corps gras 10

I.4.1 Propriétés physiques 10

I.4.1.1 Etat physique 10

I.4.1.2 Solubilité.....	10
I.4.1.3 Densité	10
I.4.1.4 Point de fusion	10
I.4.1.5 Viscosité.....	11
I.4.1.6 Point d'ébullition	11
I.4.1.7 Emulsion	11
I.4.1.8 Résistance thermique (point de fumée et point d'éclair)	11
I.4.1.9 Indice de réfraction	12
I.4.1.10 Couleur	12
I.4.2 Propriétés chimiques	12
I.4.2.1 Estérification	12
I.4.2.2 Saponification	12
I.4.2.3 Halogénéation	12
I.4.2.4 Hydrogénation	13
I.4.2.5 Isomérisation.....	13
I.5 Besoins nutritionnels et apports lipidiques recommandés.....	13
I.6 Rôle des corps gras.....	14
Chapitre II :Etude et raffinage de l'huile de tournesol	15
II.1 Huile de tournesol	15
II.1.1 Définition	
II.1.2 Composition	15
II.1.2.1 Composition en acide gras de l'huile de tournesol.....	15
II.1.2.2 Composition en insaponifiables d'huile de tournesol	15
II.1.3 Propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol	16
II.1.4 Contaminants de l'huile de tournesol	16
II.1.5 Facteur essentiels de la qualité de l'huile de tournesol raffinée	17

II.1.5.1 Couleur.....	17
II.1.5.2 Odeur et saveur	17
II.1.6 Utilisation.....	18
II.2 Raffinage	18
II.2.1 But du raffinage.....	18
II.2.2 Raffinage chimique	18
II.2.3 Dégommage enzymatique.....	20
II.2.4 Inconvénients du raffinage de l'huile traitée.....	21
II.2.5 Avantages du procédé enzymatique.....	21
Chapitre III : Altération des huiles végétales	23
III.1 Altération biologique	23
III.2 Altérations physico-chimiques	23
III.2.1 Mécanisme réactionnel de l'oxydation des lipides	24
III.2.1.1 Initiation	25
III.2.1.2 Propagation	25
III.2.1.2.1 Scission.....	26
III.2.1.2.2 Remaniement	26
III.2.1.3 Terminaison.....	26
III.2.2 Photo-oxydation.....	27
III.2.3 Altération thermo-oxydative	27
III.3 Facteurs influençant l'oxydation	28
III.3.1 Facteurs intrinsèques.....	28
III.3.1.1 Nature des lipides	28
III.3.1.2 Présence d'ions métalliques	28
III.3.2 Facteurs extrinsèques	29
III.3.2.1 L'oxydation moléculaire	29
III.3.2.2 Température.....	29

III.3.2.3	Activité de l'eau	29
III.3.2.4	Présence d'agents antioxydants	29
III.4	Conséquence de l'oxydation	29
III.4.1	Les différents produits d'altération thermo-oxydative (PATO)	30
III.4.1.1	Produits primaires de la thermo-oxydation	30
III.4.1.2	Produits secondaires de la thermo-oxydation	30
III.4.1.2.1	Produits d'altération volatils.....	31
III.4.1.2.2	Produits d'altération non volatils.....	31
III.4.1.2.2.1	Composés polaires.....	31
III.4.1.2.2.2	Composés non polaires.....	31
III.4.2	Effet physiologique des produits des huiles chauffées (fritures profondes).....	33
III.5	Radicaux libres.	34
III.5.1	Définition	34
III.5.2	Principaux radicaux libres	34
III.5.2.1	Espèces réactives oxygénées (ERO)	34
III.6	Antioxydants.....	35
III.6.1	Définition	35
III.6.2	Mécanismes d'action des antioxydants naturels.....	35
III.6.2.1	Acides phénoliques	37
III.6.2.2	Tocophérols.....	37
III.6.2.3	Caroténoïdes.....	39
III.6.2.4	Chlorophylles	39
Chapitre IV	: Procédé de friture.....	40
IV.1	Définition.....	40
IV.2	Différents types de friture	40
IV.2.1	Fritures plates.....	40
IV.2.2	Fritures profondes.....	40

IV.3 Choix de l'huile de friture	41
IV.4 Facteurs influençant le processus de friture	42
IV.5 Principales transformations physiques et chimiques des huiles au cours de la friture profonde	43
IV.5.1 Réactions d'hydrolyse	43
IV.5.2 Réactions d'oxydation	44
IV.5.3 Réactions thermiques.....	44
IV.5.4 Evolution des produits d'altération thermo-oxydative au cours des fritures Profondes	45
IV.6 Modification au cours des fritures	45
IV.6.1 Modification au sein de l'huile	45
IV.6.2 Modification au sein de l'aliment frit	46
IV.6.3 Néofomés dans l'aliment.....	47
IV.6.3.1 Amines hétérocycliques (AH).....	47
IV.6.3.2 Composés de la couleur.....	47
IV.6.3.3 Arômes	47
IV.6.3.4 Acrylamide.....	48
IV.6.4 Interaction entre réaction d'oxydation lipidique et réaction de Maillard	48
IV.7 Intérêt de l'opération de friture	48
IV.8 Réduction du niveau de dégradation des huiles de friture.....	49
IV.9 Aspects réglementaire de l'huile de friture.....	49

Partie II : partie expérimentale

Matériel et méthodes	50
I. Objectif de l'étude.....	50
II. Conduite expérimentales	50
II.1 Choix de l'huile de friture.....	51
II.2 Choix de l'aliment à frire	51

II.3 Réalisation des essais de fritures	52
II.4 Echantillonnage	54
III. Suivre de l'évolution de l'altération d'huile au cours des fritures répétées	54
III.1.Indices de qualité	54
III.1.1 Détermination du l'indice de saponification	54
III.1.2 Test de dosage des composés polaires totaux (TPC)	55
III.2 Indices de composition.....	56
III.2.1 Dosage des phénols totaux	57
III.2.2 Dosage des pigments.....	57
III.2.2.1 Détermination de la teneur en chlorophylles et en carotènes	57
IV Analyse statistique	58
Résultats et discussion.....	59
I. Aspects des bains de friture et des frites préparées (caractéristiques sensorielles)	60
II. Résultats et évolution des indices de qualité	62
II.1.Evolution de l'indice de saponification.....	62
II.2 Evolution du taux des composés polaires (PC)	65
III. Résultats et évolution des indices de composition	68
III.1 Evolution des phénols totaux	68
III.2 Evolution des pigments.....	71
II.2.1 Evolution de la teneur en chlorophylles	71
II.2.2 Evolution de la teneur en caroténoïdes.....	74

Conclusion

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

Liste des abréviations

AET: Apport énergétique totale
AFNOR: Association française de normalisation
AG: Acide gras
AGE: Acide gras essentiel
AGI : Acide gras insaturé
AGL: Acide gras libre
AGMI : Acide gras mono insaturé
AGPI: Acide gras polyinsaturé
AGS: Acide gras saturé
AGT: Acides gras trans
°C: degré Celsius
CG: Corps gras
ECN : Espèce chimique nouvelle
Is: Indice de saponification
ISO: International Standards Organization
LED: diodes électroluminescentes
MG: Matière grasse.
ODF: Oléine doublement fractionnée
PATO: Produits d'altération thermo-oxydative.
R°: Radical libre d'acide gras.
R°O: Radical alkoxyde.
ROO°: Radical peroxyde
ROOH: Hydroperoxyde.
TG: Triglycérides
TPC: Composés polaires totaux.
UV: Ultraviolet

Liste des figures

Figure1 : Composition générale d'une huile végétale	5
Figure 2 : Structure des tocopherols et des tocotriénols	8
Figure 3 : Isomères géométriques	13
Figure 4: Organigramme du dégommeage enzymatique	20
Figure 5 : Oxydation d'un acide gras insaturés.....	24
Figure 6: Formation d'oxyacide gras	30
Figure 7 : Produits volatils d'altération thermo-oxydative	31
Figure 8 : Formation des composés cycliques	32
Figure 9 : Quelques exemples de produits d'altération thermo-oxydatives non volatils.....	32
Figure 10: Réaction d'altération des huiles dans un bain de friture sous l'effet de la chaleur...	46
Figure 11 : Friteuse électrique, huile et frites.....	52
Figure 12 : Photo originale des six échantillons d'huile	54
Figure 13 : Photo originale d'un appareil de mesure de composés polaires de marque : testo 270, testeur d'huile de friture et son thermomètre 826-T2	56
Figure 14 : Photo originale d'un spectrophotomètre UV visible	57
Figure15: Photo originale d'un spectrophotomètre visible UV.....	58
Figure 16: Frites fraîches et frites du premier bain de friture	59
Figure 17 : Frites du 5ème et 10ème bain de friture	59
Figure 18: Frites du 15ème et 20ème bain de friture	60
Figure 19 : Huile fraîche,huile du 1 ^{er} et 5ème bain de friture	60
Figure 20 : Huile du 10ème,15ème ,20ème bain de friture.....	60

Figure 21 : Evolution de l'indice de saponification en fonction du nombre de fritures.....	63
Figure 22 : Evolution des composés polaires en fonction du nombre de fritures	67
Figure 23 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques	69
Figure 24 : Evolution des composés phénoliques en fonction du nombre de fritures	69
Figure 25 : Evolution des chlorophylles dans l'huile de tournesol « Fleurial » en fonction du nombre de fritures	73
Figure 26 : Evolution de caroténoïdes dans l'huile « Fleurial » en fonction du nombre de fritures	75

Liste des tableaux

Tableau I : Source végétale des corps gras	3
Tableau II: Classification des corps gras.....	4
Tableau III : Quelques exemples de la famille des C18.....	7
Tableau IV : Point d'ébullition de certains acides gras.....	11
Tableau V : Rôles des corps gras	14
Tableau VI: Composition en insaponifiable de l'huile de tournesol.....	16
Tableau VII :Principales constantes physico-chimiques de l'huile de tournesol	16
Tableau VIII : Principaux métaux contaminants l'huile brute de tournesol	16
Tableau IX : Autres facteurs d'identité complémentaires présentés dans le projet de norme ...	17
Tableau X : les caractéristiques de l'huile neutre et lavée	17
Tableau XI : Comparaison entre le raffinage de l'huile de soja et l'huile de tournesol	19
Tableau XII : Principales altérations subies par les huiles au cours de leur chauffage	23
Tableau XIII : Energie de dissociation homolytique rencontrée dans les lipides	26
Tableau XIV : Résistance à la chaleur des principales huiles alimentaires	42
Tableau XV : Caractéristiques de l'huile analysée	51
Tableau XVI : Rapport frite sur volume d'huile	53
Tableau XVII : Conditions expérimentales des essais de fritures	53
Tableau XVIII : Observations notées lors de fritures avec l'huile « Fleurial »	61
Tableau XIX : Résultats de l'ANOVA pour l'indice de saponification	64
Tableau XX : Mesure des composés polaires et l'évaluation de la toxicité de l'huile Contrôlée	65

Tableau XXI : Résultats des composés polaires dans six échantillons d'huile Fleurial	66
Tableau XXII : Analyse de la variance des composés phénoliques.....	71
Tableau XXIII : Teneurs des huiles de tournesol et soja en chlorophylle	72
Tableau XXIV : Analyse de la variance des chlorophylles	74
Tableau XXVI : Analyse de la variance des caroténoïdes	76

Introduction

Introduction

La consommation d'huile a considérablement augmenté cette dernière décennie favorisant l'augmentation de maladies cardio-vasculaires. Conséquences de l'augmentation du pouvoir d'achats et de l'influence d'autres cultures culinaires, les habitudes alimentaires du consommateur Algérien ont aussi évolué, principalement en raison de la fréquence de fritures qui auparavant étaient beaucoup moins utilisées dans le mode de cuisson traditionnel. Au niveau de la restauration rapide, on constate généralement la dégradation des conditions de ce mode de cuisson, d'autant que la vie moderne impose souvent ce mode de restauration à un nombre de plus en plus important de gens (travail, pouvoir d'achat...).

L'utilisation de l'huile pour la friture tant à prendre une part prépondérante au niveau des ménages, de la restauration, et même dans les préparations industrielles. Il ya plusieurs raisons pour cette engouement pour les produits frits tels que la rapidité, facilité de cuisson, et aspect des aliments présentés (Couleur, saveur, texture, gout...).

Les huiles de tournesol, riches en acides gras polyinsaturés, en particulier en acide linoléique sont utilisées dans l'industrie alimentaires pour de nombreuses préparations comme la préparation des sauces, des assaisonnements. La richesse en acide oléique de certaines variétés est très appréciée. Celles-ci sont donc particulièrement recherchées par les industries alimentaires pour les préparations de fritures. Si les acides gras, sous forme de triglycérides, représentent la très grande majorité des constituants des huiles végétales, de nombreux composés quantitativement minoritaires possèdent également des fonctions importantes. Les huiles végétales peuvent en effet être sources d'antioxydants (tocophérols, acides phénoliques, flavonoïdes, coenzyme Q 10), de phytostérols et de phospholipides, qui sont naturellement présents dans les graines oléagineuses (GARCIA et al., 2003; BOSKOU., 2006). Actuellement, les procédés industriels d'extraction et de raffinage des huiles ne permettent pas toujours d'extraire ces micro-constituants d'intérêt ou entraînent leur élimination.

On cherche dans ce travail à trouver une explication chimique aux phénomènes observés, et caractériser l'influence du traitement thermique sur la composition et la qualité d'huile végétale "Fleurial".

L'objectif ultime de ce travail consiste à déterminer la teneur en fraction insaponifiable notamment de polyphénols qui possèdent des propriétés antioxydantes. Ce travail permet aussi une approche du contrôle de la qualité des huiles de friture dont on veut principalement

déterminer la teneur en composés polaires des huiles utilisées pour la friture des pommes de terre, ceci au regard des nombreux problèmes que soulèvent la restauration rapide. Le souci sanitaire étant essentielle, il ya lieu de préserver le consommateur, des conséquences éventuelles de la consommation fréquente de produits frits pouvant être dégradés par la multiplication de bain soumis à de hautes températures.

Partie I

Synthèse des données

bibliographiques

Chapitre I

Généralités sur les huiles végétales

I. Généralités sur les corps gras

I.1. Définition

Les corps gras font partie d'un ensemble complexe de composés organiques, les lipides présents dans les tissus animaux et végétaux. Ce sont des esters naturels, formés à partir d'acides gras et d'alcool ou d'amine. Ces biomolécules sont caractérisées par leurs :

*insolubilités dans l'eau;

*solubilités dans les solvants organiques (éther, hexane, benzène, chloroforme);

*touchées onctueux (huileux) (PERCHERON et PERLES, 1981 ; WEIL, 2001).

I.2. Classification des corps gras (CG)

On peut classer les CG selon plusieurs critères:

I.2.1. Selon leur origine

Les CG proviennent de deux grandes sources, végétales ou animales (MOHTADJI et LAMBOLLAIS, 1989).

I.2.1.1. La source végétale

Les CG sont issus des graines oléagineuses ou de fruits oléagineux, les plus importants sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau I : Source végétale des corps gras (GRAILLE, 2003).

Fruits oléagineux	Graines oléagineuses
Le palme	Le tournesol
L'olive	Le soja
La noix	Le coton, le maïs
L'amande	L'arachide, le colza

I.2.1.2. La source animale

Les corps gras d'origine animale (tissus adipeux des animaux) peuvent provenir :

*Du porc (saindoux) ;

*Du bœuf (suif) ;

*Des poissons et mammifères marins (huiles de foie de morue) ;

*De la vache (beurre) (GRAILLE, 2003).

Les CG sont parfois classés, non pas en fonction de leurs sources, mais selon d'autres critères résumés dans le tableau II.

Tableau II: Classification des corps gras

Selon l'analyse élémentaire (FRENOT et VIERLING,2001)	Selon la priorité de saponification (JEANTET et al., 2006)	Selon leur rôle physiologique (MASSON,2002)	Selon leur consistance à température ambiante(FREDOT, 2005)
<p>Lipides simples(Composés de C.H.O):</p> <ul style="list-style-type: none"> -Triglycérides; -Acides gras; -Stérides; -Cérides. <p>Lipides complexes(Composés de C,H,O,P, N et S):</p> <ul style="list-style-type: none"> -Glycérophospholipides; -Sphingolipides. 	<p>Lipides saponifiables:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Acylglycérols; -Phospholipides; -Cires; -Stérides; -Cutine. <p>Lipides non saponifiables:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Hydrocarbures; -Pigments; -Stérols; -Vitamines liposolubles. 	<p>Lipides de structure:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Phospholipides; -Cholestérol. <p>Lipides de réserve:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Triglycérides. <p>Lipides ayant une activité biologique:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Hormones stéroïdiennes; -Vitamines liposolubles. 	<p>Etat fluide :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Huile de tournesol; -Huile de de germe de maïs; -Huile de soja; -Huile de carthame. <p>Etat solide</p> <ul style="list-style-type: none"> -Huile de palme; -Huile de coprah; -Margarine végétale; -Beurre; -Saindoux; -Suif.

I.3. Composition des corps gras

L'huile alimentaire à l'état brute est constituée de trois groupes essentiels de produits, les lipides, les phospholipides et les insaponifiables (Figure 1) (CHEFTEL et CHEFTEL, 1977).

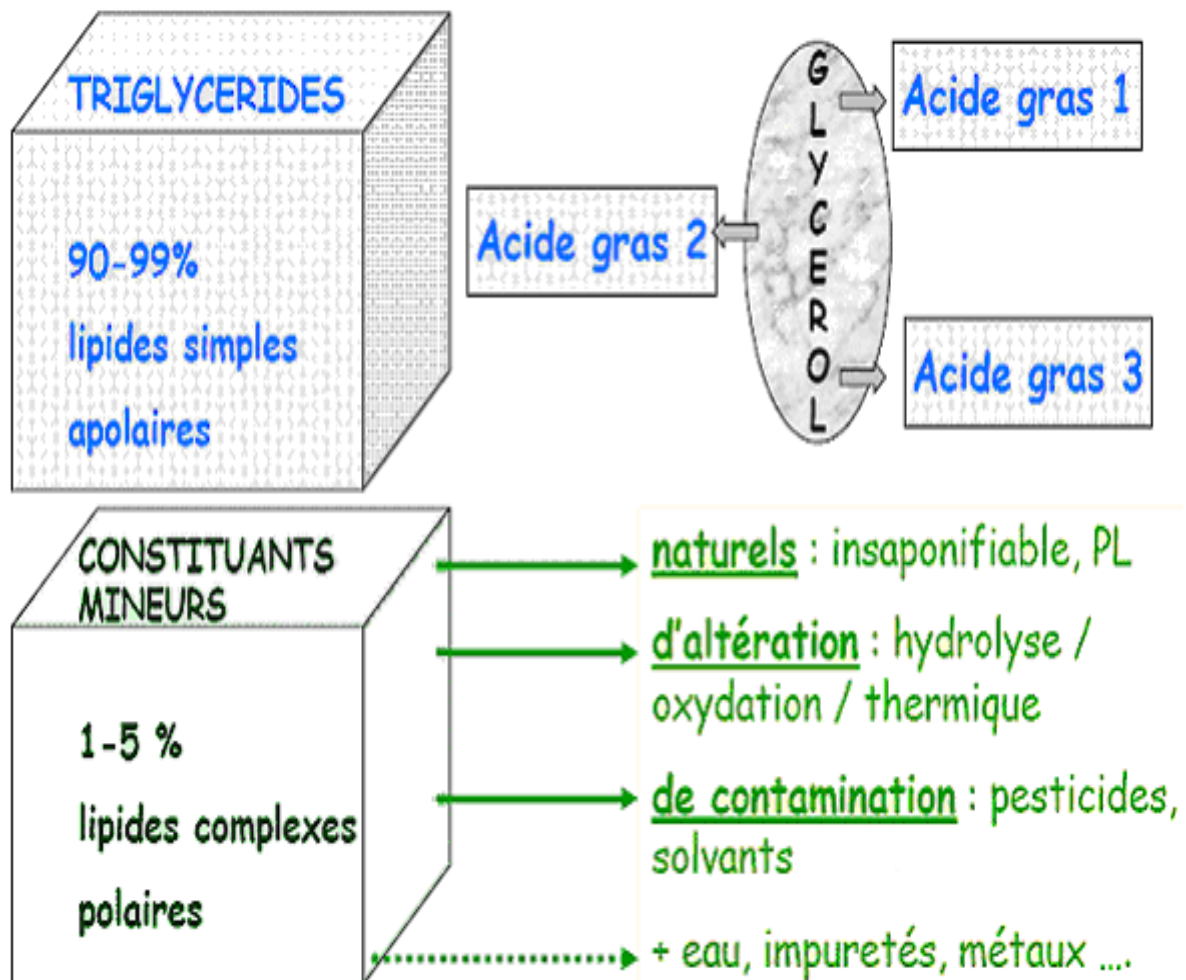


Figure 1: Composition générale d'une huile végétale (LOPEZ-PORTERT, 2006).

I.3.1. La fraction saponifiable

I.3.1.1. Les triglycérides(TG)

Ces composés représentent 90 à 99% de la composition totale des huiles organiques. Ce sont des esters d'acide gras et de glycérol.

I.3.1.2. Acides gras(AG)

Les AG présents dans les huiles végétales, sont constitués de chaînes contenant un nombre de carbone généralement compris entre 12 et 22 atomes. Les acides gras sont subdivisés en :

*Les acides gras saturés(AGS) ne représentent pas des doubles liaisons dans leur chaîne aliphatique. Ils ont une formule générale $C_n H_{2n} O_2$ (MASSON, 2002).

*Acides gras insaturés(AGI) à chaîne monoéthylénique (une seule double liaison) ou polyénique (deux ou plusieurs doubles liaisons)(DENIS, 1998). C'est la teneur en acides gras essentielles (A.G.E) qui détermine la qualité nutritionnelle des huiles alimentaires.

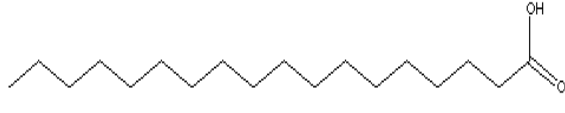
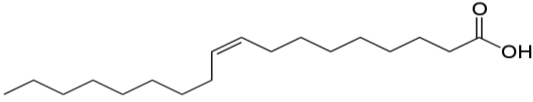
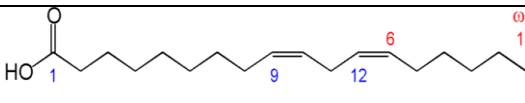
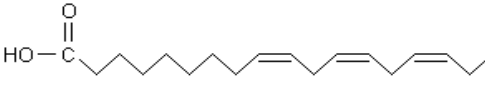
Les acides gras se répartissent en deux familles distinctes :

*Omega 6 ($\omega 6$), dont le précurseur est l'acide linoléique ;

*Omega 3 ($\omega 3$), dont le précurseur est l'acide α -linoléique.

L'acide linoléique (C18:2 n-6) et l'acide α -linoléique (C18:3 n-3)(tableau III) (GRAILLE, 2003). Ils sont appelés « acides gras essentiels » car ils ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme humain et doivent donc obligatoirement être apportés par l'alimentation, jouant un rôle fondamental dans la biosynthèse des prostaglandines, développement du système nerveux. Un manque de ces acides gras essentiels chez les jeunes entraîne un retard de croissance et des troubles cutanés. Si les acides gras mono-insaturés(AGMI) semblent avoir un rôle prépondérant dans la protection des maladies cardiovasculaires, ce sont les acides gras polyinsaturés(AGPI) qui semblent plus impliqués dans la protection vis-à-vis de certains cancers.

Tableau III: Quelques exemples de la famille des C18 (GOUDINEAU,2010).

Nom	Nomenclature	Groupe	Formule développée
acide stéarique	C18 : 0	saturé	
acide oléique	C18 : 1	ω 9	
acide linoléique	C18 : 2	ω 6	
acide linoléique	C18 : 3	ω 3	

I.3.2. Les composés mineurs

I.3.2.1. Les phospholipides (composés phosphorés)

Il s'agit de composés constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en position une et deux par des acides gras et en trois par un phosphate qui peut être libre ou lié à un groupement aminé ou un sucre (DENIS, 1998).

I.3.2.2. Les cires

Les cires sont des esters d'acide gras et de monoalcool aliphatique chez les végétaux. Elles contribuent à la formation des pellicules protectrices des graines et des fruits, comme elles sont responsables de l'apparition de troubles au début de la cristallisation à basse température (GRAILLE, 2003).

I.3.2.3. Insaponifiables

Ces molécules ne représentent pas d'AG dans leur composition mais sont apparentées aux lipides par leur comportement hydrophobe. Les constituants chimiques de l'insaponifiable sont principalement : des hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, des stérols, des hormones stéroïdes, des carotènes, des xanthophylles, des alcools gras et des vitamines liposolubles (A, D, E et K) (MASSON, 2002).

L'insaponifiable est constitué de composés qui après hydrolyse basique (saponification) sont très peu solubles dans l'eau et ne réagissent pas avec les bases fortes pour donner des savons mais sont solubles dans les solvants traditionnels des corps gras (cyclohexane, heptane, acétone, éther de pétrole...etc.).

La proportion d'insaponifiable varie pour un corps gras non raffiné (brut) de 0,2 à 2% ; elle est fonction de l'origine et des traitements subis par le corps gras (raffinage) (GRAILLE, 2003).

I.3.2.3.1. Stérols

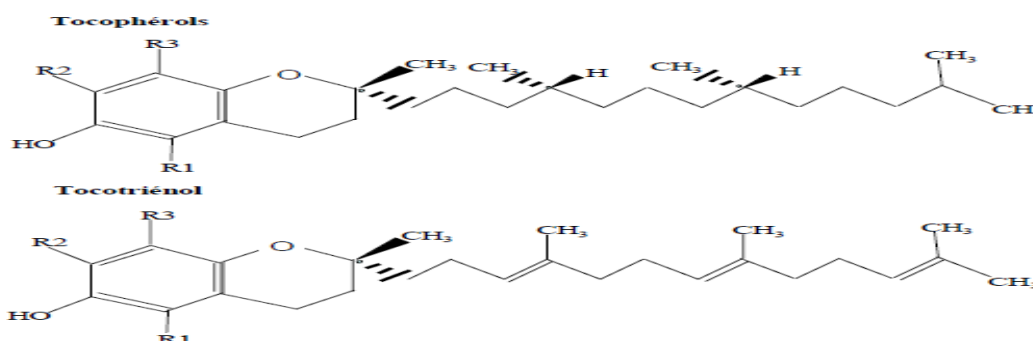
Il s'agit de molécules complexes à plusieurs cycles avec une fonction alcool, dont le principal représentant est le cholestérol. On les trouve soit à l'état libre ou combiné avec un AG. Les végétaux contiennent des stérols qui leur sont spécifiques.

I.3.2.3.2. Les vitamines

Les huiles végétales brutes sont riches en vitamines liposolubles A, K, D et E qu'il est regrettable de les éliminer lors du raffinage (DENIS, 1998).

*Tocophérol (vitamine E)

Le terme tocophérols regroupe en réalité huit composés différents appartenant à deux familles chimiques: les tocophérols et les tocotriénols. Les tocophérols sont des 6-hydroxychromanes ou tocols substitués, porteurs d'une chaîne phytyle. Les formes α , β , γ et δ diffèrent par le nombre et la position des groupements méthyles sur le noyau. Les tocotriénols sont porteurs de trois insaturations sur la chaîne phytyle, en positions 3', 7' et 11'.



	R ₁	R ₂	R ₃
α	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β	CH ₃	H	CH ₃
γ	H	CH ₃	CH ₃
δ	H	H	CH ₃

Figure 2 : Structure des tocophérols et des tocotriénols (WENDY, 1996)

I.3.2.3.3. Polyphénols

Les polyphénols sont des molécules spécifiques du règne végétal, ce sont des métabolites secondaires complexes. ils sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles (BELLEBCIR, 2008; HADJ-SALEM, 2009; ZEGHAD, 2009).

Plusieurs centaines de ces composés ont été identifiés dans les aliments et comportent au moins 8000 structures qui sont principalement les anthocyanes, les tannins et les flavonoïdes et les acides phénoliques (BOIZOT et CHARPENTIER, 2006; ATHMENA, 2009). Ils ne se rencontrent pas dans la nature à l'état libre mais sous forme d'esters ou plus généralement sous forme d'hétérosides (RIBEREAU,1968). Ce qui semble acquis c'est qu'une ingestion régulière de composés phénoliques comme ceux présents dans l'huile d'olive est fortement corrélée à une diminution des risques de développement de maladies dégénératives, cardiovasculaires ou de cancers.

***Les acides phénoliques**

Les deux groupes essentiels des acides phénoliques sont les acides hydroxybenzoïques dérivent de l'acide benzoïque dont les principaux acides hydroxybenzoïques sont l'acide p-hydroxybenzoïque, l'acide vanillique, l'acide syringique et l'acide gallique. Ces composants possèdent tous une structure C6-C1(MACHEIX et al., 1990) et les acides hydroxycinnamiques représentent une classe très importante dont la structure de base (C6-C3) dérive de l'acide cinnamique(MACHEIX et al., 2006). Parmi ces composés, les dérivés d'acide caféïque, férulique, p-coumarique et sinapique sont les plus fréquemment rencontrés (BALASUNDRAM et al., 2006).

***Flavonoïdes**

D'après SPENCER (2009), les flavonoïdes constituent le groupe le plus important de substances naturelles polyphénoliques de notre alimentation, leur structure se compose de deux cycles aromatiques de carbone formant un noyau benzopyranique (cycles A et C) et d'un noyau benzénique (cycle B).

***Tanins**

Les tanins sont des composés phénoliques présents dans la nature sous forme polymérisée.

I.3.2.3.4. Les pigments

***Caroténoïdes**

Les caroténoïdes sont des molécules terpéniques qui possèdent une activité antioxydante (GIUFFRIDA et al., 2006). Ils sont responsables des colorations rouge, orange et jaune des fruits et végétaux. Ils fournissent à la fois des colorants lipo et hydrosolubles ainsi qu'une activité provitaminique (ÇINAR, 2004). Elles sont remarquablement influencées par la variété, le stade de maturité des fruits, les conditions environnementales, les conditions d'extraction et notamment de stockage (BACCOURI et al., 2008).

***Chlorophylle**

Les chlorophylles sont les pigments verts des végétaux ; ils y jouent un rôle fondamental dans la photosynthèse. Elles sont liposolubles du fait de la présence de la chaîne phytyle (POISSON et NARCE, 2003).

I.4. Propriétés des corps gras

I.4.1. Propriétés physiques

I.4.1.1. Etat physique

Les corps gras sont des liquides ou solides à température ambiante selon leur composition chimique. Les glycérides sont d'autant plus solides lorsqu'ils sont plus saturés et que leur poids moléculaire est plus élevé (KOOLMAN et ROHM, 1999).

I.4.1.2. Solubilité

La solubilité des huiles et des graisses décroît avec le nombre d'atomes de carbone pour les glycérides saturés, et augmente avec le nombre de doubles liaisons dans le cas des glycérides insaturés (ROGER, 1974).

I.4.1.3. Densité

Les acides gras et les lipides en général, ont une densité inférieure à celle de l'eau ce qui explique pourquoi les lipides flottent sur l'eau (FRENOT et VIERLING, 2001). Elle diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire des acides gras diminue et que leur insaturation augmente (UZZAN, 1992).

I.4.1.4. Point de fusion

Le point de fusion est la température à laquelle un CG passe de l'état solide à l'état liquide (MASSON, 2002). La température de fusion des AG augmente avec la longueur de la

chaîne hydrocarbonée et il diminue avec le nombre de doubles liaisons (l'abaissement est plus grand pour la forme « *cis* » que pour la forme « *trans* »).

I.4.1.5. La viscosité

La viscosité est la résistance des huiles à l'écoulement. La mesure de la viscosité pourrait être un bon test pour apprécier l'état d'altération des corps gras.

I.4.1.6. Point d'ébullition

Le point d'ébullition augmente avec la longueur de la chaîne, les doubles liaisons l'influencent peu et pour bien remarquer la différence, on cite dans le tableau IV le point d'ébullition de certains acides gras (VIERLING et FRENOT, 2001).

Tableau IV : Point d'ébullition de certains acides gras (VERLING et FRENOT, 2001).

Les acides gras	Point d'ébullition
Acides gras insaturés	
Acide oléique C _{18:1}	165 °C
Acide linoléique C _{18:2}	164°C
Acide linoléique C _{18:3}	163°C

I.4.1.7. Emulsion

Les phospholipides on les désigne globalement sous le terme de lécithines plus particulièrement aux phosphatidyl-choline qui sont des émulsifiants.

Les phosphoacylglycérols, sont dites amphiphiles car ils possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe (ALAIS et al., 2003).

I.4.1.8. Résistance thermique (point de fumée et point d'éclair)

Le point de fumée est la température la plus basse à laquelle un échantillon chauffé, dans des conditions bien définies, commence à émettre de la fumée de façon nettement visible (DIEFFENBACHER et al., 2000).

Le point éclair est la température à laquelle une huile chauffé s'enflamme en contact d'une flamme (CHARBONNIER, 1996).

I.4.1.9. Indice de réfraction

L'indice de réfraction dépend de la composition chimique du corps gras et de la température qui croît avec l'insaturation ou la présence sur les chaînes grasses de fonctions secondaires. La détermination de cet indice peut être utilisée pour suivre les opérations d'hydrogénation (KARLESKING, 1992).

I.4.1.10. La couleur

La couleur des huiles peut être déterminée par une comparaison visuelle d'échantillon avec des solutions telle que le chlorure de Cobalt. Il est presque de même de la méthode spectrométrique, qui consiste à déterminer le spectre d'absorbance du corps gras entre 400 et 700nm (KARLESKING, 1992).

I.4.2. Propriétés chimiques

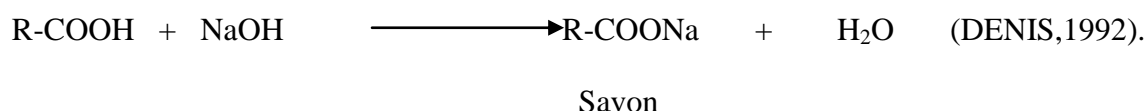
I.4.2.1. Estérification

C'est la formation d'esters à partir d'acides carboxyliques et des alcools.



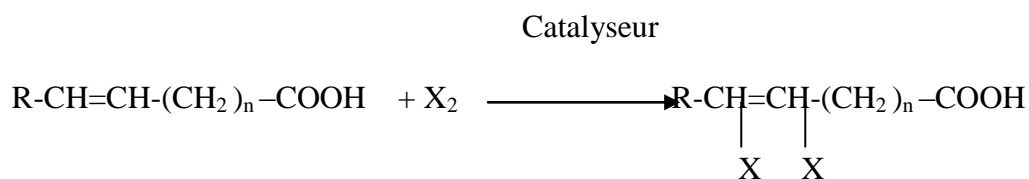
I.4.2.2. Saponification

L'action d'une base sur un acide gras conduit à la formation d'un sel ou savon.



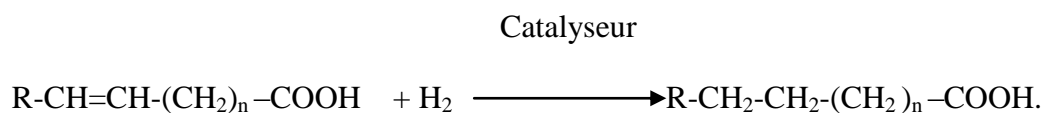
I.4.2.3. Halogénéation

Les halogènes (chlore, brome, iode) se fixent bien sur les doubles liaisons éthyléniques (FRENOT ET VIERLING, 2001).



I.4.2.4. Hydrogénation

L'hydrogénation consiste à saturer les doubles liaisons par des atomes d'hydrogène. (PRIOR, 2003).



I.4.2.5. Isomérisation

L'isomérisation des doubles liaisons peut être :

*De position, quand le corps gras est polyinsaturé, l'oxydation des acides gras peut conduire à la migration de doubles liaisons qui deviennent conjuguées.

*De configuration géométrique, La présence de doubles liaisons carbone - carbone, introduit évidemment une possibilité d'isomérisation *cis* - *trans* (figure 3).

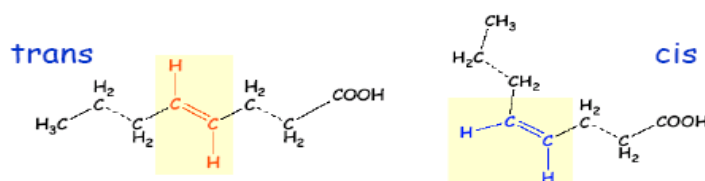


Figure 3 : Isomères géométriques (LEGER et al., 2005).

I.5. Besoins nutritionnels et apports lipidiques recommandés

La consommation conseillée pour les lipides est de 30 à 35% de l'apport énergétique totale (AET). Les apports recommandés en acides gras sont :

L'apport en acide linoléique ($\omega 6$), équilibré par un apport en acide linoléique ($\omega 3$) (1 $\omega 3$ pour 1 $\omega 6$) semble profiter à la santé, sans toutefois que cela ait été prouvé scientifiquement.

I.6. Rôle des corps gras

Les matières grasses jouent un rôle important dans l'alimentation et dans les industries agroalimentaires. Ces rôles sont résumés dans le tableau V.

Tableau V : Rôles des corps gras

Rôles des corps gras	
Rôle nutritionnel	<ul style="list-style-type: none"> -Apport énergétique élevé (37.7 Kj/g soit 9Kcal); -Apport d'acides gras essentiels : acide linoléique ($\omega 6$) et l'acide α-linoléique ($\omega 3$) qui ont pour rôle de diminuer les risques des maladies cardiovasculaires ; -Apport en vitamines liposolubles A, D, K et essentiellement la vitamine E qui joue un rôle antioxydant ; -Apport de phytostérols qui jouent un rôle hypocholestérolémiant (JEANTET et al., 2006).
Rôle organoleptique	<ul style="list-style-type: none"> -Agent de texture dans la préparation des pâtes brisées, feuilletées sablées ou dans la garniture des préparations culinaire ; -Agent de sapidité ; -Support d'aromes ou précurseurs des molécules aromatiques (VIERLING, 2003).
Rôle Technologique	<ul style="list-style-type: none"> -Comme milieu de conservation contre les bactéries aérobies ; -Fluide caloporteur ou vecteur de chaleur dans la cuisson des aliments (friture) ; -Agent émulsifiant (DIEFFNBACHER et al., 2000).
Rôle Biologique	<ul style="list-style-type: none"> -Constituants des membranes cellulaires ; -Réserves d'énergie ; -Précurseurs des stérols, des vitamines liposolubles et des prostaglandines (TOUITOU, 2005).

Chapitre II

Etude et raffinage d'huile de Tournesol

II. Etude et raffinage de l'huile de tournesol

II.1. Huile de tournesol

II.1.1. Définition

L'huile de tournesol est jaune pâle, pratiquement dépourvue de goût, sa teneur en acide linoléique est très élevée (62 à 70%), ce qui en fait l'une des meilleures sources d'acides gras essentiels fortement insaturés (ROGIS, 2002).

Comme toutes les huiles végétales très insaturées, Lorsqu'elles sont extraites de leur environnement protecteur naturel (cellules), l'huile de tournesol est sensible à la chaleur ; elle ne peut être chauffée à plus de 180°C ni pour un temps prolongé (WIBOUT, 1986).

II.1.2. Composition

L'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides (97% à 98%) et de composés appelés composés mineurs (insaponifiables), car ils représentent moins de 2% de l'huile raffinée (KOUSMINE, 1990). L'huile de tournesol agit comme un antioxydant riche en vitamine E tocophérols qui aident à neutraliser les radicaux libres qui causent le cancer et endommagent les cellules et le système immunitaire.

II.1.2.1. Composition en acide gras de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol est riche en acide linoléique (60%), comprend 22% d'acide oléique, 14% d'acide gras saturés et dépourvue en acide linoléique, elle est conseillée dans le régime des hypercholestérolémies (MOHTADJI et LAMBALLAIS, 1989).

II.1.2.2. Composition en insaponifiables d'huile de tournesol

Les composés mineurs (insaponifiables) de l'huile de tournesol cités dans le tableau VI ont des qualités particulières qui peuvent avoir un impact positif sur le plan nutritionnel.

On distingue :

***Les tocophérols :** Sont essentiellement représentés par l' α – tocophérol.

***Les phytostérols :** Représentés essentiellement par le β -sitostérol et par le stigmastérol et le compestérol.

***Les hydrocarbures :** Présents en très faible quantité dans les huiles de tournesol. Ces substances sont de nature très diverses (glucides, stérols et antioxydants) et une faible teneur en cires (<0,3%) (KARTIKA, 2005).

Tableau VI: composition en insaponifiable de l'huile de tournesol (MERRIEN, 1992)

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

II.1.3. Propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol possède certaines propriétés physico-chimiques qui sont représentées dans le tableau VII.

Tableau VII : Principales constantes physico-chimiques de l'huile de tournesol (KARLESKIND, 1992).

Constantes	Valeur
Densité à 20°C (g/cm ³)	0.920-0.925
Indice d'iode (g d'iode /100g de CG)	120-134
Indice de saponification (mg/g)	188-193
Indice de réfraction à T° de 20°C	1.474-1.476
Viscosité	51-57
Point de solidification	12-16

II.1.4. Les contaminants de l'huile de tournesol

Les métaux contaminent les huiles et facilitent leurs rancissements, les principaux métaux contaminants l'huile de tournesol sont portés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : les Principaux métaux contaminants l'huile brute de tournesol (KARLESKIND, 1992).

Contaminant	Teneur (mg/Kg)
Fer	1.5
Cuivre	0.1
Arsenic	/

II.1.5. Les facteurs essentiels de la qualité de l'huile de tournesol raffinée

II.1.5.1. La couleur

L'utilisation d'un appareil nommé « LOVI BOND » afin de déterminer la couleur, n'est pas fiable car l'observation est faite à l'œil nu, mais il reste toujours l'outil le plus pratique pour le suivi de la couleur.

II.1.5.2. Odeur et saveur

L'huile doit être exempte de saveur et d'odeur étrangères et de toute rancidité, donc cette huile est destinée à la consommation humaine qui doit avoir une teneur en acide linoléique (C18 :3) inférieure ou égale à 3% (KARLESKIND, 1992).

Le point de fumée est supérieur à 200°C dans le cas des huiles correctement raffinées. L'huile de tournesol regroupe plusieurs critères, ces derniers sont représentés dans les tableaux IX, X.

Tableau IX: Autres facteurs d'identité complémentaires présentés dans le projet de norme (COMMISSION CODEX ALIMENTARIUS, 1999).

Autres critères	Teneur
Stérols totaux(mg/kg)	5.000
Tocophérols totaux(mg/kg)	850
α -tocophérol (mg/kg)	>500

Tableau X: Les caractéristiques de l'huile neutre et lavée (ABOUTAYEB, 2011).

Critères	Huile de tournesol neutre	Huile de tournesol lavée
Acidité (g/100g)	0.02 – 0.06	0.02 – 0.06
Savons (ppm)	800 – 1400	Inferieur à 60

Après décoloration, l'huile de tournesol et de soja doivent avoir les caractéristiques suivantes exigées par la législation et par la clientèle :

*Acidité (en %) : 0.05 – 0.08;

*Savon (en ppm) : 0 - 15.

II.1.6. Utilisation

L'huile de tournesol est utilisée dans l'industrie alimentaire pour la fabrication des sauces et des assaisonnements, ainsi que pour la friture et de nombreuses autres préparations (ROGIS, 2002).

Sa richesse en acide linoléique est particulièrement recherchée pour la friture. Elle confère en effet une bonne stabilité de l'huile à la cuisson et de bonne aptitude technologique pour la friture industrielle. C'est une huile utilisée comme huile de table, grâce à sa richesse en acides gras essentielles que l'organisme humain ne peut synthétiser.

Les huiles de variétés à haute teneur oléique sont utilisées pures ou modifiées pour des applications dans les domaines de la lubrification, de la salivation ou encore, pour leur teneur en phytostérols ou d'autres acides gras dans les domaines pharmaceutique et cosmétique (GOTOR, 2008), savons et détergents, peintures, résines, enduits plastiques, produits chimiques et biocarburants.

II.2. Raffinage

Le raffinage constitue une étape clé de la technologie de production des huiles, il permet d'obtenir une qualité conforme aux exigences des différents utilisateurs : alimentation humaine, animale, cosmétique (FRANCOIS, 1974).

II.2.1. But du raffinage

Pourquoi raffiner les huiles végétales?

L'objectif principal du raffinage consiste à réduire le contenu d'une huile en éléments mineurs non triglycéridiques, comme les phospholipides, métaux, acides gras libres, savons, pigments, produits d'oxydation, etc. Cependant, la fraction triglycéridique doit être protégée contre les réactions de polymérisation, *trans*-isomérisation, tout en conservant un maximum de constituants bénéfiques, comme les tocophérols, tocotriénols, stérols (DEKOCK et al., 2005).

II.2.2. Raffinage chimique

Un raffinage chimique est conventionnellement appliqué au niveau industriel et comprend essentiellement quatre étapes: Dégommage acide (H_3PO_4), neutralisation, décoloration et désodorisation (BREVEDAN et al., 2000).

Il existe d'autres types de raffinage : le raffinage physique et le raffinage enzymatique. Le premier ne comporte que deux étapes (décoloration et désodorisation); il est moins polluant mais plus complexe ; le deuxième est basé sur l'utilisation des enzymes (ANONYME1, 2007).

Ce procédé s'effectue par deux méthodes différentes :

*Neutralisation à chaud (Huile de soja).

*Neutralisation à froid (Huile de tournesol).

La comparaison entre le raffinage de l'huile de soja et de tournesol est résumée dans le tableau ci après:

Tableau XI: Tableau comparatif entre le raffinage de l'huile de soja et de l'huile de tournesol(YACEF et GUERMOUCHE, 2007).

	Huile de soja	Huile de tournesol
Type du raffinage	A chaud	A froid
Température de l'huile brute	Chauffée à une température 85°C à 90°C	Température ambiante (20°C à 25°C)
Démucilagination	-Dosage H_3PO_4 (0,12 à 0,13%) 15 à 20min	- Dosage H_3PO_4 (0,06 à 0,08%) 15 à 20min
Neutralisation	-Ajout de NaOH - Vers les séparateurs (90°C)	-Refroidissement (8°C à 10°C et ajout de NaOH. -Vers les cristalliseurs (5°C à 8°C) -Préchauffage de 16°C à 18°C. -Séparation.
Lavage	-Avec l'ajout d'acide citrique. -Elimination des savons.	
Séchage	Sous vides	
Décoloration	Injection de la terre décolorante selon la teneur de l'huile en pigments colorés	
Désodorisation	Elimination des pigments odorants et les AGL par hautes pressions et à températures 220 à 240°C	

Le procédé utilisé pour le raffinage de l'huile de tournesol à «CEVITAL» est celui de neutralisation à froid, afin de satisfaire les besoins du consommateur qui désire avoir une huile claire, limpide, neutre, sans goût et sans odeur.

II.2.3. Dégommage enzymatique

La méthode la plus récente pour dégommer les huiles végétales est le dégompage enzymatique (figure4), l'enzyme utilisée est une phospholipase A1 (Lecitase Ultra) par le complexe Cevital, cette enzyme est capable de convertir les phospholipides hydratables et non hydratables en lyso-phospholipides qui seront éliminés avec les mucilages (NOVOZYMES, 2002).

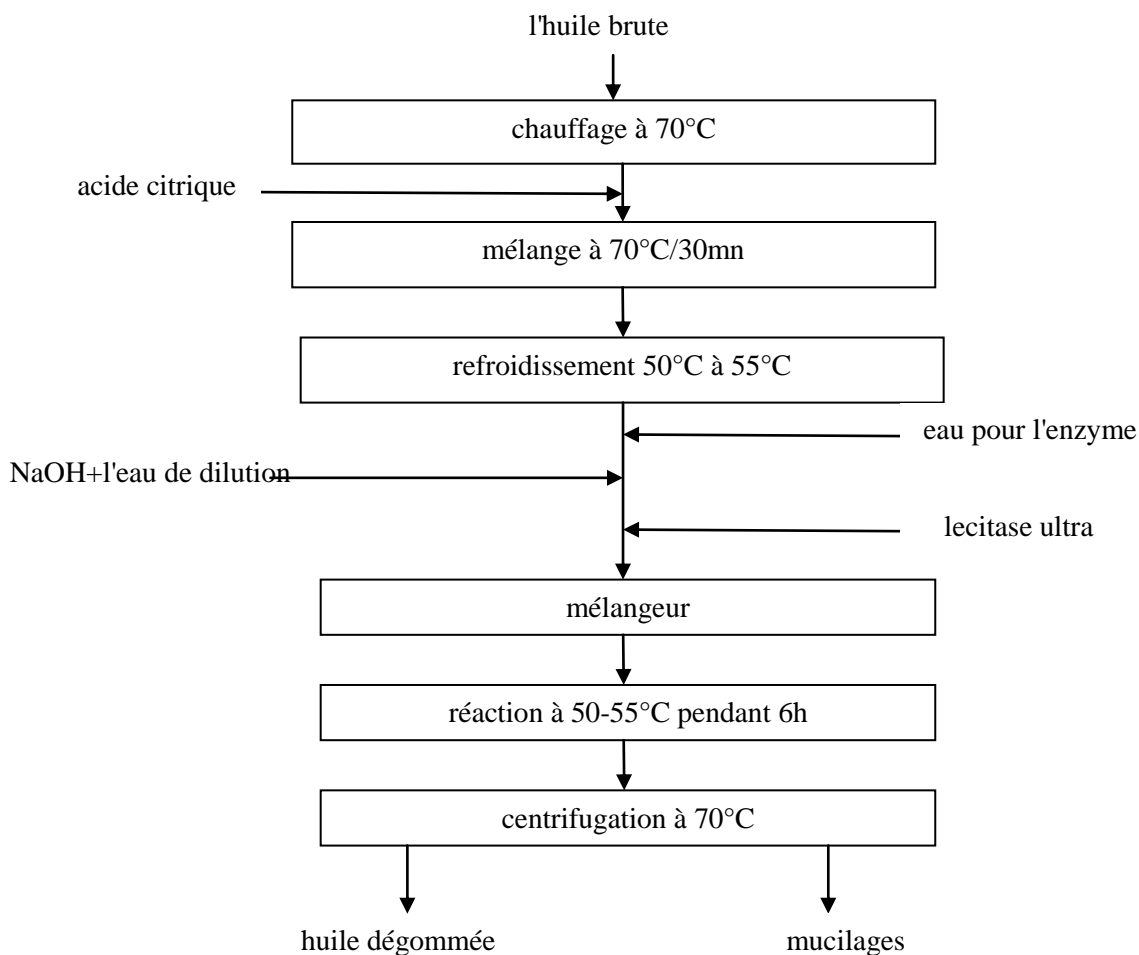


Figure 4: Organigramme du dégompage enzymatique(ANDERSEN et KIOVAPRIS,2004).

II.2.4. Les inconvénients du raffinage de l'huile traitée

En dépit de son rôle important pour donner une meilleure qualité d'huile, le raffinage présente toutefois certains inconvénients :

*Destruction partielle de l' α -tocophérol au cours du raffinage surtout à la désodorisation (HELME, 1984);

*Une perte de l'huile par entraînement dans les pâtes de neutralisation dans les eaux de lavage et dans les terres décolorantes(FRANÇOIS, 1974).

*Saturation d'une partie des acides gras insaturés, qui deviennent inactifs sur le plan biologique (LYANE, 1998).

*Inversion de configuration spatiale de la molécule autour de la double liaison (forme cis et trans), la majorité des acides gras insaturés naturels sont de configuration « cis ». Les études épidémiologiques font suspecter les graisses « trans » de favoriser certains cancers(LYANE, 1998).

Il est prouvé qu'une huile mal dégommée s'acidifie, s'oxyde et prend rapidement une saveur forte et amère (FRANÇOIS, 1974).

L'élimination incomplète de composés phosphorés provoque toute une série de difficultés tout au long de tout le processus de raffinage.

II.2.5. Les avantages du procédé enzymatique

La déémucilagination enzymatique avec la Lecitase Ultra possède plusieurs avantages :

*Moins de phosphore : La teneur en phosphore de l'huile finale doit être inférieure à 2ppm, après déémucilagination enzymatique et raffinage physique, l'huile contient 0 à 2ppm de phosphore, contre 2 à 5ppm avec le procédé chimique.

*Moins de pertes d'huile avec le raffinage chimique, la quantité d'huile perdue dans les pâtes de neutralisation est l'un des éléments critiques. En revanche, la déémucilagination enzymatique produit des lyso-phospholipides hydrophiles qui attirent l'eau mais pas l'huile.

*En règle générale, ce procédé produit des rendements de raffinage supérieurs de plus de 1% à ceux de la méthode chimique.

*Respect de l'environnement : Le procédé chimique utilise d'importantes quantités de produits chimiques agressifs, qui peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement. Par

contre, la démucilagination enzymatique produit de très peu d'eaux usées, elle est alors un procédé de raffinage sans déchets(DAYTON et CHRIS, 2004).

on dispose actuellement d'une technologie enzymatique qui accélère le processus de démucilagination et améliore la qualité de l'huile. Elle présente plus d'avantages en termes de cout, d'énergie et de protection de l'environnement en Algérie.

Chapitre III

Altération des huiles végétales

III. Altération des huiles végétales

Tous les corps gras subissent au cours de leur conservation ou de leur utilisation des altérations oxydatives.

III.1. Altérations biologiques

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes, selon OUATTARA et al., (1997); ZHENG et al., (2005) qui ont montré que l'acide linoléique (C18 :2) possède une meilleure activité inhibitrice par rapport à l'acide oléique (C18 :1), aux acides gras saturés et acides gras insaturés. La littérature rapporte que l'activité antibactérienne de l'huile peut être également liée aux composés phénoliques (MEDINA et al., 2006; ROMERO et al., 2007; KARAOSMANOGLU et al., 2010); ceux-ci causent des dommages au niveau de la membrane externe des bactéries.

III.2. Altérations physico-chimiques

Les huiles végétales subissent surtout des dommages physico-chimiques cités dans le tableau XII.

Tableau XII: principales altérations subies par les huiles au cours de leur chauffage (BOUHADJA, 2011).

Altération	Cause	Produit résultant
Hydrolytique	Humidité	-Acides gras libres -Diglycérides -Monoglycérides -Glycérol
Oxydative	Air (Oxygène)	Produits volatils : -Hydrocarbures, cétones, aldéhydes, alcools, acides etc.
		-Produits non volatils: -Oxymonomères -Oxypolymère
Thermique	Température	-Polymères -Monomères cycliques

L'oxydation des lipides peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs:

*L'auto-oxydation catalysée par la température, les ions métalliques, les radicaux libres;

*La photo-oxydation, initiée par la lumière en présence de photosensibilisateurs;

*Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique et l'enzyme principalement impliqué est la Lipoxigénase (EYMARD, 2003; POKORNY, 2003).

Il en résulte deux conséquences majeures:

*Qualité organoleptique "Rancissement aldéhydique", flaveur rance due à des composés carbonylés (C4 à C12);

*Qualité nutritionnelle, acides gras polyinsaturés oxydés non biodisponibles.

III.2.1. Mécanisme réactionnel de l'oxydation des lipides

L'oxydation concerne les matières grasses insaturées et comporte trois étapes qui sont l'initiation, la propagation et la terminaison.

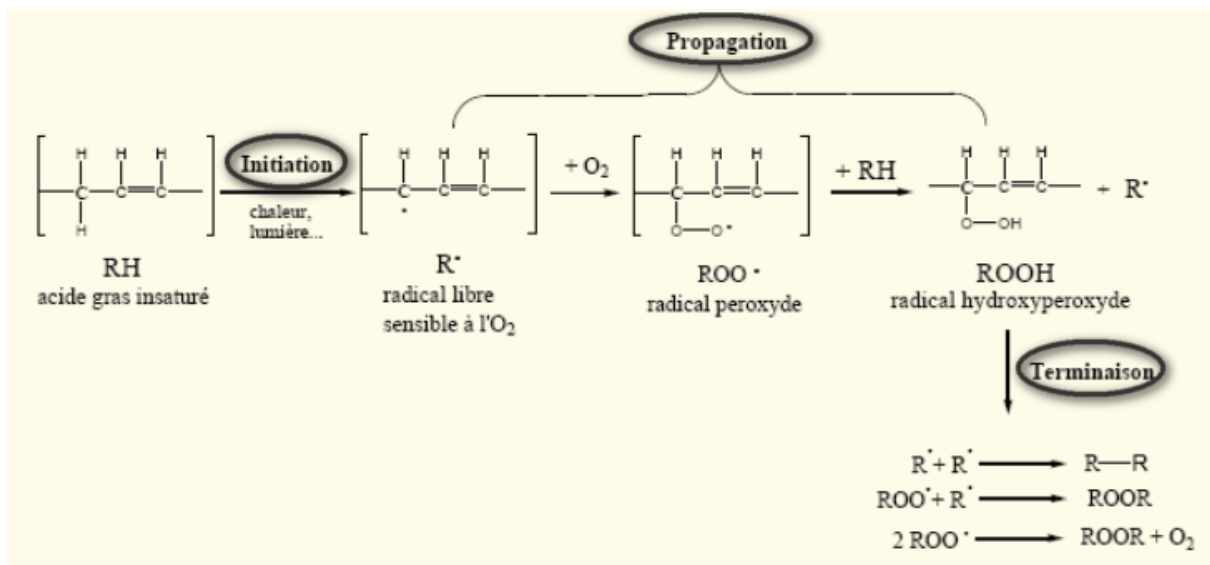


Figure 5: Oxydation d'un acide gras insaturé (MOLL et al., 1998).

III.2.1.1. Initiation

Cette première étape, appelée également période d'induction, correspond à une période d'absorption lente de l'oxygène atmosphérique.

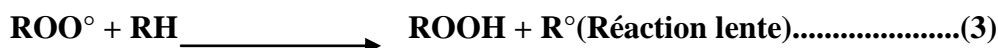
En présence d'un initiateur(I) (La chaleur, les traces de sel de métaux de transition et la lumière ultraviolette), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre centré sur le carbone(R°)(Radical alkyl).



III.2.1.2. Propagation

La deuxième étape est la propagation, au cours de laquelle on assiste à une formation plus accélérée d'hydroperoxydes, ce qui traduit par une forte consommation d'oxygène.

Le radical alkyl(R°), très réactif, fixe une molécule d'oxygène pour former un radical peroxyde(ROO°) instable, centré sur l'oxygène(2). Celui-ci arrache à son tour un hydrogène labile d'un deuxième acide gras, formant un hydroperoxyde non radicalaire plus stable(3), mais générant une nouvelle espèce radicalaire sur le deuxième acide gras.



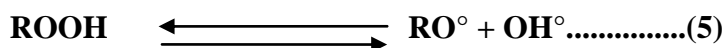
Comme le montre la figure (5), la phase de propagation peut elle-même être décomposée en deux étapes séquentielles (JUDDE, 2004).

*La première étape correspond à l'apparition des peroxydes, composés primaires d'oxydation, à partir des radicaux libres instables: La quantité de peroxydes formés peut être évaluée analytiquement grâce à la détermination de l'indice de peroxyde;

*La deuxième étape se traduit par l'évolution des hydroperoxydes (composés stables à température ambiante, ces composés sans goût, ni odeur), en composés secondaires d'oxydation par deux voies principales (la scission et remaniement).

III.2.1.2.1. La scission

Conduisant par coupure à la libération de composés volatils (Chaines carbonés courtes et moyennes), notamment aldéhydiques, responsables des saveurs de rance, caractérisés par un seuil de détection très faible.



Sur le plan thermodynamique, la réaction (5) est beaucoup plus probable car l'énergie d'activation de la liaison O-O(157KJ/mol) est plus basse que celle de la liaison O-H(377-463KJ/mol) (tableau XIII) (BENSASSON et al., 1993). Le radical alkoyle (RO°) se forme seulement par dégradation d'un hydroperoxyde(ROOH), il est beaucoup plus réactif que le radical peroxyde (ROO°).

Tableau XIII: Energie de dissociation homolytique rencontrée dans les lipides (BENSASSON et al., 1993)

Liaison	Energie de rupture des liaisons (KJ/mol)
C=C	612
O-H	463
C-H	412
C-O	360
C-C	348
O-O	157

III.2.1.2.2. Remaniement

Conduisant suite à différents types de pontage intra- ou inter-acides gras ou suite à l'apparition de fonctions oxydés, à ce stade dit de rancissement, le goût rance est bien entendu perceptible.

A température ambiante, lorsqu'un atome d'hydrogène n'est pas disponible, les radicaux ROO° et RO° peuvent se réarranger et former un composé cyclique (CHAN et al., 1980). La cyclisation des radicaux (ROO° et RO°) est dominante dans les lipides purs à température ambiante car la température a relativement peu d'effet sur la cyclisation parce que l'énergie d'activation nécessaire à ce réarrangement est faible. une fois la température augmente, se sont les réactions de scission et d'arrachement d'hydrogène qui sont favorisées (DIX et MARNET, 1981).

Le radical alkyle R° produit lors de l'initiation primaire se stabilise, pour les acides gras poly insaturés par réarrangement intramoléculaire en formant un diène conjugué.

Remarque

La réaction directe des acides gras insaturés (symbolisés, RH) avec la molécule d'oxygène triplet est très improbable puisque l'énergie d'activation de la réaction est très forte (GORDON, 1990).

III.2.1.3. Terminaison

Le terme de "terminaison" se réfère alors à un radical spécifique et non pas à la réaction globale (SCHAICH, 2005), généralement la phase de terminaison correspond à la recombinaison entre les espèces radicalaires pour former des produits non radicalaires, mettant ainsi fin aux cycles réactionnels.



Les dimères et les polymères ont une masse moléculaire de l'ordre de 692 à 1600 $g \cdot mol^{-1}$, sont formés par la combinaison de liaisons C-C, C-O-C et C-O-O-C et leur formation augmente la viscosité de l'huile (CHOE et MIN, 2007). Lors des chauffages prolongés à haute température, comme lors d'un processus de friture, outre les dimères de peroxydes, des éthers peuvent également être formés.

III.2.2. Photo-oxydation

Une oxydation photo-sensibilisée se déroulant grâce à la présence nécessaire d'un agent photo-sensibilisateur (chlorophylle, certains colorants et certaines vitamines) qui active l'oxygène de l'air en le faisant passer de son état fondamental dit « triplet » à un état excité dit « singulet » ; cette énergie acquise permet à l'oxygène actif de se fixer directement sur l'acide gras sans passer par l'étape radicalaire. Les mécanismes réactionnels sont, donc, différents ; les produits formés sont, aussi, différents (JUDDE, 2004).

III.2.3. Altération thermo-oxydative

Des températures plus élevées sont nécessaires pour la friture, procédé pendant lequel l'huile ou la graisse est chauffée également plus longtemps. Il s'agit d'un processus complexe lors duquel plusieurs réactions se produisent simultanément.

Une hydrolyse des triglycérides en acides gras libres, di- et monoglycérides, peut avoir lieu, en particulier en fonction de la présence d'eau provenant souvent de l'aliment frit. Il en résulte une augmentation de la quantité d'acides gras libres, qui constituent un critère habituel pour la qualité de la graisse de friture utilisée.

L'oxydation intervient et forme des produits intermédiaires connus, tels que les hydroperoxydes. Ceux-ci ne sont cependant pas stables à la température exigée pour la friture. Ils sont décomposés à partir de 120°C. Le paramètre de l'indice de peroxyde n'est donc pas approprié pour les graisses de friture.

Lors d'une oxydation plus poussée, les radicaux subissent une recombinaison avec finalement formation de dimères et trimères non radicalaires. Cette réaction de terminaison est également nommée de fin de chaîne. Vu la nature des radicaux, il s'agit tant de dimères et de trimères thermiques (sans liaison -O- entre les chaînes) que de dimères et trimères oxygénés (avec liaison -O- entre les chaînes). GERTZ et MATTHAUS (2008) présentent en détail les conditions optimales du processus de friture.

Le contrôle de la qualité des graisses de friture nécessite de mesurer les composants tant polaires que polymères. Ces derniers sont repris dans l'arrêté royal relatif aux graisses utilisées lors de la friture.

A haute température, des composés cycliques se forment à partir d'acides gras insaturés, pour ces raisons, la température autorisée lors du processus de friture est limitée à 180°C.

III.3. Facteurs influençant l'oxydation

L'oxydation des lipides, par auto-oxydation ou par oxydation enzymatique, est influencée par de multiples facteurs qui peuvent être d'origine intrinsèques et extrinsèques (MULTON, 2002).

III.3.1. Facteurs intrinsèques

III.3.1.1. Nature des lipides

En particulier les acide gras, plus ils sont insaturés plus ils sont prédisposés au rancissement auto-oxydatif (BILTHOVEN, 2006). D'après CHEFTEL (1977) les acide gras saturés ne s'oxydent qu'à une température supérieure à 60°C tandis que les acides gras insaturés s'oxydent même lors de l'entreposage des aliments à l'état congelé.

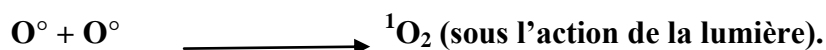
III.3.1.2. La présence d'ions métalliques

Les métaux sont des activateurs des molécules d'oxygène et jouent un rôle important dans la génération des radicaux libres d'oxygène, ainsi ils augmentent la cinétique de formation des radicaux et de décomposition des hydroperoxydes (EYMARD, 2003).

III.3.2. Facteurs extrinsèques

III.3.2.1. L'oxygène moléculaire

La présence d'oxygène augmente la vitesse des réactions d'oxydations des lipides (VEILLIER et GENOT, 2006). Lorsque l'énergie est apportée à l'oxygène, celui-ci passe à l'état singulet qui présente la forme active qui peut oxyder de nombreuses molécules, Il est formé à partir de l'ion superoxyde (O_2°) selon la réaction suivante :



III.3.2.2. Température

L'oxydation est plus rapide au fur et à mesure que la température augmente, il convient donc d'effectuer chaque opération à la température la plus basse possible, la température de conservation doit être comprise entre (5-10°C) (BILTHOVEN, 2006).

III.3.2.3. Activité de l'eau

Les réactions d'oxydations des lipides sont influencées par l'activité d'eau, cela est dû à son activité chimique ainsi qu'à son pouvoir de solvation des ions et des radicaux libres. (BILTHOVEN, 2006).

III.3.2.4. Présence d'agents antioxydants

Les aliments contiennent naturellement, soit sous forme d'additif, des molécules plus oxydables que les lipides : ce sont les tocophérols, l'acide ascorbique, les acides aminés soufrés, les protéines qui complexent les métaux pro-oxydants. Ces molécules protègent les acides gras de l'oxydation (FRENOT et VIERLING, 2001).

III.4. Conséquences de l'oxydation

III.4.1. Les différents produits d'altération thermo-oxydative (PATO)

Les cycles successifs de chauffage et de refroidissement auxquels sont soumis les corps gras lors de leur utilisation comme fluide caloporteur provoquent la transformation partielle des triacylglycérols en produits volatils à courte chaîne et en composés oxydés non volatils, dimérisés, polymérisés ou cyclisés (GUTIERREZ et DOBARGANES, 1988).

III.4.1.1. Produits primaire de la thermo-oxydation

Ce sont les même que ceux de l'auto-oxydation, c'est-à-dire des radicaux peroxydes, des hydroperoxydes, des radicaux libres (FRENOT et VIERLING, 2001).

Les radicaux libres sont des espèces toxiques très instables et très réactives. Les diènes conjugués, se forment par réarrangement des doubles liaisons du radical lipoyle des acides gras polyinsaturés. Les hydroperoxydes sont des produits intermédiaires de l'oxydation des lipides sans odeur spécifique, ils se décomposent rapidement. Ce sont les précurseurs des composés volatils (KANAZAWA et al., 2000).

III.4.1.2. Produits secondaires de la thermo-oxydation

La température élevée favorise la décomposition de l'hydroperoxyde d'acide gras en radicaux libres. La formation des hydroperoxydes affecte la valeur nutritionnelle des huiles, corps gras ou lipides alimentaires car leurs acides gras essentielles sont alors partiellement détruits.

La perception sensorielle n'est cependant pas affectée puisque les hydroperoxydes sont incolores, sans goût particulier, ni odeur. Malheureusement, ce sont des composés très instables, en particulier aux températures élevées et sont donc décomposés en molécules volatiles dont la perception sensorielle est très caractéristique (GRAILLE, 2003).

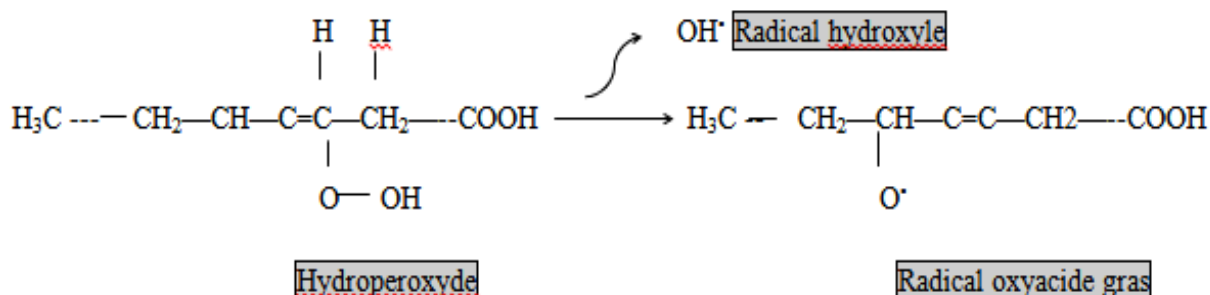


Figure 6 : Formation d'oxyacide gras (FRENOT et VIERLING, 2001)

Le radical libre oxyacide gras est très instable. Il donne naissance à des produits volatils et non volatils (FRENOT et VIERLING, 2001).

III.4.1.2.1. Produits d'altération volatils

Ces produits volatils à la température de friture ne resteront pas dans l'aliment frit et ne seront pas ingérés avec lui. Ils sont responsables de l'odeur de friture (FRENOT et VIERLING, 2001).

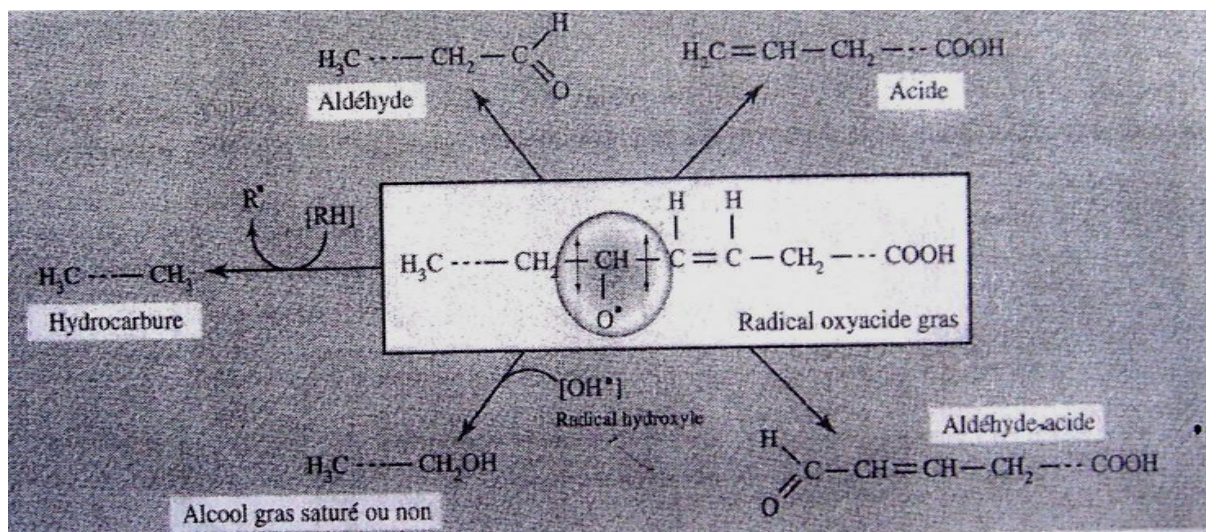


Figure 7: produits volatils d'altération thermo-oxydative (FRENOT et VIERLING, 2001)

III.4.1.2.2. Produits d'altération non volatils

La formation de produits non volatils est à surveiller car ils se retrouvent dans les aliments. Les molécules ainsi produites peuvent atteindre 500 espèces nouvelles chimiques (ECN). En général à l'état de traces, elles ne sont toxiques que lorsque leur concentration augmente.

III.4.1.2.2.1. Composés polaires

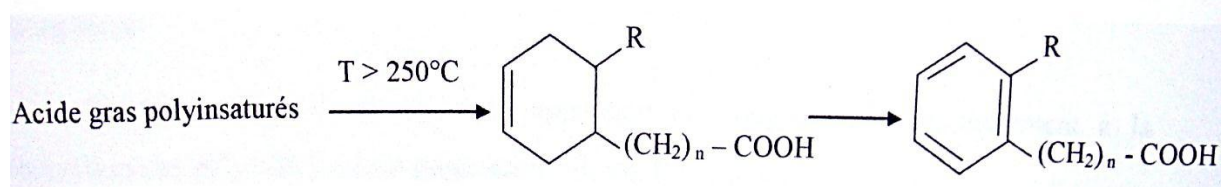
Ils sont formés de monomères oxydés ; par polymérisation, il se forme des oxy-polymères qui représentent une fraction importante des produits d'altération thermo-oxydative formés. Les composés polaires sont des paramètres essentiels dans l'étude des qualités nutritionnelles des huiles chauffées (VIERLING, 2003).

III.4.1.2.2.2. Composés non polaires

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

*Les monomères cycliques

En présence d'air, les acides gras polyinsaturés comme l'acide linoléique se cyclisent en dérivés du cyclohexane plus ou moins insaturé (aromatisation) (FRENOT et VIERLING, 2001).



Ester cyclique insaturé

Figure 8 : formation des composés cycliques (FRENOT et VIERLING, 2001).

*Les polymères thermiques

Ils sont formés par un pontage carbone-carbone ou une liaison éther entre deux acides gras appartenant ou non à deux triglycérides différents. Ces polymères thermiques sont essentiellement des dimères (GRANDGIRARD, 1992).

Les dimères cycliques résultant de la condensation de deux molécules d'AG polyénique dont l'une des chaînes est conjuguée (PERRIN, 1992).

Quelques exemples de produits d'altération thermo-oxydatives non volatil cités dans la figure 9 :

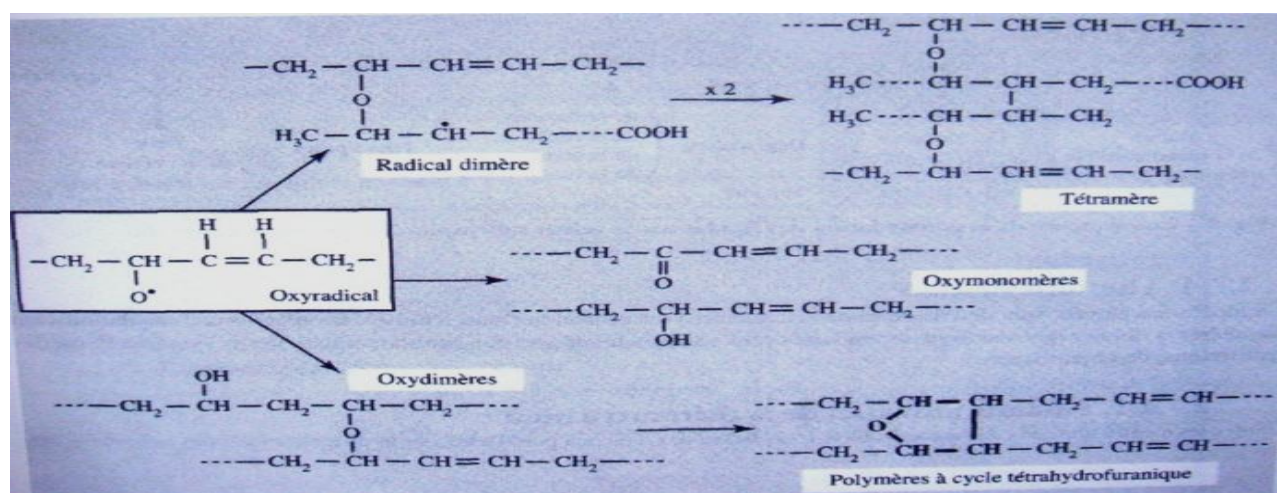


Figure 9: Quelques exemples de produits d'altération thermo-oxydatives non volatils (FRENOT et VIERLING, 2001)

III.4.2. Effet physiologique des produits des huiles chauffées (fritures profondes)

Dans l'organisme, les produits de la peroxydation, notamment le malondialdéhyde et le 4-hydroxynonéal inhibent la synthèse des protéines et ralentissent la prolifération des cellules. En effet, les espèces actives de l'oxygène (radical hydroxyle ou oxygène singulet) inactivent, entre, de nombreuses enzymes et l'expression des acides nucléiques.

Une température de chauffage trop élevée et un temps trop prolongé rendent de plus en plus indigestible le corp gras car son absorption devient plus lente et moins complète. Les composés polaires formés dans les huiles de fritures dégradés en particulier de triglycérides oxydés, entraînent l'augmentation du volume du foie et des reins. Ceci est dû à l'implication de ces deux organes dans le mécanisme de détoxification, Ainsi on assiste à la perte des acides gras essentielles (à cause de leur forte instauration), de tocophérols (exemple : la vitamine E est détruite à plus de 50% lors d'un chauffage à 177°C pendant 8 heures), et de provitamine A (FREDOT, 2005).

SADOUDI et al., (2014) ont montré que l'ingestion de l'huile de tournesol thermo-oxydée a induit une hypertrophie des hépatocytes et des adipocytes chez les rats. De plus, les noyaux de ces organes ont augmenté de volume ; la membrane cellulaire de certains adipocytes apparaît interrompue, probablement à cause de l'action des produits d'oxydation contenus dans l'huile oxydée ingérée.

L'ingestion à long terme d'huiles et de graisses de fritures a induit des retard dans la croissance et une diminution de poids des animaux (MANSOURI et OURAHMOUNE, 2000). Par ailleurs, il a été établi que les formes *trans* sont impliquées dans la survenue des maladies cardio-vasculaires (LEDOUX et al., 1999).

Selon CAUSSERET (1982), la mortalité des rats constatée est due à l'administration de la fraction de monomères cycliques. Celle-ci est beaucoup plus toxique que la fraction des polymères cycliques ; ces derniers sont formés à partir de l'acide α -linoléique. Les frites ne doivent pas être introduites dans l'alimentation avant l'âge de 3 ans, compte tenu de leur richesse en graisses, qui les rend indigestes.

III.5. Radicaux libres

III.5.1. Définition

Ce sont des espèces chimiques, qui peuvent être formées par la perte ou le gain d'électron à partir d'un composé non radicalaire. Ce sont des espèces instables très réactives, et possèdent un temps de demi-vie extrêmement court (TESSIER et al., 1995).

L'ensemble des radicaux libres et leurs précurseurs est souvent appelé espèces réactives de l'oxygène (ERO) (FAVIER, 2003).

III.5.2. Principaux radicaux libres

III.5.2.1. Les espèces réactives oxygénées (ERO)

Les radicaux libres (RL) sont des molécules ou des atomes qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés sur leur couche externe (FONTAINE et al., 2002).

Ce sont des dérivés réactifs issus de la réduction de l'oxygène. Les trois principales ERO ont été mises en évidence (GILBERT, 1999A) : le radical superoxyde (O_2), le radical hydroxyle (HO) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

L'oxygène singulet : O_2 forme « excitée » de l'oxygène moléculaire, est souvent assimilé à un radical libre en raison de sa forte réactivité (HADI, 2004).

Ces espèces oxygénées sont ensuite capables de réagir avec d'autres molécules pour former des radicaux carbonés (RO° ou ROO°) notamment avec les acides gras à longue chaîne présents dans l'huile. Ces ERO sont générées de façon naturelle dans l'organisme humain lors de la respiration au niveau cellulaire ou lors de l'action de certaines enzymes telles que la lipoxigénase (GUTTERRIDGE, 1994).

Un trop fort développement de ces ERO peut engendrer des lésions au niveau cellulaire, c'est ce que l'on appelle le « stress oxydant ». Les sites d'action et les conséquences du stress oxydant sont multiples ; Les lipides sont présents dans toutes les membranes cellulaires et dans le sang donc les ERO peuvent agir dans tout l'organisme.

III.6. Antioxydants

III.6.1. Définition

Les antioxydants sont définis par HALLIWELL (1999) comme «toute substance qui, en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat». L'antioxydant alimentaire idéal est facilement incorporable, efficace à faible dose, non toxique, n'entraîne ni coloration, ni odeur, ni saveur indésirable, soluble dans les lipides, résiste aux processus technologiques et reste stable durant le chauffage sans apporter de changement remarquable sur la qualité de l'aliment par rapport à une longue durée de stockage (KAHOULI, 2010).

III.6.2. Mécanismes d'action des antioxydants naturels

Les plantes constituent des sources très importantes d'antioxydants dont leur efficacité est plus reconnue dans l'industrie agroalimentaire que pour la santé humaine et cette famille d'antioxydant renferme principalement les polyphénols, vitamines (tel la vitamine E), caroténoïdes et les huiles essentielles (COTTONE, 2006; POATY, 2009; HELLAL, 2011). Les antioxydants peuvent soit être naturellement présents dans les huiles, par exemple la vitamine E, ou être ajoutés dans la composition, tels que le 2,6 di-tert-butyl-4-hydroxytoluène (BHT), les 2 et 3di-tert-butyl-4-hydroxy anisoles (BHA)...Ces antioxydants synthétiques sont perçus comme potentiellement toxiques par les consommateurs et par conséquent, les antioxydants naturels leur sont souvent préférés.

Seuls les mécanismes d'action des antioxydants naturels seront évoqués ici, ceux-ci étant susceptibles d'être naturellement présents dans les huiles végétales.

La protection de l'aliment apportée par l'antioxydant reste de toute façon temporaire, l'antioxydant sous sa forme active disparaissant progressivement du milieu. Les antioxydants peuvent être classés en deux catégories: Les antioxydants préventifs (encore appelés secondaires) et les antioxydants piègeurs de radicaux (ou briseurs de chaîne ou primaires). Les antioxydants préventifs sont des chélateurs de métaux (acide citrique), des désactivateurs d'oxygène singulet (caroténoïdes: lycopène et β -carotène) ou des réducteurs d'oxygène (acide ascorbique)(KOCHHAR et ROSSEL,1990).

Les antioxydants piègeurs de radicaux (composés phénoliques notés AH) interviennent en transférant un atome d'hydrogène aux radicaux lipidiques et retardent ainsi le phénomène d'oxydation (DANGLES et DUFOUR, 2008). Ils agissent préférentiellement au niveau des radicaux peroxydes ou alkoxydes (réaction 1 et 2).



La délocalisation de l'électron non apparié sur le cycle aromatique de l'antioxydant et l'absence de site d'attaque de l'oxygène empêchent la propagation de nouvelles réactions radicalaires car les réactions 3, 4 et 5 ne sont pas favorisés (BERSSET, 2006).



Une fois qu'il est sous forme radicalaire (A°), l'antioxydant peut freiner la phase de propagation en formant un produit d'addition chimiquement stable avec les radicaux peroxydes ou alkoxydes (réactions 6 et 7).



Lorsque plusieurs antioxydants sont présents en mélange, des interactions sont susceptibles de se produire entre eux (PEYRAT et al., 2003). Trois types d'effets mélanges sont possibles:

*Un effet synergique est observé lorsque l'antioxydant le moins efficace pour stabiliser les radicaux lipidiques (A_2H) régénère l'antioxydant le plus efficace (A_1H) (réaction 8);

*Un effet antagoniste est observé lorsque l'antioxydant le plus efficace (A_1H) régénère le moins efficace (A_2H) (réaction 9);

*Aucun effet mélange n'est observé, ce qui signifie que les deux antioxydants ont la même efficacité ou n'interagissent pas entre eux (PEYRAT et al., 2003).



Dans le cas de la réaction (9), l'antioxydant (A_2H) doit être moins réactif que l'antioxydant (A_1H) vis-à-vis des radicaux lipidiques. Les antioxydants les plus efficaces sont ceux qui ont les énergies de liaisons les plus faibles au niveau du groupe donneur d'hydrogène.

L'efficacité des antioxydants phénoliques est due en particulier à la stabilisation des radicaux phénoxyliques par la délocalisation des électrons autour du cycle aromatique. L'efficacité d'un composé phénolique dépend également du nombre de fonction OH à hydrogène labile.

Les flavonoides sont de piègeurs efficaces des radicaux libres les plus pro-oxydants, de plus, ils ont une activité chélatrice des métaux tels que le cuivre et le fer .

III.6.2.1. Les acides phénoliques

Des nombreuses relations entre la structure de plusieurs acides phénoliques et leur activité anti-oxydante ont été publiées à ce jour (DUFOUR et LOONIS, 2007). Les acides cinnamiques ont toujours une activité anti-radicalaire supérieure à celle de l'acide benzoïque correspondant.

Les acides caféiques, sinapiques, férulique et p--coumarique sont respectivement plus actifs que les acides protocatéchiques, syringique, vanillique et p-hydroxybenzoïque. Les graines de tournesol sont riches en acide chlorogénique (47% des composés phénoliques totaux), mais d'autres acides phénoliques sont également détectés (acides caféique et procatéchique en particulier)(RAMLI, 2010).

III.6.2.2. Les tocophérols

La grande stabilité des huiles végétales, dans les conditions d'oxydation, est due à la présence d'un taux élevé d'antioxydants naturels (formes α , β , γ et δ).

Le D- α -tocophérol possède la plus grande activité biologique (vitamine E). car elle seule est retenue par le foie pour être incorporer dans les lipoprotéines circulantes, composé amphiphile (il est le seul antioxydant du système nerveux central). Mais aussi c'est la forme la moins stable lors du chauffage. Li H. et al.,(2002) ont montré qu'un mélange de tocophérols était plus efficace vis-à-vis de la peroxydation lipidique que l' α -tocophérol seul.

La vitamine E est composée d'une ou de plusieurs substances de nature phénolique appelées tocophérols ou tocotriénols. Sa grande solubilité dans les huiles et les graisses fait d'elle le meilleur antioxydant naturel lipidique. Pour les huiles végétales, il ya une corrélation positive entre l' α -tocophérol et l'acide linoléique et probablement entre le γ - tocophérol et l'acide linoléique (SEBEI et al., 2007). La vitamine E est un antioxydant naturel, dont l'être humain est incapable de synthétiser et doit être apportée par l'alimentation (COHEN, 2002; PASTRE, 2005; BARUS, 2008). Ils sont peu sensibles à la chaleur, à la lumière et aux acides,

mais très sensibles à l'oxydation et aux bases. On peut envisager 2 comportements des tocophérols, l'un au niveau de la stabilité à l'oxydation, et l'autre relatif aux propriétés antipolymérisantes pendant le chauffage. FUJITANI et al., (1977) ont observé la formation de dimères de tocophérol durant la thermo- oxydation de triglycérides.

Dans le cas de l'autoxydation, les tocophérols cèdent l'hydrogène de la fonction hydroxyle pour donner des radicaux tocophéroxyles, puis des tocophérylquinones. La facilité des tocophérols à donner un atome d'hydrogène est classée généralement dans l'ordre qui découle des tests d'oxydation accélérée et reflète surtout leur résistance thermique : $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ (BERSET, 2006). Dans les milieux biologiques, où la température et la pression en oxygène sont beaucoup plus faibles, l'ordre d'efficacité est inversé ($\alpha > \beta > \gamma > \delta$) et correspond à leur efficacité vitaminique E (BERSET, 2006).

Dans le cas de l'auto-oxydation, l'activité antioxydante des tocophérols repose sur le système redox tocophérol/tocophérylquinone. Il existe une compétition entre les tocophérols et les acides gras, particulièrement les acides gras les plus insaturés. Les radicaux peroxydes (ROO°) formés à partir des acides gras insaturés reçoivent un hydrogène, soit d'un α -tocophérol, soit d'un nouvel acide gras, qui passe lui même à l'état radicalaire. Le mécanisme d'action de l' α -tocophérol (α -Toc) est relativement bien compris. Les tocophérols cèdent au radical peroxyde l'hydrogène de leur fonction phénolique pour former un hydroperoxyde et un radical α -tocophéryl semi-quinone (réaction 10). Ce radical est stabilisé par mésomérie et réagit ensuite avec un autre radical peroxyde (réaction 11) pour former une molécule inactive non-radicalaire, un α -tocophérol peroxyde (VERLEYEN et al., 2001). La vitesse avec laquelle un isomère de tocophérol réagit avec les radicaux peroxydes est une mesure directe de leur activité antioxydante (KAMAL-ELDIN et APPELQVIST ,1996). Il a été déterminé que l' α -tocophérol pouvait également réagir avec les radicaux alkoxydes (réaction 12) (YAMAUCHI, 1997) ou subir un « auto-couplage » pour former des dimères ou des trimères qui posséderaient eux aussi des propriétés antioxydantes (YAMAUCHI et al., 1988)(réaction 14). Lorsque l'oxygène est limitant, l' α -tocophérol pourrait réagir directement avec les radicaux alkyles (réaction 13) (EVANS et al., 1992; YAMAUCHI et al., 1993).



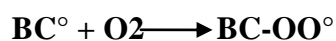


III.6.2.3. Les caroténoïdes

Le β -carotène a été longtemps étudié pour son activité de provitamine A. Cependant, tous les caroténoïdes ne peuvent pas être convertis en vitamine A, ils intéressent de plus en plus les chercheurs pour leur pouvoir antioxydant que n'a pas la vitamine A.

Les caroténoïdes peuvent agir en tant qu'antioxydants selon plusieurs mécanismes (RICHE, 1999):

Ils sont capables de bloquer les chaînes de réactions radicalaires, selon les équations suivantes :



Ils empêchent l'initiation des réactions radicalaires en neutralisant l'oxygène singulet. Néanmoins, tous les caroténoïdes n'ont pas la même efficacité pour inactiver l'oxygène singulet. Par ordre décroissant d'efficacité, on classe : le lycopène puis le β - carotène et enfin la lutéine. Nos huiles présentent des taux très faibles en caroténoïdes.

III.6.2.4. Chlorophylles

Exposées à la lumière, les chlorophylles acquièrent une activité prooxydante contribuant ainsi à la dégradation des propriétés organoleptiques de l'huile (KRISTAKIS, 1985). Cela, est la conséquence d'une production d'oxygène singulet par transfert d'énergie lumineuse à l'oxygène triplet qui peut directement agir sur les acides gras insaturés de l'huile générant ainsi des hydroperoxydes qui sont à l'origine du rancissement de l'huile (BEN TAKAYA et HASSOUNA, 2007). En outre, une activité antioxydante leur a été attribuée en absence de la lumière et contribuent ainsi à l'augmentation de la durée de stockage de l'huile d'olive (CRIADO et al., 2008).

Chapitre IV

Procédé de friture

IV. Procédé de friture

IV.1. Définition

Le procédé de friture consiste à mettre en contact un matériau généralement humide avec une couche (friture plate) ou un bain (friture profonde) de matière grasse portée à une température supérieure à l'ébullition de l'eau. l'huile est utilisée pour transférer de la chaleur au matériau jusqu'à la vaporisation quasi totale de l'eau contenue dans le matériau, l'huile de friture, qui était lors de la friture proprement dite un auxiliaire technologique (milieu d'extraction de la vapeur, fluide caloporteur), est alors incorporée en tant qu'ingrédient du produit final (UFHEIL et ESCHER,1996; SAGUY et al.,1997; MOREIRA et al.,1997).

La friture est l'un des plus anciens procédés d'élaboration des aliments, qui permet de sécher, cuire, texturer et développer des saveurs en une seule étape. la qualité finale (teneur en eau, couleur, texture) du matériau résulte alors non seulement du cumul des interactions (transferts de chaleur et de matière, structure et transport de la matière(liquide ou vapeur), historique hydrothermique et réactions ou changements d'état) au cours de la friture, mais aussi des transformations localisées à l'échelle macroscopique(épaisseur du matériau), microscopique(constituants). c'est en effet la friture une des opérations de transformations des aliments des plus complexes à étudier et à optimiser (DAGERSKOG,1977).

IV.2. Les différents types de friture

IV.2.1. Fritures plates

C'est la cuisson de certains aliments (œufs, viandes, poissons, pomme de terre) à la poêle. La friture plate correspond à la cuisson d'un aliment avec une petite quantité d'huile dans une grande surface en présence d'air. L'oxydation thermique est maximale mais l'huile n'est utilisée qu'une seule fois, exemple : la cuisson d'un steak (FREDOT, 2005).

III.2.2. Fritures profondes

La friture profonde peut être définie comme une cuisson par immersion dans une huile ou une matière grasse comestible à une température au-dessus du point d'ébullition de l'eau. C'est un procédé rapide de transfert simultané de chaleur et de matières. Il peut être utilisé comme une opération de séchage. Au-delà des applications alimentaires, ce procédé est utilisé pour sécher, pour stabiliser, des carcasses de viande, des boues d'épuration ou encore du bois. La friture profonde reste une opération complexe à cause des deux transferts de matière de direction opposée au sein du matériau : pour les produits à base d'amidon, de l'eau et

quelques solutés s'échappent du produit et l'huile entre dans l'aliment. Parfois, même de la matière grasse peut s'échapper du produit vers le bain d'huile. . Dans cette opération, la surface de contact avec l'air est plus réduite et le bain est réutilisé (FARKAS et al., 1996).

Selon FREDOT (2005), le bain de friture subit plusieurs cycles thermiques à savoir :

*La montée de la température en absence de l'aliment jusqu'à 180°C maximum;

*L'ajout de l'aliment ce qui abaisse la température;

*Le maintien de la température pendant la friture de l'aliment;

*Le retour à la température ambiante.

IV.3.Choix de l'huile de friture

Le choix du type ou du mélange d'huiles utilisées dépendra de:

*La sensibilité à la thermo-oxydation (grande en présence de système polyinsaturés);

*Le bénéfice nutritionnel (composition en acides gras essentiels ou précurseurs, carotènes, antioxydants);

*Les corps gras très saturés telles que les matières grasses d'origine animale sont bon marché et très stables à la chaleur, mais leur effet cholestéroléminant et les risques cardiovasculaires associés les font rejeter par les consommateurs;

*Les corps gras dont le point de fumée à l'état frais se situe en deçà de 200°C sont considérés comme trop instables pour une utilisation dans les procédé de friture;

*Les huiles ou matières grasses végétales riches en acides gras mono-insaturés et faibles en C18:2 et C18:3 sont aujourd'hui privilégiées, les huiles d'olive(faible point de fumée, voisin de 191°C), de palme (faible teneur en acide laurique responsable du moussage), Tournesol, coprah, et arachide sont naturellement riches en aides gras monoinsaturés et utilisées telles en friture. les huiles de Soja et de Colza, riches en acides gras polyinsaturés et notamment en C18:3 sont utilisées en friture après hydrogénation partielle;

*La perception et l'acceptabilité du produit frit par le consommateur (odeur, texture, sensation en bouche, arrière-goût, stabilité de l'huile lors du stockage avant utilisation ou dans le produit final) (STOCK WELL, 1988).

La composition en acide gras n'est pas le seul facteur qui influe sur la qualité et la stabilité des huiles comestibles ou celles de friture (GERTZ et KOCHHAR, 2001). Des constituants mineurs qui sont des stabilisants naturels comme les tocophérols et les stérols

peuvent jouer un rôle important dans l'inhibition de la dégradation des huiles (WARNER, 2002). à titre d'exemple: L'huile de Soja est plus stable que l'huile de Tournesol même si l'huile de Soja renferme 8 à 9% de l'acide α -linoléique (qui s'oxyde rapidement) et que l'huile de tournesol n'en renferme que (<0,2%) (WARNER, 2002), car l'huile de Soja renferme des concentrations élevées de gamma et delta tocophérol qui sont de biens meilleurs antioxydants in vitro, que l'alpha tocophérol qui compose environ 95% du profil du tocophérols de l'huile de tournesol (WARNER, 2002).

IV.4.Facteurs influençant le processus de friture

Trois éléments principaux sont à l'origine du vieillissement de l'huile et mènent à sa dégradation :

*Au contact de l'huile, l'air (oxygène) provoque des réactions d'oxydation mènent à la formation de composés polaires indésirables;

*L'eau rejetée par les aliments dégrade la qualité de l'huile en provoquant des réactions d'hydrolyse qui entraînent également la formation de composés polaires indésirables;

*à des températures supérieurs à 200°C, Les huiles riches en acides linoléiques et α -linoléique supportent moins bien la chaleur, et plus la température et la durée de chauffage sont élevées, plus la quantité des "Espèces Chimiques Nouvelles" formées est élevée qui peuvent se retrouver dans les aliments et diminuer la valeur nutritionnelle de ces derniers. Certains de ces composés seraient également nocifs pour la santé;

Au cours des fritures profondes, les corps gras se modifient peu à peu sous l'action conjuguée de l'oxygène et de la température. Il est important de respecter la température de chauffage car chaque corps gras possède un point de fumée qui lui est propre cité dans le tableau XIV (FREDOT, 2005).

Tableau XIV: Résistance à la chaleur des principales huiles alimentaires (FREDOT, 2005)

	Huile de :					
	Palme	Tournesol	Soja	Maïs	Olive	Arachide
T° critique °C	230	200	210	220	215	218
T°max conseillée °C	180	170	170	170	180	180

*Son degré d'utilisation, la durée de vie d'une huile de friture dépend aussi de son degré d'utilisation, Certains signes peuvent nous indiquer que notre huile est usée:

*Apparence foncée, texture épaisse ou visqueuse;

*Présence de dépôts;

*Saveur acre;

*Teneur en composés polaires > 25% (impropre à la consommation) (DELAGOUTTE et CHRISTIAN, 2007).

IV.4.5. Propriétés du produit

Comme la prise d'huile est un phénomène de surface, le rapport entre la surface d'échange huile-produit et le volume du produit va déterminer la quantité d'huile qui peut être absorbée. Les résultats montrent que l'absorption d'huile augmente considérablement lorsque l'épaisseur du produit est réduite et la surface du produit est augmentée (GUILLAUMIN, 1983). Par exemple, les frites absorbent moins d'huile que les chips en raison d'un plus petit rapport surface/volume (PAUL et MITTAL, 1997). Une relation linéaire a été établie entre la surface et la teneur en huile (GAMBLE et RICE, 1988). Comme l'essentiel de la matière grasse pénètre le produit à travers les pores de la croûte, les propriétés structurales de la couche externe de l'aliment sont importantes. En effet, les cellules rompues lors de la coupe sont un lieu privilégié pour l'absorption d'huile (SAGUY et PINTHUS, 1995).

Les produits épais présentent une teneur en eau intermédiaire entre 30 à 50 % mais avec une faible teneur en matière grasse (inférieure à 15%). Typiquement, ils ont une croûte croustillante et un cœur moelleux comme de la pomme de terre cuite (ZIAIIFAR et al., 2008).

IV.5. Principales transformations physique et chimique des huiles au cours de la friture profonde

Au cours d'une opération de friture, à des températures élevées (160 et 180°C), en présence d'eau et d'oxygène, l'huile subit 3 types de réactions chimiques: Hydrolyse, oxydation, les réactions thermiques (polymérisation, cyclisation, isomérisation, scission).

IV.5.1. Réactions d'hydrolyse

Ce sont de loin les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Elles conduisent à la formation, au contact de la vapeur d'eau, d'acides gras libres, mono glycérides, di glycérides et glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précédemment

citées et leurs produits seront responsables des principaux défauts de goût ou d'odeur. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse (BLUMENTHAL, 1997).

Au fur et à mesure de leur dégradation, les corps gras du bain sont de plus en plus volatils et le bain d'huile commence à fumer. Les corps gras usuels ont des points de fumée initialement compris entre 180°C et 230°C. La dégradation des corps gras conduit à un abaissement significatif du point de fumée (170°C et en deçà), accroît la teneur en tensioactifs (savons) responsables de la formation de mousse à la surface du bain et de l'abaissement de la tension superficielle entre les aliments essentiellement aqueux et les huiles. Les produits frits dans des huiles riches en tensioactifs ont généralement un aspect plus gras (MC GILL, 1980; PARADIS, 1993; PAUL et MITTAL, 1996), tout en étant souvent moins croustillon (CHANG et al., 1978) et de couleur plus sombre.

IV.5.2. Réactions d'oxydation

Les réactions d'oxydation en chaînes responsables de la formation des composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes composés primaires de l'oxydation, ces réactions sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, issus-eux mêmes, au contact de l'oxygène de l'air, de l'oxydation des triglycérides du bain, les cations métalliques comme le fer peuvent initier et accélérer les réactions d'oxydations. Elles provoquent l'apparition d'arômes et de changement de couleur, souvent indésirables dans les huiles de friture ou dans les produits frits (MELTON et al., 1994; PERKINS, 1988; STEVENSON, 1984).

IV.5.3. Les réactions thermiques

Dans le cas des huiles végétales soumises au chauffage lors de la friture, les réactions d'oxydations vont s'accélérer et provoquent des réactions secondaires polymérisation et cyclisation. Les réactions de polymérisation produisent des réarrangements inter et intra moléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. Des composés semblables à des résines peuvent alors mousser à la surface du bain et sur les parois. Certains polymères formés sont des corps cycliques nocifs pour la santé (TREMOLIERE et al., 1984). La polymérisation peut être inhiber par les antioxydants notamment les tocophérols (GRAILLE, 2003).

IV.5.4. Evolution des produits d'altération thermo-oxydative au cours des fritures profondes

La majorité des produits de décomposition des acides gras de l'huile sont des composés polaires non volatils et des dimères et polymères de triglycérides, Quant aux composés cycliques, leur quantité formée dans les huiles reste relativement faible (CHOE et MIN, 2007).

IV.6. Modification au cours des fritures

IV.6.1.Modification au sein de l'huile

L'aliment perd de l'eau: L'eau va se vaporiser et l'aliment libère alors des composés colorés dans le bain de friture. Il retient une grande quantité de matière grasse et cela entraîne une augmentation de sa valeur énergétique. L'aliment cède des lipides dans le bain de friture, on retrouve essentiellement des acides gras libres(AGL) qui seront sensible à l'altération.

La quantité de composés les plus fragiles de l'huile diminue: On assiste à la perte d'acides gras essentiels et des vitamines (tocophérols), et des composés nouveaux se forment(AGL, polymères de triglycérides), le bain brunit et donc :

- *L'acidité du corps gras augmente;
- *la densité, la viscosité et l'indice de réfraction s'élèvent;
- *Le poids et même le volume diminue (FREDOT, 2005).

les huiles de fritures subissent, quant à elles, un grand nombre de réactions complexes l'oxydation, la polymérisation et l'hydrolyse (figure 10) (VIERLING, 2001).

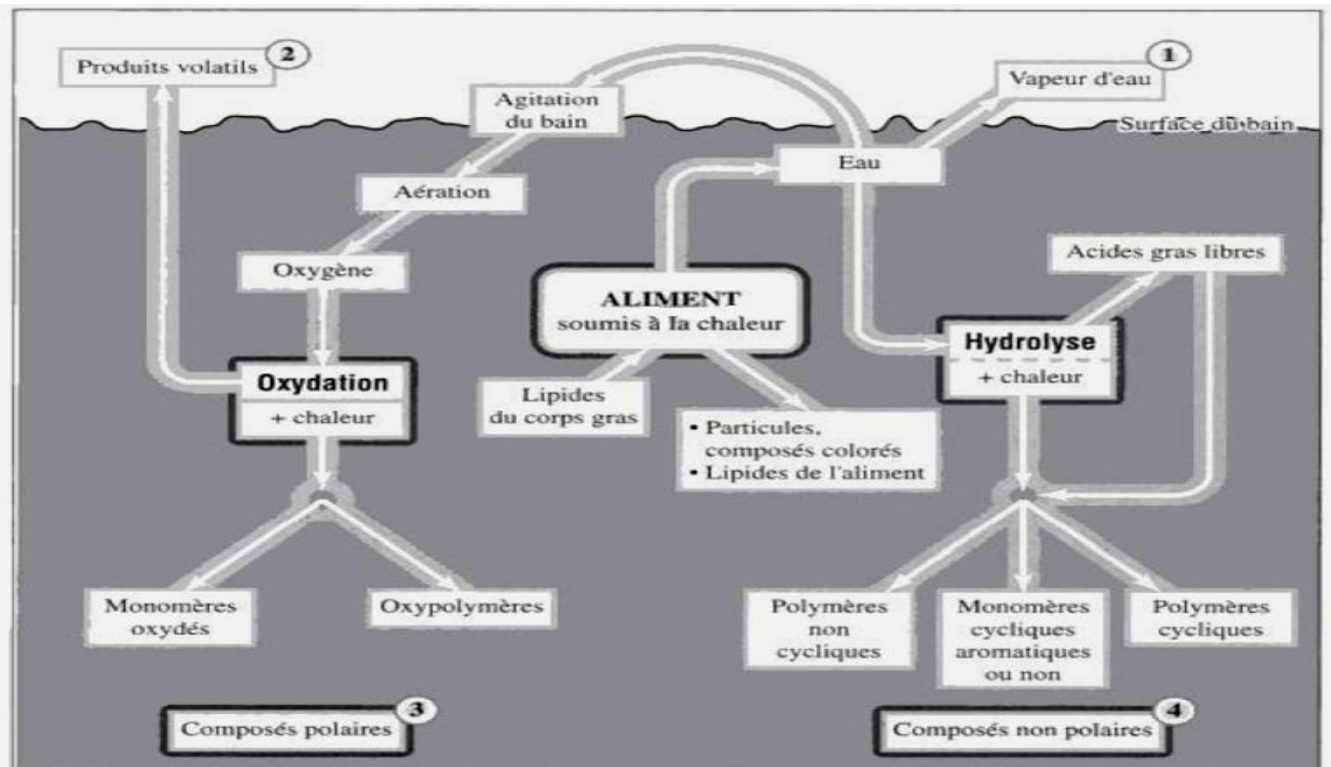


Figure 10: Réaction d'altération des huiles dans un bain de friture sous l'effet de la chaleur (VIERLING, 2003).

IV.6.2. Modification au sein de l'aliment frit

Les modifications observées au cours de processus de friture sont la couleur et la flaveur, suite au gonflement de l'amidon (par évaporation de l'eau qu'il contient), le brunissement des aliments par la réaction de Maillard, la dénaturation des protéines. Cependant, un brunissement trop intense, des températures trop élevées, une durée de friture prolongée peuvent par ailleurs réduire la digestibilité des aliments et entraîner la formation de substances indésirables telles que les acrylamides substances chimiques naturellement formées dans certains aliments riches en sucres, tels que les pommes de terre lors de la friture, l'acrylamide est considérée comme une substance potentiellement cancérigène pour l'humain, il est possible d'évaluer la présence d'acrylamide simplement en observant l'aliment, de manière générale, plus la coloration brunâtre est accentuée, plus l'aliment est susceptible de contenir une grande quantité d'acrylamide, préférez donc les frites légèrement dorées (ANONYME2, 2009).

IV.6.3. Les néoformés dans l'aliment

Pendant une opération de friture, la diversité des réactions de thermo-dégradations de vitamines, pigments, réactions de Maillard et transformations génèrent de nouvelles molécules à caractères plus ou moins toxiques (les amines hétérocycliques, les acrylamides...), aromatiques, antioxydants ou vitaminiques (isomères de carotènes...). Les sucres réducteurs sont dégradés en composés de couleur (rouge-brun ou marron) par réaction de Maillard. Des molécules d'arômes sont alors produites principalement par la pyrolyse à des températures voisines ou supérieures à 200°C des acides aminés et leur interaction avec les acides gras oxydés de l'huile de friture (ROJAS GONZALEZ, 2007).

IV.6.3.1. Les amines hétérocycliques (AH)

Les acides aminés et les protéines sont dénaturés en groupes carboxyliques ou aminés pendant la friture. Sous l'effet de la chaleur et de la perte en eau, la créatine se transforme en créatinine, pouvant donner des AH de couleur marron à des températures comprises entre 100 et 220°C. Les AH peuvent être formées aussi à partir de la réaction de Maillard et sont notamment connues pour leurs effets cancérigènes (ROJAS GONZALEZ, 2007).

IV.6.3.2. Les composés de la couleur

La réaction de Maillard met en jeu les glucides (glucose et fructose principalement) et les acides aminés ou les protéines (asparagine, lysine, etc.). Celle-ci joue un rôle organoleptique très important dans les produits frits. La réaction se produit principalement dans les zones fortement déshydratées, croûte du produit type frite, chips, donnant aux produits frits leurs couleurs caractéristiques. D'autres composés intermédiaires colorés sont formés (prémélanoïdines, déoxyosones ou réductones) et rapidement polymérisés pendant la friture à 150°C en mélanoidines. Tous ces composés sont obtenus plus rapidement lorsque la température est élevée et l'activité de l'eau est basse. La créatine et les polysaccharides sont des précurseurs d'amines hétérocycliques. Les composés issus de la réaction de Maillard et les amines hétérocycliques sont suspectés cancérigènes à fortes doses (ROJAS GONZALEZ, 2007).

IV.6.3.3. Les arômes

Les arômes spécifiques aux produits frits sont formés aussi bien par les constituants endogènes de la matière première (dérivés du furane, pyrazines, aldéhydes, etc.), que par l'huile (thiols, pyroles, sulfides, etc.). Un exemple de réaction de formation d'arômes est

l'oxydation du β -carotène. Elle conduit, tout d'abord, à la formation de mono et dipéroxydes puis à des aldéhydes et cétones (ROJAS GONZALEZ, 2007).

IV.6.3.4. L'acrylamide

Les acrylamides se forment lorsqu'un acide aminé (l'asparagine) entre en réaction de Maillard avec des sucres comme le glucose. Cette réaction se produit uniquement à des températures supérieures à 120 °C et se développe au cours de la friture.

Pour limiter la formation d'acrylamides, il convient de veiller à ce que le brunissement des aliments ne soit pas trop intense. La réduction des teneurs en sucres libres (glucose/fructose) à la suite d'un blanchiment ou d'une immersion de pomme de terre dans de l'eau froide permet de réduire de 60% (p/p) la concentration en acrylamide.

IV.6.4. Interaction entre réaction d'oxydation lipidique et réaction de Maillard

La réaction de Maillard génère des radicaux libres et des composés pro-oxydants. De son côté l'oxydation des lipides est favorisée par la présence de radicaux libres, donc par certains produits de Maillard. Mais cette réaction à son tour génère des composés aldéhydiques réactifs vis-à-vis des amines. Cependant un effet antioxydant des produits de Maillard a également été montré. Le mécanisme semble pourtant légèrement différent puisqu'il met en jeu les mélanoidines chélateurs de métaux et de radicaux libres (YAAKOUB, 2009).

IV.7. Intérêt de l'opération de friture

La friture est l'opération culinaire la plus utilisée dans le monde et permet une amélioration sanitaire et gustative des aliments (réactions de Maillard). le but de la friture C'est de porter les aliments à une température qui permet à l'amidon de caraméliser et que leur goût soit modifié. Elle est utilisée pour réaliser des transformations qui augmentent :

- *La digestibilité des aliments en facilitant leur trituration et leur assimilation dans le tractus ;
- *La palatabilité des aliments par le développement de textures, couleurs et saveurs ;
- *La stabilisation des aliments par l'abaissement de la teneur en eau et l'inactivation des micro-organismes (GRAILLE, 2003).

IV.8.Réduction du niveau de dégradation des huiles de friture

MC GILL (1980) recommande pour prévenir la dégradation prématurée des huiles de friture de :

- *Ne pas chauffer les huiles au delà de 191°C;
- *Déshydrater au préalable les matériaux riches en eau;
- *Nettoyer et rincer régulièrement l'ensemble de l'installation de friture;
- *Mesurer et limiter le taux de contaminants métalliques(fer, cuivre...);
- *Utiliser des rapports volumes de produits frits et huile dans un rapport de l'ordre de 1:6(permets de maintenir la température de l'huile aux niveaux recommandés lors de l'immersion des pommes de terre);
- *Limitation de circulation d'air au contact du bain.

L'absorption d'huile dans la frite peut être expliquée par 2 mécanismes:

- *L'absorption en continu de l'huile comme remplacement de l'eau évaporée en cours de cuisson.
- *Un processus d'absorption qui survient principalement après la friture au cours du refroidissement(SAGUY et DANAL, 2003).

De cette façon, les matières grasses des frites peuvent être réduites:

- *En utilisant des pommes de terre crues, non précuites;
- *En utilisant de plus gros formats de coupe;
- *En secouant rapidement dès la sortie de la friteuse .

les impacts négatifs de la friture peuvent être réduits:

- *En conservant les pommes de terre de façon adéquate c.-à-d. au frais(8-10°C) et à l'abri de la lumière pour limiter la formation d'acrylamide lors de la friture de pomme de terre;
- *La filtration permet de retirer de l'huile les dépôts carbonisés, mais non les composés polaires, d'où l'importance de remplacer l'huile régulièrement;
- *On peut utiliser des mélanges d'huiles d'olive, de tournesol, de sésam, de carthame et de colza, cette référence associe les qualités et les propriétés spécifiques de chacune des huiles et elle répond à l'ensemble des exigences de l'organisme humain en matière grasse.

Partie II

Partie expérimentale

Matériels et méthodes

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude

Le but de notre étude expérimentale est d'étudier l'effet de la multiplication des fritures sur l'évolution de la fraction insaponifiable de l'huile « Fleurial » dont on vise à déterminer les teneurs en composés mineurs (composés phénoliques et pigments) qui nous renseignent sur la stabilité ou la sensibilité oxydative et les caractéristiques sensorielles de cette huile.

Ce travail nous renseigne, aussi, sur la qualité des huiles de friture usagées dont nous cherchons à déterminer les éléments qui interviennent dans l'altération au cours des bains de friture (taux de composés polaires notamment).

On a effectué 20 essais de friture successifs dans un même bain, c'est-à-dire sans rajout d'huile fraîche. Dans notre étude, on s'est contenté d'analyser les 1^{ère}, 5^{ème}, 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} bains en raison de l'indisponibilité du matériel adéquat et le manque de produits chimiques.

C'est dans les laboratoires de notre université et au niveau de la Wilaya (la direction du contrôle économique et de la répression des fraudes, Tizi-Ouzou), que ces essais ont été réalisés. Nous avons dosé différents indices de qualité (Indice de saponification et le taux des composés polaires), ainsi que différents composants (composés phénoliques, chlorophylles et caroténoïdes).

II. Conduite expérimentale

II.1. Choix de l'huile de friture

L'huile de tournesol « Fleurial » est une huile 100% extraite des graines de tournesol avec un test de qualité certifié ISO 22000 par les bureaux VERITAS Certifications. La principale particularité est sa forte teneur en acide linoléique ; SADOUDI et ALI AHMED (2016) ont en noté un taux de 64,44% ; cet acide gras contient deux doubles liaisons. C'est une huile pure et légère utilisée pour les cuissons, les fritures, les dorages. Elle est disponible en bouteilles de formats différents : 1L, 1,8L et 4 L. C'est une huile de qualité très appréciée, elle est riche en vitamines A, E et D. Il importe de souligner que l'huile « Fleurial » a été enrichie en vitamine E lors de son élaboration à l'unité Cévital. Ainsi, l'apport en cette vitamine anti-oxydante permet d'améliorer sa valeur nutritionnelle.

Notre choix a porté sur l'huile la plus répandue sur le marché et la plus utilisée dans la cuisson et les fritures. Cette huile a été achetée dans le commerce à « Tizi-Ouzou » ; elle est produite à la raffinerie « Cévital », elle est conditionnée dans un emballage en matière plastique (PET) de 4 litres ; l'échantillon d'huile est entreposé au réfrigérateur réglé à +4°C jusqu'à la réalisation des fritures. Les caractéristiques portées sur l'étiquette sont indiquées dans le tableau XV.

Tableau XV: Caractéristiques de l'huile analysée

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

II.2. Choix de l'aliment à frire

Pendant la cuisson, certains produits alimentaires détériorent davantage l'huile. Généralement, la pomme de terre n'a pas de grands effets d'altération sur l'huile (ROUSSELLE et al., 1996). La pomme de terre n'est pas riche en nutriments énergétiques. C'est la température élevée de la friture qui augmente considérablement son pouvoir calorique (ROUSSELLE et al., 1996).

Notre étude concerne les huiles de friture de pomme de terre, l'aliment frit (les frites) le plus répandu dans notre alimentation notamment en friture profonde, que ce soit au niveau ménager, en restauration ou à l'échelle industrielle.

On a réalisé les essais de friture sur la pomme de terre pour les raisons suivantes:

- *c'est un aliment de consommation de base,
- *c'est un aliment de préparation facile,
- *c'est un aliment riche en glucides et pauvre en lipides.

II.3. Réalisation des essais de fritures

Les essais de friture sont menés sur des tubercules de pomme de terre préparés comme suit : nettoyage, épluchage et découpe à l'aide d'une coupeuse manuelle qui permet l'obtention identique des dimensions voulues. Au cours de la cuisson, la surface de contact entre l'huile et l'oxygène atmosphérique demeure constante. La quantité de frite fraîches introduite dans la friteuse est régulièrement réduite à mesure qu'un échantillon d'huile de friture est prélevé et ce pour maintenir constant le rapport poids de frites/volume d'huile de bain ($\leq 1/6$). Les bâtonnets de la pomme de terre à frire sont séchés avec du papier absorbant et pesés avant de les introduire dans la friteuse. Les fritures au nombre de 20, sont réalisées en continue avec un intervalle de temps de 4min entre deux fritures, la durée de friture est de 4min, la température est réglée à 180°C. Cette opération est répétée tout au long des essais de friture. La friteuse utilisée, les bâtonnets de pomme de terre préparés apparaissent dans la figure 11.



Figure 11: Friteuse électrique et frites (photos originales) .

Dans le souci de stabiliser la température de friture, on a choisi un mode de chauffage électrique par l'utilisation d'une friteuse de marque INOX (TFR-333) de 3 litres de contenance, comporte un couvercle amovible, un thermostat et un panier.

Les conditions expérimentales fixées durant toute notre expérimentation sont portées dans les tableaux XVI et XVII.

Tableau XVI: Rapport frite sur volume d'huile

Cycle de friture	Volume d'huile (ml)	Quantité de frites (g) dans chaque bain
1	3000	240
de 2 à 5	2700	216
de 6 à 10	2400	192
de 11 à 15	2100	168
de 16 à 20	1800	144

Tableau XVII: Conditions expérimentales des essais de fritures

Types de friture	Friture en discontinue sans incorporation d'huile fraîche dans le bain
Nombre de fritures	20 fritures
Température	180°C
Durée de cuisson	4 minutes
Temps entre deux fritures	4 minutes
Volume de l'huile initialement utilisé	3 litres
Rapport pomme de terre/huile	80g/L ($\leq 1/6$)
Forme des tranches de pommes de terre	Bâtonnet
Dimension de la frite	7 à 8cm /1cm
Volume d'huile prélevé pour l'analyse	300ml
Nombre d'échantillons analysés	6 échantillons

II.4. Echantillonnage

Après chaque friture, un volume de 300 ml d'huile est prélevé de la 1^{ère}, la 5^{ème}, la 10^{ème}, la 15^{ème} et la 20^{ème} friture après homogénéisation des bains de friture. L'huile prélevée est filtrée et mise aussitôt dans des flacons en verre, recouverts de papier aluminium, après refroidissement à la température ambiante, l'huile du bain prélevée est conservée dans au réfrigérateur ; les 6 échantillons d'huiles des 20 fritures sont ensuite analysés dans les mêmes conditions (figure 12).



Figure 12: Photo originale des 6 échantillons d'huile.

III. Suivi de l'évolution de l'altération d'huile au cours des fritures répétées

III.1. Indices de qualité

III.1.1. Détermination de l'indice de saponification (I_s)

La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en insaponifiables est décrite par la Norme *AFNOR-NFT60-206* (annexe 1).

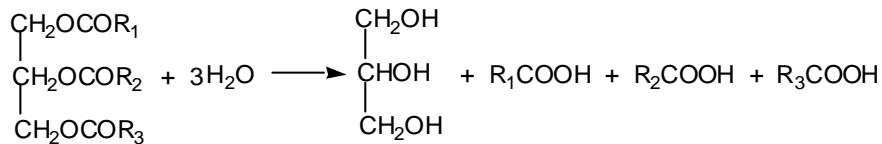
***Définition**

C'est la quantité en milligrammes de KOH nécessaire à la saponification des glycérides et à la neutralisation des acides gras libres présents dans 1 gramme de matière grasse. De cet indice, on peut déduire la quantité des acides totaux, à l'état libre et à l'état combiné contenus dans une graisse.

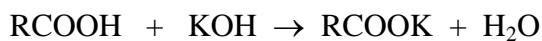
***Principe**

Faire bouillir le lipide pendant 1 heure avec un volume précis et en excès de la solution standard de KOH:

Les réactions qui se déroulent sont :



Les acides gras libérés réagissent avec KOH:



L'excès de KOH est titré par une solution d'acide chlorhydrique (HCL à 0,5N) en présence d'un indicateur coloré, la phénophtaléine.

L'indice de saponification est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Is}(\text{mgKOH/g}) = (\text{V}_0 - \text{V}_1) \times \text{N} \times \text{E}_g / \text{p}$$

Où :

* V_0 est le volume, en ml de HCL, utilisé pour l'essai à blanc ;

* V_1 est le volume, en ml, de HCL utilisé pour le titrage de la prise d'essai.

* N est la normalité de la solution titrée d'acide chlorhydrique (0,5N) ;

* E_g est l'équivalent gramme de KOH (56,1g/mole) ;

* P est le poids en grammes de la prise d'essai.

III.1.2. Test de dosage des composés polaires totaux (TPC)***Définition**

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

*Principe

La mesure des composés polaires, s'effectue par immersion d'un testeur conçu à cet effet dans l'huile. une lecture directe du pourcentage qui s'affiche sur l'écran de l'instrument « testo 270 » figure 13. Cet appareil permet une mesure précise des composés polaires qui donnent une information sur l'avancement de l'oxydation de l'huile et une approche des polymères responsables de la dégradation des huiles de friture (Annexe 2).

Cette mesure est basée sur la détermination de la constante diélectrique d'une huile préalablement chauffée, et qui est transformée en pourcentage (poids / poids) de composés polaires (GUILLEN et URIARTE, 2012).



Figure 13: Photos originales d'un appareil de mesure de composés polaires de marque : testo 270, testeur d'huile de friture et son thermomètre 826-T2

III.2. Indices de composition

III.2.1. Dosage des phénols totaux

*Principe

La concentration en composés phénoliques est déterminée en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Ce dernier est constitué d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique qui seront réduits, lors de l'oxydation des phénols en mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. L'intensité de cette coloration est directement proportionnelle à la concentration des polyphénols dans la solution (annexe 3).

Une courbe étalon est établie avec l'acide gallique dans les mêmes conditions. La courbe d'étalonnage, ainsi que les valeurs d'absorbance à 725nm obtenues par

spectrophotomètre (UV-Visible) des solutions analysées, nous permettent de déterminer leur teneur en composés phénoliques.



Figure 14: Photo originale d'un spectrophotomètre UV visible (JENWAY 63200)

III.2.2. Dosage des pigments

Les pigments sont des paramètres de qualité de l'huile car ils sont corrélés avec la couleur et la stabilité oxydative de l'huile (SALVADOR et al., 1998).

III.2.2.1. Détermination de la teneur en chlorophylles et en carotènes

*Principe

Il est basé sur la mesure de l'absorbance de ces pigments dans le visible (à 470nm pour les caroténoïdes et à 670nm pour les chlorophylles) .

*Dosage des chlorophylles et caroténoïdes

La méthode suivie pour la détermination des chlorophylles et des caroténoïdes pour nos échantillons (huile de tournesol) est celle adoptée pour les huiles d'olive, elle consiste à mesurer leur absorbance à 670 nm pour les chlorophylles et à 470nm pour les caroténoïdes, dans une cuve remplie de cyclohexane utilisé comme blanc(annexe 4 et 5).

Les formules suivantes permettent de calculer la teneur en:

$$\text{Chlorophylles (mg/Kg)} = \frac{A_{670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

$$\text{caroténoïdes (mg/Kg)} = \frac{A_{470} \times 10^6}{2000 \times 100 \times d}$$

Où :

A : désigne l'absorbance à la longueur d'onde indiquée.

d: trajet optique (cuve d'épaisseur 1 cm).

Les absorbances sont mesurées au moyen d'un spectrophotomètre de marque (HELIOS EPSILON) .



Figure15: Photo originale d'un spectrophotomètre visible UV(HELIOS EPSILON)

IV. Analyse statistique

Le traitement statistique des résultats d'analyse physico-chimiques obtenus (indice de saponification, composés phénoliques, chlorophylles et caroténoïdes) est réalisé grâce au logiciel Statistica. C'est une analyse de la variance à un facteur de variabilité étudiée (le nombre de friture).

Résultats et discussion

Résultats et discussion

I. Aspects des bains de friture et des frites préparées (Caractéristiques sensorielles)

La qualité d'un aliment ou d'un produit alimentaire est une notion subjective ; elle varie en fonction du consommateur, principal instrument d'évaluation. Cependant des critères objectifs d'évaluation de la qualité ont été mis au point. Dans la plupart des cas, il s'agit de comparer la qualité d'un produit à celle d'un autre pris comme référence. Pour notre étude, on a choisi l'huile raffinée fraîche de tournesol, dénommée « Fleurial » (avant de subir le procédé de friture) comme référence.

L'aspect des bains de friture et des frites préparées sont illustrés par les figures 16-20.



Figure 16: Frites du premier bain de friture(Photo originale)



Figure 17: Frites des 5^{ème} et 10^{ème} bains de friture(Photo originale)



Figure 18: Frites des 15^{ème} et 20^{ème} bains de friture(Photo originale)



Figure 19: Huile fraîche, huile du premier bain et du 5^{ème} bain friture(Photo originale)



Figure 20: Huile des 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} bains de friture(Photo originale)

Les perceptions notées sont mentionnées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII : Observations notées lors des fritures réalisées avec l'huile « Fleurial ».

Observations Nombre de fritures	Couleur de bain	Couleur de la frite	Odeur perçue	Apparition de la fumée	Formation de la mousse
1	Claire	Dorée claire	Agréable	-	-
5	Claire	Dorée claire	Agréable	-	-
10	Claire	Dorée	Moins agréable	-	-
15	Moins claire	Plus dorée	Moins agréable	-	-
20	trouble Beaucoup moins claire	Brune	Moins agréable	-	-

(-) : absence ; (+) : présence

L'altération d'une huile au cours de son utilisation en fritures répétées se manifeste par la détérioration de sa qualité organoleptique, telles que la couleur, l'odeur, la consistance, etc. (JUDDE, 2004) ; elle se traduit par l'apparition d'une saveur caractéristique « rance » qui diminue sa qualité marchande (BOUHADJA, 2011).

Les résultats mentionnés dans le tableau XVII montrent que la couleur des bains de friture commence à changer à partir du 15^{ème} cycle et la couleur des frites vers le 10^{ème} friture, elle devient moins claire avec la répétition de la friture. Cependant, l'odeur de la frite reste caractéristique et très acceptable même vers la dixième friture. On note aussi que la formation de la fumée et de la mousse n'apparaît pas durant les vingt fritures. Donc notre huile est encore bonne.

Nos résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par HADDAD et LALLALI (2012) ayant travaillé sur la même marque d'huile (Fleurial). C'est auteurs ont remarqué un début d'altération de la couleur des bains à la 8^{ème} friture et de la couleur des frites vers la 9^{ème} friture.

FREDOT (2005) affirme que le point de fumée des huiles diminue selon leurs niveaux d'altération. Ainsi, la qualité organoleptique du produit frit diminue et elle se traduit par le changement de la couleur des frites au fur et à mesure que le processus de friture avance.

Selon JUDGE (2004), les composés volatils tels que les cétones et les aldéhydes sont responsables des saveurs de rance des huiles de fritures ; ces composés sont caractérisés par un seuil de détection très faible.

Le résultat le plus frappant de cette étude est la non formation de la mousse durant les vingt cycles de fritures. Il a été admis que l'apparition d'une mousse constitue un signe d'altération avancée d'une huile. Une utilisation prolongée du bain de fritures au-delà des dix fritures - comme annoncé dans l'emballage - accentue le phénomène d'oxydation de l'huile en donnant naissance à des composés capables de stabiliser les bulles de vapeur émises par les aliments émergés dans le bain. Les bulles s'accumulent en couches successives et enveloppent les aliments d'une couche isolante entravant ainsi le processus normal de fritures (GERTZ, 2008).

II. Résultats et évolution des indices de qualité

II.1. Evolution de l'indice de saponification (I_s)

Cet indice nous renseigne sur la masse moléculaire moyenne des AG entrant dans la composition des huiles. Il est inversement proportionnel à la longueur des chaînes des AG estérifiant le glycérol (ADRIAN et al., 1998).

La valeur de l'indice de saponification de l'huile fraîche étudiée est de 191.14 mg de KOH/g d'huile. Celle-ci est conforme aux normes fixées par le Codex alimentarius, soit 188-194 mg de KOH /g d'huile. Cette valeur est proche de celle obtenue par HIMED et MEZIANI (2015) dont la valeur enregistrée est de 190,86 mg de KOH/ g d'huile. La figure 21 illustre l'évolution de l' I_s en fonction du nombre de fritures.

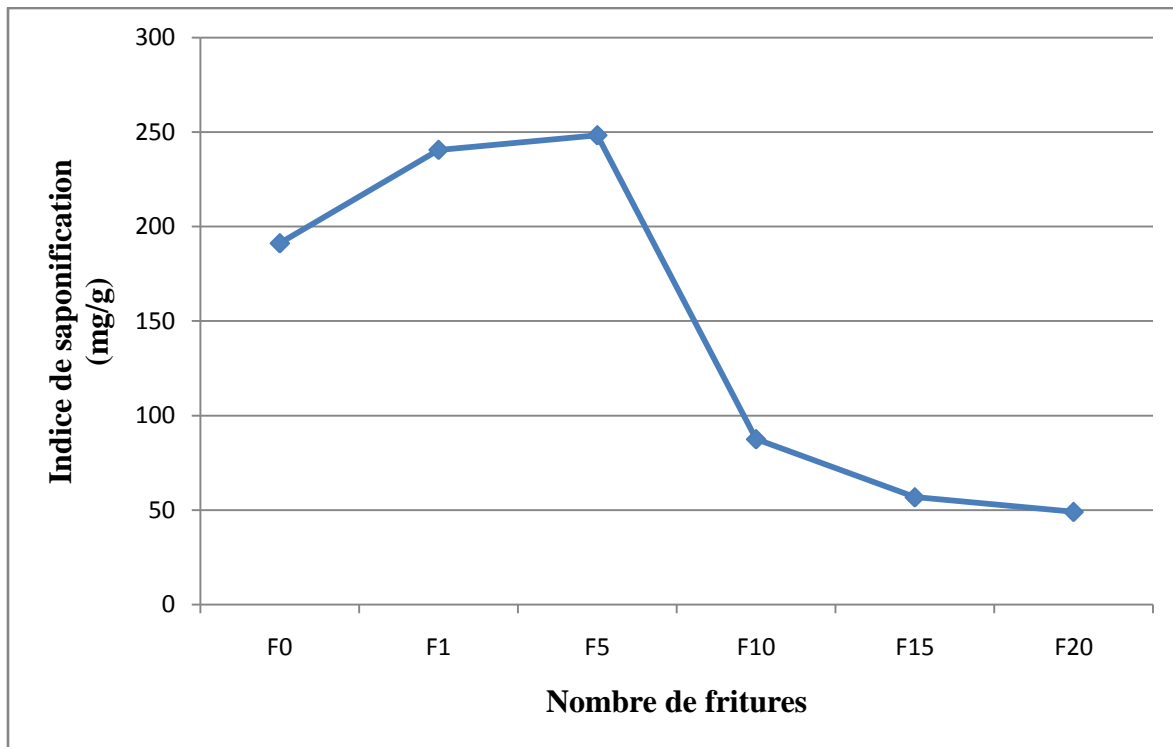


Figure 21: Evolution de l'indice de saponification en fonction du nombre de fritures.

Les résultats d'analyses de l' I_S montrent une augmentation de cet indice au cours de la première et la cinquième friture pour lesquelles on a enregistrées les valeurs de 240,53 et 248,24 mg de KOH/g d'huile respectivement. Selon MORDRET (1985), l'augmentation de l'indice de saponification serait due à la rupture des chaînes d'AG dans les conditions expérimentales telles que la lumière, la température, etc.

L'augmentation des valeurs de l'indice de saponification implique une diminution du poids moléculaire des acides gras (AG) et se traduit par la rupture des chaînes hydrocarbonées des acides gras constitutifs de l'huile suite à la formation des hydroperoxydes (composés sans goût, ni odeur) qui ne sont pas stables à la température de friture (180°C). Une fois les radicaux, principalement les alkoxyles et hydroxyles, sont formés consécutive à une rupture de la liaison O-O caractérisée par une faible énergie d'activation par apport à l'énergie d'activation de la liaison O-H, la réaction se poursuit par la rupture de la chaîne aliphatique. La scission des radicaux alkoxyles consiste en la rupture de la liaison C-C en α du carbone portant la fonction alkoyle. Elle conduit à la formation des composés carbonylés, typiquement des aldéhydes, alcanes, cétones, alcools, acides, des lactones et des radicaux lipidiques (SCHAICH, 2005).

Certains des radicaux formés via la scission vont se réarranger pour former des produits non radicalaires, et d'autres vont propager l'oxydation (la partie de l'hydroperoxyde qui reste

liée au squelette triglycéride peut subir des réactions de polymérisation (CHOE et MIN, 2006); le déroulement de cette réaction se traduit par la diminution des valeurs de l'indice de saponification des huiles de bains de friture suivants : 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} ; les valeurs obtenues sont de 87.52, 56.80 et 49.08 mg/kg respectivement ; elle implique une formation des composés de plus haut poids moléculaires (polymères) par le pontage inter moléculaires des TG oxydés.

Nos résultats se différencient de ceux obtenus par LOUNI (2016) qui a observé une diminution de cet indice le long des vingt fritures, de 193,54 jusqu'à 148,66 mg/kg bien que les essais de fritures sont réalisés exactement dans les mêmes conditions expérimentales. Donc, l'huile « Fleurial » présente un degré de polymérisation des AG plus intense que celui noté pour l'huile « Elio », qui est une huile mixte (20% tournesol et 80% soja).

Le tableau XIX, représente les résultats de l'analyse de la variance pour la variable Indice de saponification.

Tableau XIX: Résultats de l'ANOVA pour l'indice de saponification

Effet	Test	Valeur	F	Effet Dl	Erreur Dl	P
Ord. origine	Wilk	0.010187	218.6127	4	9.00000	0.000000
Nb fritures	Wilk	0.017265	3.6963	20	30.79950	0.000570

Il ressort de ce traitement que le nombre de friture agit d'une façon très hautement significative ($p=0.000570$) (qui est inférieur à 0.001) sur l'indice de saponification de l'huile de tournesol utilisée dans notre étude. Cela est vérifié par le test NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles des bains de fritures dans 3 groupes homogènes (Annexe 6).

II.2. Evolution du taux des composés polaires (TPC)

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 dont la polarité est plus élevée que celle des triglycérides non altérés, principalement des composés apolaires. Le dosage de ces composés est lié au respect de la réglementation actuelle qui limite le taux de composés polaires à 25% des huiles de friture et aliments frits. Le tableau XX donne les pourcentages des composés polaires et la qualité de l'huile correspondante.

Tableau XX: Taux de composés polaires et conseil d'utilisation de l'huile (ANONYME3,2010).

Pourcentage des composés polaires :	Interprétation
< 12% (la lumière des diodes est verte)	L'huile est, donc, propre
entre 12-15% (lumière verte clignotante)	L'huile est de bonne qualité
entre 15 et 20% (lumière verte-rouge clignotante)	L'huile peut être encore utilisée
> 20% (lumière rouge)	Le changement d'huile est conseillé
> 24% (lumière rouge clignotante)	L'huile est déclarée impropre à la consommation, changement est immédiat.

Les huiles de friture sont considérées comme dangereuses une fois que le pourcentage de composés polaires atteint 25% en poids. Pour certaines réglementations européennes, une huile de friture dépassant 25% de TPC doit être renouvelée.

rouges ou vertes sont activées en fonction des réglages voulus (pour light-emitting diode) utilisées comme luminaires d'information dans le testeur "270" pour paramétrer les valeurs limites par exemple: 24%= LED rouge. Ce sont des semi-conducteurs.

Les résultats de la teneur en composés polaires de l'huile fraîche et celles des bains de friture sont portés dans le tableau XXI et la figure 22.

Tableau XXI : Résultats des composés polaires dans six échantillons d'huile Fleurial

Nombre de fritures	Température (°C) (40-180°C)	Composés polaires (%)
0	41	6,3
1	41,5	7,5
5	42	8,5
10	46	9
F15	41	10
F20	52	11

Afin d'effectuer une mesure correcte du taux des composés polaires de l'huile fraîche et celles des bains de friture:

*on a vérifié d'abord la température de l'huile à analyser à l'aide d'un thermomètre, on a chauffé les flacons en verre des échantillons d'huile de friture dans l'eau chaude dont la température doit être d'au moins 40°C et maximum 180°C,

*on a accordé un temps à l'huile pour se stabiliser et attendre jusqu'à ce que plus aucune bulle d'air ne remonte à la surface(entre 1 et 5 minutes), puis on a plongé le capteur dans l'huile chaude en respectant les repères Min/Max, en agitant le capteur dans l'huile (temps d'adaptation d'environ 20 secondes).

*la mesure est terminée lorsque l'affichage de température ne varie plus. A la fin de chaque mesure, les capteurs doivent être nettoyés.

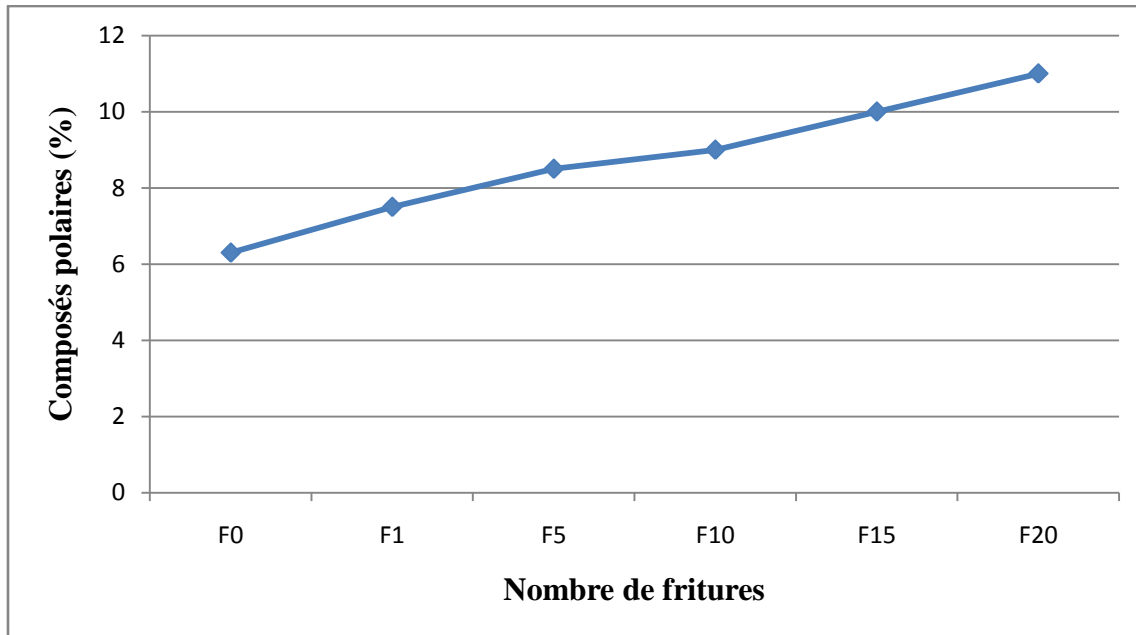


Figure 22: Evolution des composés polaires en fonction du nombre de fritures

La figure 22 montre que le taux initial de composés polaires d'huile fraîche utilisée est de 6,3%. Cette valeur est acceptable du fait qu'elle est en concordance avec la norme requise dans la littérature. En effet, FARHOOSH et TAVASSOLI-KAFRANI (2010) ont rapporté qu'une huile de bonne qualité a un taux de composés polaires (TPC) compris entre 0,4% et 6,4%.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les taux de composés polaires (TPC) varient en fonction des cycles de friture réalisée avec l'huile « Fleurial ». On remarque une augmentation graduelle des taux qui passent de 6,3% pour l'huile fraîche jusqu'à des valeurs de : 7,5% ; 8,5 ; 9 ; 10,11 respectivement pour la 1^{ère}, 5^{ème}, 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} friture.

L'effet noté serait dû aux réactions d'oxydation et principalement aux réactions de polymérisation des AG sous l'action combinée de la chaleur (température et durée de chauffage) et de l'oxygène conduisant à la formation des composés de haut poids moléculaires (polymères oxydés et monomères oxydés). Ce phénomène est favorisé dans les bains profonds et à des températures élevées aux cours des fritures répétées (KALOGIANNI et al., 2011).

En s'appuyant sur les données citées dans la littérature scientifique, les conditions de fritures fixées durant notre étude n'ont induit qu'une faible altération ; il n'ya pas plus que 11% de composés polaires après 20 fritures. La qualité de l'huile « Fleurial » est, donc, acceptable même si on prolonge la friture plus que le nombre fixé et porté dans l'emballage.

GOUDINEAU (2010) a enregistré des taux de composés polaires plus bas que ceux enregistrés dans notre étude. IL a noté un taux ne dépassent pas 0,9%, et ce après 12 fritures de pommes de terre menée avec deux autres marques d'huiles fabriquées à Cévital, en l'occurrence l'huile « Fridor » et l'huile «Fleurial plus» (100% Tournesol avec ajouts de vitamine A et D3) fraîchement raffinées.

De plus, GOUDINEAU (2010) a enregistré un taux de composés polaire ne dépassant pas 5% après 27 fritures de poisson (le limon) avec la même huile « Fridor ».

Le projet Fridor 04L(la vérification des propriétés de l'huile Fridor qui était en phase de pré-production) permet de viser les secteurs professionnels de la restauration, qui n'avaient pas à leur disposition d'huile de friture digne de la valeur du groupe Cevital. Fridor est un mélange de plusieurs huiles végétales: Tournesol, Soja et l'oléine doublement fractionnée (ODF) qui est une huile résultant d'un traitement physique de l'huile de palme. Les huiles de friture à la disposition des professionnelles français portent la mention "réutilisable 40 fois"(GOUDINEAU, 2010).Il est important de souligner qu'on a suivi presque le même protocole indiqué dans la partie Matériels et méthodes. La différence existante entre ces résultats et les notre peut être expliqué par la différence de la composition des huiles, sachant que « Fleurial » est pure (100% tournesol), tandis que « Fridor » et « Fleurial plus » sont des huiles mixtes.

LOUNI (2016) a, également, noté une valeur faible après 20 fritures menées avec une autre huile fabriquée à Cévital, l'huile « Elio » en l'occurrence ; le taux enregistré n'est que de 11%. Il semble que les conditions fixées durant les essais de fritures menés au laboratoire ont permis la préservation de ces huiles contre les risques d'altération. Ces conditions sont de loin meilleures que celles en vigueur dans les fast foods où de grandes quantités de frites sont préparées.

III. Résultats et évolution des indices de composition

III.1. Evolution des phénols totaux

Les composants phénoliques sont des éléments qui peuvent jouer un rôle important en tant qu'antioxydants et avoir une influence sur la flaveur de l'huile (ÇAVUSOGLU et OKTAR, 1994). En effet des teneurs élevées en composés phénoliques ont été corrélées avec l'amertume de l'huile d'olive (TOVAR et al., 2001).

Les résultats sont exprimés en mg d'acide gallique par litre d'huile par référence à une courbe étalon obtenue à partir de concentrations croissantes d'acide gallique (figure 23).

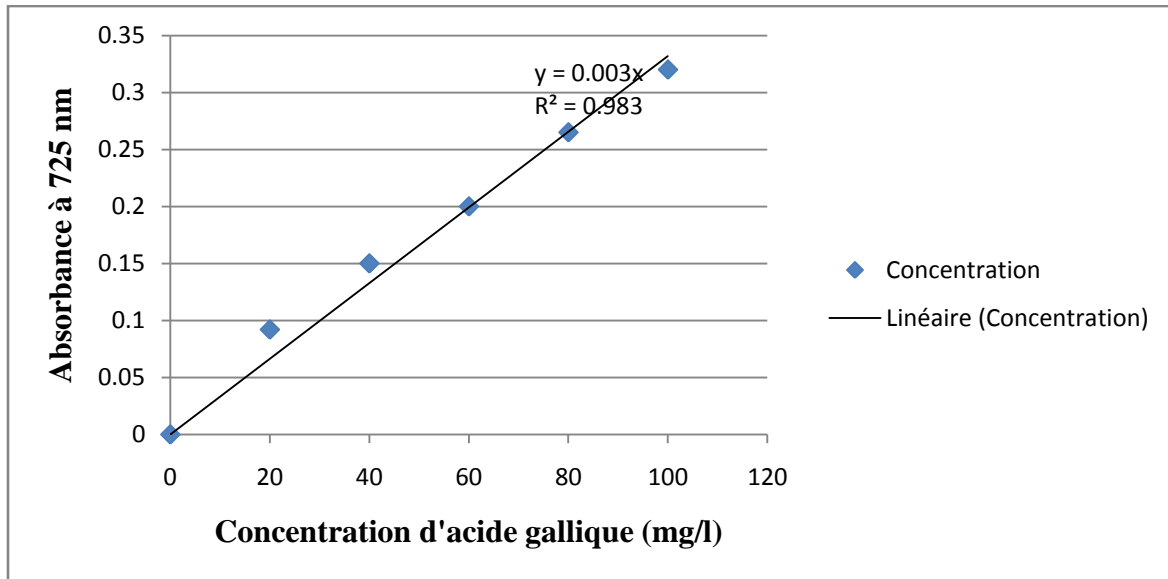


Figure 23: Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques

Les résultats du dosage colorimétrique des composés phénoliques totaux, exprimés en milligramme d'équivalent d'acide gallique (EAG) /litre d'huile, sont illustrés par la figure 24

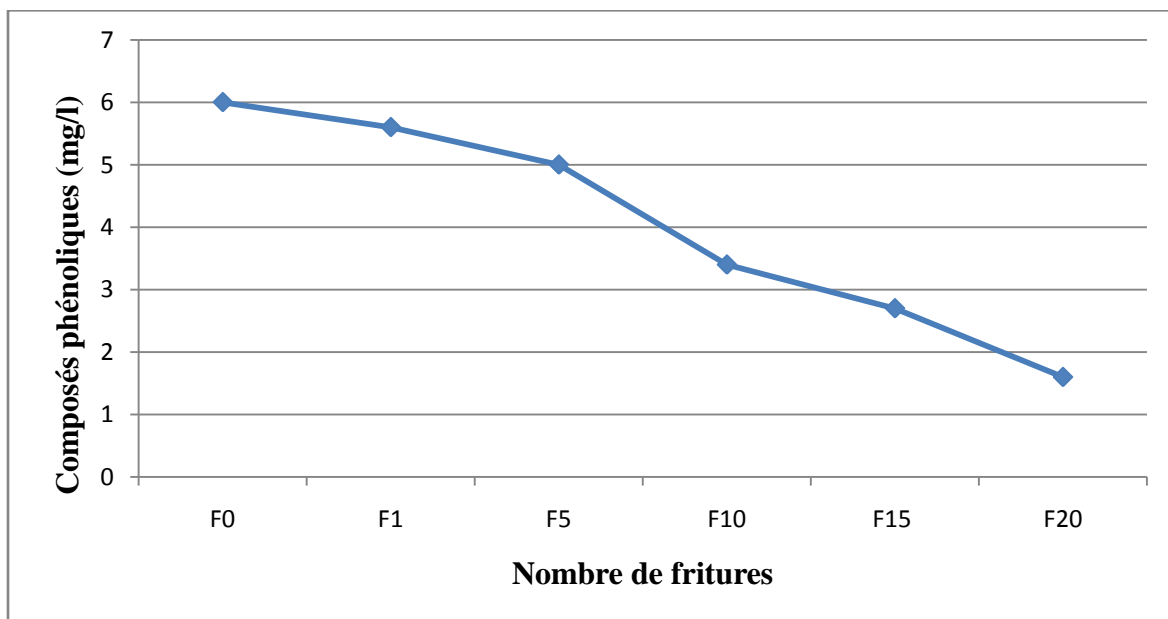


Figure 24: Evolution des composés phénoliques en fonction du nombre de fritures

L'huile raffinée fraîche « Fleurial » utilisée dans notre étude expérimentale est caractérisée par une faible teneur en composés phénoliques ; la valeur notée est de 6 mg/litre. Les teneurs en composés phénoliques diminuent au fur et à mesure que le nombre de fritures augmente (5,6 mg/l pour la 1^{ère} friture, 5 mg/l pour la 5^{ème} friture, 3,4mg/l pour la 10^{ème} friture, 2,75 mg/l pour la 15^{ème} friture et 1.6 mg/l pour la vingtième friture). Nos résultats sont supérieurs à ceux de LOUNI (2016) ayant travaillé sur l'huile Elio; Elle a noté des valeurs de

0,062. 0,044. 0,017. 0,01.0,008. 0,006 en mg/l sur le bain d'huile fraîche et le 1^{ère}, 5^{ème}, 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} bain de friture. Cette diminution est due au chauffage électrique à des températures élevées. CHIMI et al. (1991) indiquent que les composés phénoliques se dégradent avec le temps comme conséquence à leur activité anti-oxydante et que leur vitesse de dégradation a été positivement corrélée à leur efficacité anti-oxydante. L'hydroxytyrosol (possédant trois fonctions OH), possédant le meilleur pouvoir antioxydant après l'acide gallique, se dégrade le plus rapidement (NISSIOTIS et TASIOULA-MARGARI, 2002).

Le pouvoir antioxydant de ces polyphénols n'est pas forcément corrélé à leur teneur élevée, par contre, il est lié à leur nature chimique notamment l'hydroxytyrosol qui a un meilleur pouvoir antioxydant (CHIMI, 2001). Les polyphénols doivent leur activité à, comme leur nom l'indique, un très grand nombre de résidus hydroxyyles, qui sont autant de réserves (munitions) pour lutter contre les radicaux libres et stopper la réaction en chaîne.

Les graines oléagineuses de tournesol constituent des sources riches en composés phénoliques. Cependant, en raison des méthodes d'extraction des huiles utilisées et des conditions rencontrées au cours du raffinage (températures élevées, agents acides et alcalins et équipements métalliques), une grande quantité de ces composés est éliminée, d'après la littérature, aucun composé phénolique n'est retrouvé dans les huiles brutes de tournesol et de soja (ROMAN, 2012). Cette faible teneur en composés phénoliques évite un goût piquant, l'astringence et l'amertume des huiles.

En général la cuisson ou l'exposition à des fortes températures provoque une diminution de la teneur en polyphénols totaux (ZHANG et HAMAUZU, 2004). Les antioxydants phénoliques cèdent des atomes d'hydrogène aux radicaux libres, et arrêtent ainsi la propagation de la chaîne lors de l'oxydation lipidique (RANALLI et al., 2003). D'où l'appellation « d'éboueurs » de radicaux libres.

Le tableau XXII, représente les résultats de l'analyse de la variance pour la variable, composés phénoliques

Tableau XXII: Analyse de la variance des composés phénoliques

Effet	SC	Degr. de liberté	MC	F	P
Ord. origine	296.4613	1	296.4613	289.0284	0.000000
Nb fritures	45.6663	5	9.1333	8.9043	0.000994
Erreur	12.3086	12	1.0257		

L'étude statistique donne une probabilité égale à 0,000994 et qui est inférieure à 0.001, donc on a des différences hautement significatives entre les niveaux de facteur. Cela montre que le facteur étudié (nombre de friture) influe sur la composition de l'huile.

Le test de NEWMAN-KEULS (Annexe7), montre 3 groupes homogènes ; le groupe 1 qui est constitué des bains de fritures F10, F15 et F20 ; le groupe 2 est constitué des bains de fritures F1, F5 et F10 ; le troisième groupe 3 est constitué de l'huile fraîche, 1^{er} bain de friture et le 5^{ème} bain de friture, cela signifie que les différences n'existent pas entre ces niveaux de facteur.

III.2. Evolution des pigments

Les pigments ont un rôle important au regard des caractéristiques technologiques et de la stabilité de l'huile ; ils agissent comme antioxydants à l'obscurité et pro-oxydants en présence de lumière (BACCOURI et al., 2008).

III.2.1. Evolution de la teneur en chlorophylles

Exposées à la lumière, les chlorophylles acquièrent une activité pro-oxydante contribuant ainsi à la dégradation des propriétés organoleptiques de l'huile (KRISTAKIS, 1985). Cela, est la conséquence d'une production d'oxygène singulet par transfert d'énergie lumineuse à l'oxygène triplet qui peut directement agir sur les acides gras insaturés de l'huile générant ainsi des hydroperoxydes qui sont à l'origine du rancissement de l'huile (BEN TAKAYA et HASSOUNA, 2007).

Norme d'entreprise Cevital de la teneur en chlorophylle (ppm) à différents stades du raffinage enzymatique des huiles brutes et des huiles traitées (Séchées, décolorées et désodorisées) de Soja et de Tournesol, est présenté dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII: Teneurs des huiles de tournesol et soja en chlorophylle (ppm) (BAOUCHE et BENMEDDOUR, 2009)

Huile	Norme " Cevital "	
	Tournesol	Soja
Huile brute	1 max	10 max
Huile séchée	0,6	Sans norme
Huile décolorée	<0,02	<0,02
Huile désodorisée	00	00

A partir du tableau XXIII, on peut déduire que:

*l'huile brute subit une légère élimination de la chlorophylle lors du séchage à une température élevée.

*Une élimination importante de la chlorophylle s'observe au niveau de la décoloration, cela est dû à leur adsorption par la terre décolorante.

*La diminution de la couleur et l'élimination totale de la chlorophylle sont dues à la décomposition des pigments oxydatifs sous l'effet de la température ce qui donne des substances volatiles qui sont aspirées par le vide de la colonne de désodorisation.

*Il est à noter aussi que la teneur en chlorophylle de l'huile brute de tournesol est différente de celle de l'huile brute de soja, vu que cette dernière est plus riche en pigments.

Donc la détermination des chlorophylles sert à confirmer l'élimination totale de chlorophylle lors du raffinage.

La détermination du taux de chlorophylle, obtenu à différents cycles de fritures de l'huile de tournesol « Fleurial », a donné les résultats présentés dans la figure 25.

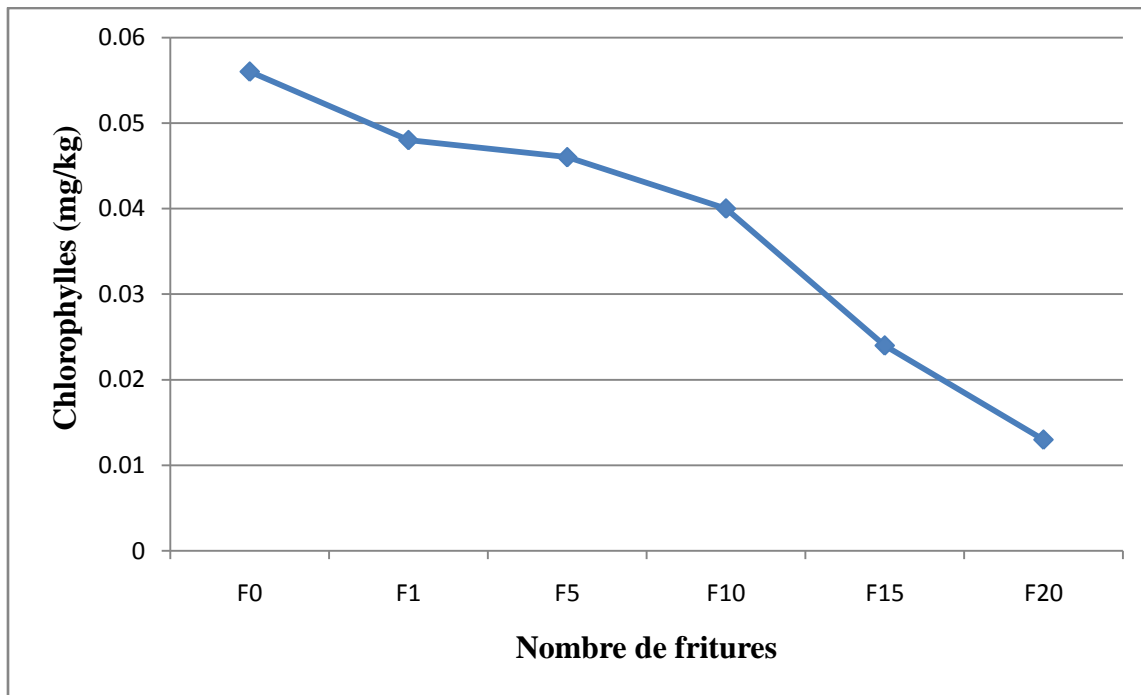


Figure 25: Evolution des chlorophylles dans l'huile de tournesol « Fleural » en fonction du nombre de fritures

La détermination de la teneur en chlorophylles de l'huile fraîche étudiée est de 0,056 mg/kg. Cette valeur est proche à la norme de l'entreprise « Cevital » qui est de 00 ppm. La présence de ces molécules, même sous forme de traces peut être due aux erreurs de manipulation ou au choix de la méthode d'analyse. Ces faibles teneurs en chlorophylles justifient leur extrême sensibilité à la chaleur. Ces molécules mineures sont éliminées presque totalement lors du raffinage.

Les chlorophylles sont des substances non désirables dans les huiles végétales en raison de leur effet négatif sur la stabilité (RYAN et al, 1998 ; TANOUTI et al., 2010). En effet, ces pigments ont un potentiel photo-sensibilisateur qui peut être, par conséquent, à l'origine de l'oxydation des huiles exposées à la lumière (RAHMANI, 1989) et qui peut agir comme antioxydant à l'obscurité (BEN TEKAYA et HASSOUNA, 2007).

Par ailleurs, la teneur en chlorophylles diminue significativement lors des essais de fritures ; les valeurs enregistrées de la 1^{ère} à la 20^{ème} friture sont respectivement de 0.048, 0.046, 0.040, 0.024 et 0.013 mg/kg. Cette diminution serait la conséquence des températures élevées au cours des fritures répétées.

Cependant, LOUNI (2016) a enregistré des valeurs plus élevées que les notre lors des fritures réalisées avec l'huile « Elio » ; les teneurs obtenues sont de: 0.57, 0.474, 0.375, 0.293,

0.244 et 0.065 mg/kg respectivement pour l'huile fraîche, la 1^{ère}, 5^{ème}, 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} friture. Ces écarts enregistrés entre ces deux huiles pourraient être liés à leurs compositions différentes ; l'huile « fleurial » est à 100% tournesol, tandis que l'huile « Elio » est composée de 80% soja et 20% tournesol.

Ainsi, la « richesse » de l'huile « Elio » en chlorophylles par rapport à l'huile « Fleurial » pourrait être due à la présence d'une forte proportion d'huile de soja dans la première huile, confirmant ainsi les résultats portés dans le tableau XXIII de la page 72 .

Les teneurs en chlorophylles d'huile d'oléastre et d'olive oscillent respectivement entre 1,9 - 6,37 mg/kg et 1,9 - 6,9 mg/kg (BACCOURI et al., 2008 ; ALLALOUT et al., 2009). Ces taux sont supérieurs à nos résultats obtenus sur l'huile de Tournesol, car l'huile brute de tournesol « Cevital » a été subit le procédé de raffinage (enzymatique ou la neutralisation à froid) afin de satisfaire les besoins du consommateur qui désire avoir une huile claire.

Le tableau XXIV, représente les résultats de l'analyse de la variance pour la variable les chlorophylles.

Tableau XXIV: Analyse de la variance des chlorophylles

Effet	SC	Degr. de Liberté	MC	F	P
Ord. origine	0.025765	1	0.025765	118.5483	0.000000
Nb de fritures	0.003939	5	0.000788	3.6244	0.031389
Erreur	0.002608	12	0.000217		

L'analyse de la variance des résultats de la chlorophylle souligne une différence significative ($p=0.031389$) en fonction de nombre de fritures. Le test de *NEWMAN KEULS* au seuil de signification de 5% fait apparaître deux groupes homogènes 1 et 2 (annexe 8).

III.2.2. Evolution du taux de caroténoïdes

Les caroténoïdes majeurs sont la lutéine et le β -carotène (BOSKOU, 2009). Le plus important et le plus connu des caroténoïdes est le β -carotène ; c'est une molécule liposoluble connue pour son activité anti-oxydante et son rôle de provitamine A. Ce sont des molécules liposolubles, synthétisées par les végétaux ; leur structure peut être acyclique, monocyclique, ou bicyclique (SUN et al, 2011).

En étant une molécule sensible à la température et étant connue pour commencer à se dégrader avant 40°C, l'évolution de la teneur en caroténoïdes au cours des différents cycles de friture d'huile de tournesol « Fleurial » a donné les résultats illustrés par la *figure 26*.

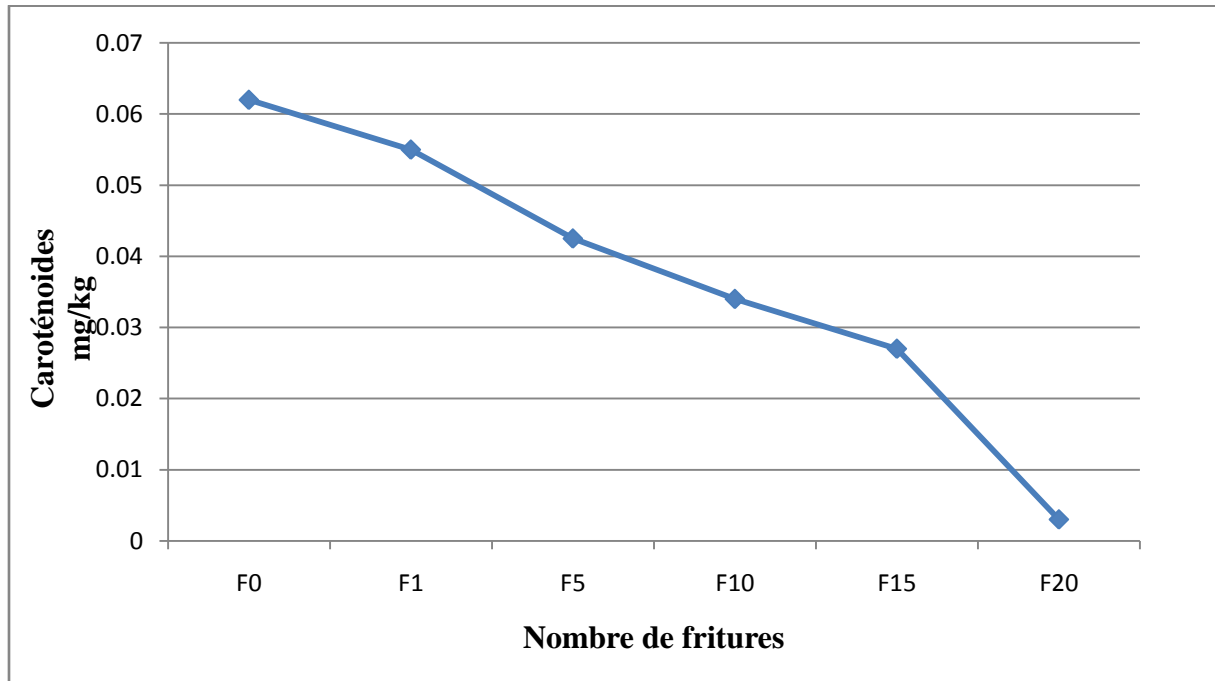


Figure 26: Evolution des caroténoïdes dans l'huile « Fleurial » en fonction du nombre de fritures

On a dosé 0.062 mg/kg de caroténoïdes dans l'huile fraîche « Fleurial » analysée dans notre étude. Cette teneur, est plus faible que celle obtenue par LOUNI (2016) sur l'huile « Elio ».

La teneur en caroténoïdes diminue en fonction de la durée du chauffage, c'est-à-dire avec la multiplication du nombre de fritures dont on a noté des valeurs de 0.055, 0.0425, 0.034, 0.027 et 0.003 en mg/kg respectivement pour la 1^{ère}, 5^{ème}, 10^{ème}, 15^{ème} et la 20^{ème} friture. Ces résultats sont logiques car les caroténoïdes sont des molécules très auto-oxydables.

LOUNI (2016) qui a dosé une forte proportion en ces molécules dans l'huile « elio » fraîche a relevé des valeurs plus élevées dans les différents bains de fritures ; les valeurs enregistrées sont de 0.245, 0.22, 0.17, 0.096, 0.09 et 0.045 mg/kg d'huile des bains de la 1^{ère}, 5^{ème}, 10^{ème}, 15^{ème} et 20^{ème} friture.

Cette différence dans la teneur en caroténoïdes entre ces deux huiles pourrait être justifiée par l'intensité de leur couleur respectives ; on constate, en effet, que la couleur de

l'huile de « elio » contenant 80% de soja est un peu plus foncée que la couleur de l'huile « fleurial » 100% tournesol.

La dégradation de la chlorophylle est plus importante de celle des caroténoïdes (CRIADO et al, 2005).

Par ailleurs, les teneurs de l'huile d'oléastre en caroténoïdes oscillent entre 1 et 4,2 mg/kg ; ces taux sont remarquablement influencés par la variété, le stade de maturité des fruits, les conditions environnementales, les conditions d'extraction et notamment de stockage (BACCOURI et al., 2008).

La teneur de l'huile d'olive en caroténoïdes obtenue par SOUFI et KHIRI (2005) qui est de 5,28 et 3,24(ppm) pour les deux variétés *Limli* et *Ferkani* respectivement, est incomparable à celle de l'huile de tournesol, car cette dernière a subi en plus de l'extraction, le raffinage. Ainsi, l'huile de tournesol est exposée à la réaction d'oxydation compte tenu de sa pauvreté en antioxydants naturels, contrairement à l'huile d'olive (CHAN et al., 1982).

Le tableau XXVI, représente les résultats de l'analyse de la variance pour la variable les caroténoïdes.

Tableau XXVI: Analyse de la variance des caroténoïdes

Effet	SC	Degr. de Liberté	MC	F	P
Ord. origine	0.025238	1	0.025238	25.07734	0.000305
Nb fritures	0.006736	5	0.001347	1.33860	0.313039
Erreur	0.012077	12	0.001006		

Ce traitement statistique n'a pas montré d'effet significatif ($P=0,313039$) sur les caroténoïdes, comparativement aux résultats statistiques obtenus par LOUNI (2016), qui a montré que le nombre de friture agit d'une façon hautement significative ($p=0$) sur ce paramètre. Cette différence pourrait être dû aux grandes différences des écarts résiduelles de nos résultats obtenus.

Conclusion

Conclusion

Ce travail a pour but de déterminer le dosage quantitatif d'une partie de la fraction insaponifiable. L'insuffisance de moyens initiaux disponibles d'une part et la diversité des constituants de la matière d'autre part. Ainsi que l'examen de l'impact du chauffage répété des fritures à des températures élevées sur la qualité nutritionnelle de l'huile "Fleurial" traduit la complexité de cette étude.

Les échantillons d'huiles prélevés, à partir des bains de fritures, ont fait l'objet de diverses analyses physico-chimiques en vue de trouver une explication chimique aux phénomènes observés (modification organoleptiques et physiques), et de caractériser l'influence du traitement thermique sur la composition de l'huile végétale "Fleurial", qui se traduisent par :

Un assombrissement de la couleur de l'huile, qui traduit la formation de substances macromoléculaires dites mélanoides, provenance des réactions de Maillard ainsi qu'une altération de la flaveur qui se répercute sur l'aliment frit.

Le taux de composés polaires qui ne dépasse pas 11 % après vingt fritures ainsi qu'une évolution très significative de l'indice de saponification qui évolue de 191.14 à 248.24 mg/g avant de diminuer à 49.08 mg/g.

Une diminution progressive de la teneur globale des composés phénoliques, chlorophylles et caroténoïdes de l'huile Fleurial.

Les résultats de notre travail sur la thermo-oxydation de l'huile Fleurial suivant le nombre de friture nous permettent de faire les observations et les constatations suivantes:

*l'inscription réutilisable pour l'huile Fleurial peut atteindre 10 fois et même plus si on respecte les bonnes pratiques de friture.

*Le perfectionnement des procédés classiques d'extraction et de raffinage permettraient de produire des huiles végétales plus riches en Tocophérols et composés phénoliques donc un meilleur rendement.

Les phénomènes mises en évidence: La réaction de Maillard, l'oxydation de l'huile (augmentation des groupes C=O et C-O), les réactions de scission et d'arrachement d'hydrogène aux températures élevées, la polymérisation et la majeure réaction produite durant les fritures profondes due à la grande quantité d'eau libérée par l'aliment frit (pomme de terre) mais également aux hautes températures appliquées (180°C) c'est l'hydrolyse.

Il serait intéressant de poursuivre ces recherches avec des techniques d'analyses plus avancées et plus précises pour déterminer le dosage exacte des polymères.

Il y a lieu aussi de compléter ce travail en réalisant d'autres études de fritures avec d'autre aliments:

*Il serait intéressant d'évaluer la stabilité de ces huiles à la photo-oxydation.

*La détermination de la teneur en métaux lourds par spectrophotométrie de masse à absorption atomique;

*La détermination de la teneur en α -tocophérol par HPLC;

*L'analyse des composés volatils des frites et des chips par une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- **ABOUTAYEB R.(2011).** "RAFFINAGE DE L'HUILE BRUTE "in Sciences et Techniques des Aliments, Janvier,(14),p 4.
- **ALAIS C., LINDEN G. et MICLO L. (2003).** Biochimie alimentaire. 5^{ème} Edition de l'abrégé. Edition : Dunod, Paris. pp : 56-60.
- **ALLALOUT A., KRICHENE D., METHENNIK., TAAMALLI A., OUESLATI I., DAOUD D. and ZARROUK M. (2009).** Characterization of virgin olive oil from Super Intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. Scientia Horticulturae, 120: 77-83.
- **ANDERSEN J.T. and KLOVERPRIS J. (2004).** Environmental assessment of enzymatic biotechnology. Department of Manufacture Engineering and Management, Technical University of Danmark, August.
- **ANONYME1. (2007).** Fabrication des huiles et graisses alimentaires. In : www.unilever.com (Juin 2016).
- **ANONYME2. (2009).** Règle d'or de la friture. Unilever Suisse, American Soybean association. In: www.unilever.com
- **ANONYME3. (2010).** Ministère du commerce. Guide pratique d'utilisation de la valise de contrôle de la qualité Partie II. Algérie.
- **ATHEMENA S. (2009).** Etude quantitative des flavonoïdes des graines de Cominum Cyminum et les feuilles de rosmarinus officinalis et l'évaluation de l'activité biologique. Thèse de l'université EL-Hadj Lakhdar batna.
- **BACCOURI B., ZARROUK W., BACCOURI O., GUERFEL M., NOUAIRI I., KRICHENE D., DAOUD D. and ZARROUK M. (2008).** Composition, quality and oxidative stability of virgin olive oils from some selected wild olives (*Olea europaea* L. subsp. *Oleaster*).GRASAS Y ACEITES, 59 (4): 346-351.
- **BALASUNDRAM N., SUNDRAM K. and SAMMAN S.(2006).** Phenolic compounds in plants and agri-industrial by- products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food Chemistry. 99 (1), p. 191-203.
- **BARUS C. (2008).** Etudes électrochimique de molécules antioxydantes et de leurs associations en milieu homogène et biphasique, application aux produits dermocosmétique. Thèse université de Toulouse.

- **BEN TAKAYA I. and HASSOUNA M. (2007).** Effets des chlorophylles, du bêta-carotène, de l'alphatocophérol, du tyrosol et de leurs interactions sur la stabilité oxydative. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 14(1): 60-67.
- **BENSASSON R.V., LAND E.J. and TRUSCOTT T.G. (1993).** Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine. Contributions from Flash Photolysis and Pulse Radiolysis. Oxford University Press p. 442.
- **BERSET C. (2006).** Antioxydants phénoliques. Structure, propriétés, sources végétales. In *Les polyphénols en agroalimentaire*. Ed T. a. Doc. Lavoisier pp. 265-294.
- **BILTHOVEN. (2006).** Etablissement des critères relative aux cargaisons précédentes acceptables pour les graisses et les huiles, pp: 45.
biologique des flavonoïdes de *Nitraria Reusa* et synthèse de divers acyles de ces molécules par voie enzymatique, pp: 19.
- **BLUMENTHAL MM. (1977).** The science and Technology of frying Food. *Food Thecnology International*: 69-70.
- **BOATELLA B., RIERA J., CODONY R., RAFECAS M. and GUARDIOLA F. (2000).** Recycled cooking oils: assessment of risks for public health. head of STOA Team (Ed). 71p.
- **BOIZOT N. et CHARPENTIER J.P. (2006).** Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier : Méthodes et outils pour l'observation et l'évaluation des milieux forestiers, prairiaux et aquatiques. *Cahier des techniques de INRA. Ardo*, pp: 79-82.
- **BOSKOU D.(2006).** Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science Technology*. 17 (9), p. 505-512.
- **BOSKOU D.(2009).** Phenolic Compounds in Olives and Olive Oil in Olive oil: minor constituents and Health. Ed. CRC press. pp 11-44.
- **BREVEDAN A., CARLI A. and CRAPISTE G.H. (2000).** Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming, éd: *Grasas*, Vol 51, pp: 417-423.
carnivores domestiques. Thèse université de Toulouse, pp: 22.
- **CAUSERT J. (1982).** Chauffage des corps gras et risque de toxicité. *Cah. Nut. Diet*, N°1, Vol17, pp : 19-33.
- **ÇAVUSOGLU., ABDULGANI.,OKTAR. et AYSUN.(1994).** Les effets des facteurs agronomiques et des conditions de stockage avant la mouture sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivae*, N° 52, p.18-24.

- **CHAN H. W. S., MATTHEW J. A. and COXON D. T. A. (1980).** hydroperoxy-epidioxide from the autoxidation of a hydroperoxide of methyl linolenate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* (5), p. 235-236.
- **CHAN H.S., COXON D.T., PEERS K.E. and PRICE K.R. (1982).** Oxidative reactions of unsaturated lipids. *Food Chemistry*, 9,pp. 28-34.
- **CHANG S.S. and PETERSON R.J.HO CT. (1978).** Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. *J Am Oil Chem Soc*, 55: 718-727.
- **CHARBONNIER A. (1996).** Huile d'olive : Aliments- santé- cœur- vaisseaux- os- digestion. Edition : Frison Roche, Paris. pp : 28.
chauffée. Thèse de l'université Laval Québec, pp: 22 - 25
- **CHEFTEL J. et CHEFTEL H. (1977).** Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Edition: Tech et Doc. Lavoisier. Paris. .
- **CHIMI H., CILLARD J., GILLARD P. and RAHMANI M. (1991).** Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 74, pp.1259-1264.
- **CHIMI H.(2001).** Qualité des huiles d'olive au Maroc. *Transfert de Technologie en Agriculture . MADREF/ DERD, No79 ,p.1-4.*
- **ÇINAR INCI. (2004).** Carotenoid pigment loss of freeze-dried plant samples under different storage conditions. *Lebensmittel-Wissenschaft and-Technology*, 37: 363-367.
- **COHEN M. (2002).** Stress oxydant, glycathion protéique, vieillissement et maladies liées à l'âge. *La phytothérapie européenne.* 6, pp:18-26.
- **COMISSION CODEX ALIMENTARIUS. (1999).**PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES COMITE DU CODEX SUR LES GRAISSES ET LES HUILES Seizième session, Londres (Royaume-Uni), n°8,p.7-8.
- **COTTONE E. (2006).** Use of natural antioxydant in Dairy and meat product. *Review of sensory and instrumental analysis*, pp: 4 - 6.
- **CRIADO M.N., ROMERO P.A., CASANOVAS M. and MOTILVA M.J. (2008).** Pigment profile and color of monovarietal virgin olive oils from Arbequina cultivar obtained during two consecutive crop seasons. *Food Chemistry*, 110: 873–880.
- **CRIADO M.N., MOTILVA M.J. , GONI M. and ROMERO M.P.(2005).** Comparative 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 Farga cultivars. *Food Chemistry " article in press "*,p.1-8.

- **DAGERSKOG M. (1977).** Time-Temperature relations in industrial cooking and frying. In: Høyen T, Kvale O, Physical, Chemical and Biological changes in Food caused by Food Processing. Applied science Publisher limited, Londre, 77-100.
- **DANGLES O. and DUFOUR C. (2008).** Flavonoid-protein binding processes and their potential impact on human health. In Recent Advances in Polyphenol Research. Wiley-Blackwell p. 416.
- **DAYTON. and CHRIS. (2004).** Bunge rentabilise la démulcination enzymatique. Raffinage physique enzymatique. Biotimes. P4 et 5.
- **DE KOCK J., DE GREYT W., GIBON V. and KELLENS M.(2005).** Développements récents en matières de raffinage et de modifications : élimination des contaminants dans les huiles alimentaires et réduction du taux d'acides gras trans. Desmet Ballestra, de smet technologies & services,12 : 378-384
- **DELAGOUTTE C. (2007).** Huiles de friture et dangers, La Cuisine Collective, numéro 205. In : rapport de recherche étude d'absorption d'huile sur les frites. Centre d'expertise et de recherche en hôtellerie et restauration. In : www.ithq.qc.ca/cer
- **DENIS J.(1998).** Manuel des corps gras. In : Raffinage des corps gras. Tome 2^{ème} éd. Paris : éd Lavoisier. 88p.
- **DENIS J.(1992).** Raffinage des corps gras. In : Manuel des corps gras.Tome2.Paris : Tec et Doc. Lavoisier. 806p.ISBN :2-85206-662-9.
- **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.
- **DIX T. A. and MARNETT L. J. (1981).** Free radical epoxidation of 7,8-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo-alpha-pyrene by hematin and polyunsaturated fatty acid hydroperoxides. Journal of the American Chemical Society. 103 (22), p. 6744-6746.
- **DUFOUR C. and LOONIS M. (2007).** Flavonoids and their oxidation products protect efficiently albumin-bound linoleic acid in a model of plasma oxidation. Biochimica et Biophysica Acta. 1770 (6), p. 958-965.
- **EVANS C., SCAIANO J. C. and INGOLD K. U. (1992).** Absolute kinetics of hydrogen abstraction from .alpha.- tocopherol by several reactive species including an alkyl radical. Journal of the American Chemical Society. 114 (12), p. 4589-4593.

- **EYMARD S. (2003).** Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (*Trachurus trachurus*) : choix des procédés. Thèse de l'université de Nantes, pp: 126.
- **FARHOOSH R. and 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.
- **FARKAS B.E., SINGH R.P. and RUMSEY T.R. (1996).** Modeling heat and mass transfer in immersion frying.model development. *Journal Food Engineering*, vol.29, pp:14-18.
- **FAVIER A. (2003).** Le stress oxydant. *L'actualité chimique*, p. 108-115.
- **FONTAINE E., BARNOUD D., SCHWEBEL C. et LEVERVE X. (2002).**Place des antioxydants dans la nutrition du patient septique. *Réanimation*, Vol. 11, p. 411-420.
- **FRANÇOIS R.(1974).** Les industries des corps gras. Ed Lavoisier. Paris. PP : 32-138.
- **FRENOT. M. et VIERLING. E. (2001).** Biochimie des aliments : diététique du sujet bien portant, 2emeédition :Doin éditeur, pp79-94.
- **FUJITANI T. and ANDO H. (1977).** Oxidative dimérisation of tocophérols during the course of thermal oxidation of saturated and unsaturated triglycérides. I. *J Jpn oil chem soc*, 26, 337-342.
- **GAMBLE MH. and RICE P. (1988).** The effect of slice thickness on potato crisp yield and composition. *J Food Eng* ; 8 : 31-46.
- **GARCIA A., BRENES M., GARCIA P., ROMERO C. and GARRIDO A.(2003).** Phenolic content of commercial olive oils. *European Food Research and Technology*. 216 (6), p. 520-525.
- **GERTZ C. (2008).** Optimum deep frying, from the Food Industries Association of Austria, F.I.A.A. from June .125-135.
- **GERTZ C. and KOCHAAR P. (2001).** A new method to determine oxidative stability of vegetable fat and oil at simulated frying temperature. *OCL*. vol 8, n.1, pp.82-91.
- **GILBERT D. L. and COLTON C. A. (1999).** Chemistry of reactive oxygen species. Dans Gilbert D. L& Colton C. A. (Eds) *Reactive oxygen species in biological systems: an interdisciplinary approach*. Springer Dordrecht. ND. pp 33-73.
- **GIUFFRIDA D., SALVO F., SALVO A., PERA L.L. and DUGO G. (2006).** Pigments composition in gras alimentaires. Lavoisier, Ed. Technique et Documents, pp.81-101.
- **GORDON M. H.(1990).** The mechanism of antioxidant action in vitro. In *Food Antioxidants*. Ed B. J. F. Hudson. London: Elsevier Applied Science pp. 1-8.

- **GOTOR A. A. (2008).** Etude des variations des teneurs et de la variabilité des compositions en tocophérols et en phytostérols dans les Akènes et l'huile de tournesol (*Helianthus annuus L.*). Thèse de doctorat, université de Toulouse, France.
- **GOUDINEAU J.M.(2010).** Analyse et formulation d'une huile de friture. Rapport de stage sur le site de la raffinerie d'huile Cevital à Béjaia, Algérie. Etudiant à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.
- **GRAILLE J. (2003).** Les corps gras alimentaires : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnelles. In : Les lipides et corps gras alimentaires. Paris : Lavoisier. 2p (Collection sciences & techniques agroalimentaires). ISBN 2-7430-0594-7.
- **GRANDGIRARD A. (1992).** Transformation des lipides au cours des traitements thermiques : Effet nutritionnels et toxicologiques. INRA. pp : 49-64.
- **GUILLAUMIN R. (1983).** Animal fats in the food industry. V. Desirable characteristics for frying. Revue Française des Corps Gras; 30 : 347-54.
- **GUILLEN M.D. and URIARTE P.S. (2012).** Simultaneous control of the evolution of the percentage in weight of polar compounds, iodine value, and acyl groups proportions and aldehydes concentrations. Food Control, vol.24, pp:50 – 56.
- **GUTIERREZ G.R. and DOBARGANES M.C. (1988).** Analytical procedure for the evaluation of used frying fats. RFCG, pp: 141-154. In: www.consumer.servicech-unilver.com.
- **GUTTERRIDGE J. M. C. and HALLIWELL B. (EDS). (1994).** Metals and oxygen: respiration, oxidation, and oxygen toxicity. Dans Antioxydants in nutrition, health, and disease. Oxford University Press, USA. pp 24-39.
- **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 d'Etat en Agronomie. Technologie Alimentaire. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie.
- **HADI M.(2004).** La quercétine et ses dérivés : molécules à caractère pro- oxydant ou capteur de radicaux libres : études et applications thérapeutiques .Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en science de l'université Louis Pasteur Domaine : Pharmacochimie.155p.
- **HADJ SALEM J. (2009).** Extraction, identification, caractérisation des activités biologique des flavonoïdes de *Nitraria Reusa* et synthèse de divers acyles de ces molécules par voie enzymatique, pp: 19.

- **HALLI WELL B. (1999).** How to characterize a biological antioxidant free radical, pp: 1 - 32.
- **HELLAL Z. (2011).** Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certains huile essentielles extraits des citrus application sur la sardine (Sardine pilchardus). Thèse de magister de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- **HELME J P. (1984).** Influence des techniques sur la qualité des produits alimentaires dans les industries des corps gras : 33p, 35p, 40p, 42p, 125p.
- **HIMED S. et MEZIANI K.(2015).** Effet du mode de friture sans couvercle sur la stabilité de l'huile "Fleurial". Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou., Algérie.
- **JEANTET R., BRULE G., CROGUENNEC T. et SCHUCK P. (2006).** Science des aliments : Biochimie – Microbiologie – procédé – produit. Tome 1. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris.pp : 95-120.
- **JUDDE A.(2004).** Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : Mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants, pour quelles applications, OCL, N° 6, Vol 11, pp :414-418.
- **KAHOULI I. (2010).** The effets antioxydants des extraits de plantes (laurus nobilis L, Rosmarinus offinalis, origanum majorana, oleaeuropa. L) dans l'huile de Canola chauffée. Thèse de l'université Laval Québec, pp: 22 - 25
- **KALOGIANNI E.P., KARAPANTSIOS T.D. and MILLER R. (2011).** Effect of repeated frying on the viscosity, density and dynamic interfacial tension of palm and olive oil. Journal of Food Engineering , vol.105, pp:169–179.
- **KAMAL-ELDIN A. and APPELQVIST L. (1996).** The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. Lipids. 31 (7), p. 671-701.
- **KANAZAWA A., SAWA T., AKAIK T. and MAEDA H.(2000).** Formation of abasicsites in DNA by-butyl peroxy radicals: implication for potent genotoxicity of lipid peroxy.
- **KARAOSMANOGLU H., SOYER F., OZEN B. and TOKATLI F. (2010).** Antimicrobial and Antioxidant Activities of Turkish Extra Virgin Olive Oils. Journal agricultural and Food Chemistry, 58: 8238–8245
- **KARLESKIND A. (1992).** Propriétés des corps gras. In : Manuel des corps gras. Tome 1. Paris : Lavoisier. ISBN 2-85206-662-9.
- **KARLESKIND A. (1992).** Raffinage chimique classique. In : Manuel des corps gras. Tome 2. Paris : Lavoisier. 802p ISBN 2-85206-662-9.

- **KARTIKA IA. (2005).** Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse de Doctorat de Sciences des Agroressources. L'institut national polytechnique, Faculté de Chimie Agro-Industrielle, Toulouse, 339p.
- **KIRITSAKIS A. (1985).** Studies in the photooxydation of olive oil. Journal of the American Oil Chemists Society, 62(5):892-896.
- **KOCHHAR S.P. and ROSSEL J.B.(1990).** Detection, estimation and evaluation of antioxidants in foods systems. In Food Antioxidants. Ed B. J. F. Hudson. London: Elsevier Applied Science pp. 19-65.
- **KOOLMAN F. et ROHM N. (1999).** Atlas de poche de biochimie. 2^{ème} édition : Flammarion, France.
- **KOUSMINE C.(1990).** Exigences pour la fabrication de l'huile de tournesol, [en ligne]. (<http://www.amsol.asso.fr/tournesol.htm>) (page consultée le 11 Mai 2016).
- **LEDOUX M., LALOUX L. et ADRIAN J. (1999).** Les isomères trans d'acides gras. Conséquences métaboliques et biologiques. Mcd. Nut(Ed).Vol.35; n°4.pp127- 133.
- **LEGER C.L.(2005).** Risques et bénéfices pour la santé des acides Trans apportés par les aliments. Rapport afssa : agence française de sécurité sanitaire des aliments,43p.
- **LI H., VAN DE VOORT F.R., ISMAIL A. A., SEDMAN J. and COX R. (2000).** Trans Determination of Edible Oils by Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy. J. Amer. Oil. Chem. Soc. 77, 1061-1067.
- **LOPEZ-PORTERT A.** Produits, le bulletin des matières premières, N° 135 (4^{ème} 2006). [en ligne]. (<http://www.afd.fr/jahia/Jahia/home/publications/produitdoc>). (Page consultée le 14 juin 2016).
- **LOUNI O.(2016).** Evolution de la fraction insaponifiable d'une huile végétale raffinée "Elio" au cours des fritures répétées. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie.
- **LYANE LE GOFF. (1998).** Médecine nouvelle 4^{ème} trimestre : 28p.
- **MACHEIX J. J., FLEURIET A. and BILLOT J. (1990).** The main phenolics of fruits. In Fruit Phenolics. Ed B. Raton. CRC Press pp. 1-103.
- **MACHEIX J.J., FLEURIET A. et SARNI-MANCHADO, P. (2006).** Composés phénoliques dans la plante - Structure, biosynthèse, répartition et rôles. In Les polyphénols en agroalimentaire. Ed Tec&Doc. Paris: Lavoisier pp. 1-29.

- **MANSOURI A. et OURAHMOUNE F. (2000).** Effets de l'huile de tournesol thermo oxydée sur le foie et les lipides sériques chez le rat en croissance. Mémoire de fin de cycle d'ingénieur d'état en technologie alimentaire: INA (institut national agronomique El harrach).
- **MASSON O. (2002).** Biochimie : Les bases biochimiques de la diététique. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
- **MC GILL. (1980).** The chemistry of frying. Bakers Digest, 6: 38-42.
- **MEDINA E., DE CASTRO A., ROMERO C. and BRENES M. (2006).** Comparison of the Concentrations of Phenolic Compounds in Olive Oils and Other Plant Oils: Correlation with antimicrobial activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 4954-4961.
- **MELTON SL., JAFAR S., SYKES D. and TIGRIANO MK. (1994).** Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. J Am Oil Chem Soc, 71:1301-1308.
- **MOHTADJI et LAMBALLAIS C. (1989).** Les aliments. Edition : Maloine. Paris. 203p.
- **MOLL M. et MOLL N. (1998).** Additifs alimentaires et auxiliaires technologique. Paris, tome 2 éd. Dunod, pp: 89-99.
- **MOREIRA RG., SUN X. and CHENY. (1997).** Factors affecting oil uptake in Tortilla chips in deep-fat frying. J Food Eng, 31: 485-498.
- **MORELLE J. (1988).** "Peroxydes Lipidiques, Radicaux Libres, Vieillessement et Lipoaminoacide", Parf. Cosm. Arômes, V.80, 91-904.
- **MULTON J. L. (2002).** Industrie des corps gras. In : additifs et auxiliaires de fabrication dans l'industrie agroalimentaire. 3^{ème} éd. Paris : Lavoisier. 627p (Collection Science & techniques agroalimentaires). ISBN 2-7430-0436-3.
- **NISSIOTIS M. and TASIOULA-MARGARI M. (2002).** Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. Food chemistry, 77, pp. 371-376.
- **NOVOZYMES. (2002).** Lecitase Ultra. Product Sheet. Oils & Fats.03, 1-3.
- **OUATTARA B., SIMARD R. E., HOLLEY R.A., P PIETTE G. J. and BÉGIN V. (1997).** Antibacterial activity of selected fattyacids and essential oils against six meat spoilage organisms. International Journal of Food Microbiology, 37:155–162.
- **PARADIS A. (1993).** Nitrogen in total quality for snack food. In form, 4: 1378,1382.
- **PASTER C .O. (2005).** Intérêt de la supplémentation en antioxydant dans l'alimentation des carnivores domestiques. Thèse université de Toulouse, pp: 22.
- **PAUL S. and MITTAL GS. (1996).** Dynamics of fat/oil degradation during frying based on physical properties. J Food Process Eng, 19: 201-221.

- **PAUL S. and MITTAL GS. (1997).** Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Critical Review on Food Sciences and Nutrition*; 37 : 635-62.
- **PERCHERON R et PERLES F.(1981).** Les lipides : structures et propriétés. In : *Abrégé de biochimie générale. Tome 2.* Paris : Masson. 141p. ISBN 2-225-68277-1.
- **PERKINS EG. (1988).** The analysis of frying fats and oil. *J Am Oil Chem Soc*, 65: 520-525.
- **Perrin J.L. (1992).** Evolution des corps gras au cours de leur utilisation alimentaire. In : *Manuel des corps gras.* Paris, éd : Tec & Doc, Lavoisier, pp : 1015-1031.
- **PEYRAT-MAILLARD M., CUVELIER M. and BERSET C. (2003).** Antioxidant activity of phenolic compounds in 2,2'- azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AAPH)-induced oxidation: Synergistic and antagonistic effects. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 80 (10), p. 1007-1012.
- **POATY-POATY.B. (2009).** Modification chimique d'antioxydants pour les rendre lipophiles : application aux tanins. Thèse de l'université de Henri-Poincaré-Nancy I.
- **POISSON J.P. et NORCE M. (2003).** Corps gras alimentaires: Aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels.In. *Lipides et corps gras alimentaires.* Ed. Technique et Documents, 1-50.
- **POKORNY J. (2003).** Problèmes de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. Edition : Lavoisier II, pp : 55-66.
- **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.
- **RAHMANI M.(1989).** Photo oxydation des huiles d'olive : influence de la composition chimique. *Rev Fr. Corps gras*, N°36 (9/10), p. 355-360.
- **RAMLI 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 . 344 p. Thèse des sciences alimentaires. AgroParisTech, UMR 1145 GENIAL. Massy.
- **RANALLI A., LUCERA L. and CONTENTO S. (2003).** Antioxidizing potency of phenol compounds in olive oil mill wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, pp.7636-7641.)
- **RIBEREAU-GAYON P. (1968).** Les composés phénoliques des végétaux. Ed. Dunod, 173-201.

- **RICHE DENIS. (1999).** Les radicaux libres et antioxydants. in Guide nutritionnel des sports d'endurance.
- **ROGER ,FRANÇOIS. (1974).** Rappel des notions fondamentales. In : Les industries des corps gras. Paris : Lavoisier. 32 p (Institut d'études sur les corps gras et produits dérivés).
- **ROGIS et FAURNIER.(2002).** Huile de tournesol, [en ligne]. (<http://www.prolea.com/tournesol.htm>). (page consultée en Mai 2016).
- **ROJAS GONZALEZ.J.A. (2007).** impact de l'opération de friture du plantain (Musa AAB « barraganete ») sur différents marqueurs nutritionnels : « caractérisation et modélisation ». Ecole doctorale ABIES : Agriculture Alimentation Biologie Environnement Santé.
- **ROMAN O .(2012).** Mesure et prédiction de la réactivité des lipides au cours du chauffage d'huiles végétales à haute température. Thèse doctorat. Paris.
- **ROMERO C., MEDINA E., VARGAS J., BRENES M. and DE CASTRO A. (2007).** In vitro activity of olive polyphenols against Helicobacter pylori. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (3): 680-686.
- **ROUSSELLE P., ROBERT Y. et CROSNIER J.C. (1996).** la pomme de terre : production, amélioration, ennemis et maladies, utilisation, éd paris. Paris. P 605.
- **RYAN D., ROBARDS K .et LAVEE S. (1998).** Evaluation de la qualité de l'huile d'olive. Olivae, N°72, p. 23-38.
- **SADOUDI R., AMMOUCHE A. and ALI AHMED D. (2014).** Effect of ingestion of thermally oxidized sunflower oil on the fatty acid composition and histological alteration of rat liver and adipose tissue in development. Afr. J. Agric. Res. Vol. 8(24), pp. 3107-3112.
- **SAGUY I.S. and DANA D. (2003).** Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, Journal of Food Engineering, vol.56; pp. 143-152.
- **SAGUY IS., GREMAUD E., GLORIA H. and TURESKY RJ. (1997).** Distribution and quantification of oil uptake in french fries utilizing radiolabeled 14 Cpalmitic acid. J Agri Food Chem, 45: 4286-4289.
- **SAGUY IS. and PINTHUS EJ.(1995).** Oil uptake during deep- fat frying: factors and mechanism. Food Technology; 49 : 142-5.
- **SALVADOR M.D., ARANDA F. et FREGAPANE G.(1998).** Chemical composition of commercial cornicabra virgin olive oil from 1995/1996 and 1996/1997 crops. Food chem, Vol 75, N° 10, p.1035-1311.

- **SEBEI K., BOUKHCHINA S. et KALLEL H (2007).** Evolution des Tocophérols en relation avec les acides gras insaturés au cours de la maturation des graines de Colza de printemps (*Brassi canapus L*). C.R. Biologies 330, 55-61.
- **SOUFI O. et KHIRI S. (2005).** Etude physico-chimiques des deux variétés d'huile d'olive "Ferkani" et "Limli". Memoire de fin de cycle d'ingénieur d'Etat en contrôle de qualité et analyse. Université Abderrahmane Mira. Bejaia, Algérie.
- **SPENCER J. P. E. et VAUZOUR.(2009).** Les effets des flavonoides sur la memoire et l'apprentissage. Mlecular Nutrition Group, School of chemistry, Food and pharmacy, University of Reading.
- **STEVENSON SG., VAISEY GENSER M. and ESKIN NAM. (1984).** Quality control in the use of deep frying oils. J Am Oil Chem Soc, 61: 1102-1108.
- **STOCK WELL AC. (1988).** Oil coices. Baking and Snack, 13: 11-8.
- **SUN Y., LIU D., CHEN J., YE X. and YU D. (2011).** Effects of different factors of ultrasound treatment on the extraction yield of the all-trans-b-carotene from citrus peels. Ultrasonics Sonochemistry, 18, pp: 243–249.
- **TANOUTI K., ELAMRANI A., SERGHINI-CAID H., KHALID A., BAHETTA Y, BENALI A., HARKOUS M. et KHIAR M.(2010).** Caractérisation d'huiles d'olive produites dans des coopératives pilotes (Lakrarma et Kenine) au niveau du Maroc Oriental. Les Technologies De Laboratoire, 5(18) :18-26.
- **TESSIER F. et MARCONNET P.(1995).** Radicaux libres, Système antioxydants et exercice. Science et sport, Vol. 10, p. 1-13.
- **TOUITOU Y. (2005).** Biochimie : Structure des glucides et lipides. PCEM. Université Pierre et Marie Curie, Faculté de médecine, Paris. pp : 31-44.
- **TOVAR M.J., MOTILVA M.J., LUNA M., GIRONA J. and PAZ ROMERO M. (2001).** Analytical characteristics of virgin olive oil from young trees (arbequina cultivar) growing under linear irrigation strategies. Journal of American Oil Chemist's Society, 78: 843–849
- **TREMOLIERE J., SEVILLE Y., JACQUOT R. et DUPIN H. (1984).** Manuel de l'alimentation humaine. Tome1. Edition : Esf, Paris. pp : 148.
- **UCCIANI E. et DEBAL A. (1992).** Propriétés chimiques des corps gras. In : Manuel des corps gras. Tome 1.Paris : Tec .Doc. Lavoisier. 330-373p. ISBN : 2-85206-662-9.
- **UFHEIL G. and ESCHER (1996).** Dynamics of oil uptake during deep.fat frying of potato slices. Lebensm Wiss Technol, 29: 640-644.

- **UZZAN A. (1992).** Olive et huile d'olive. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 221 – 228.
- **VERLEYEN T., KAMAL-ELDIN A., DOBARGANES C., VERHE R., DEWETTINCK K. and HUYGHEBAERT A.(2001).** Modeling of alpha-tocopherol loss and oxidation products formed during thermoxidation in triolein and tripalmitin mixtures. *Lipids*. 36 (7), p. 719-726.
- **VIERLING E. (2003).** Aliments et boissons : Filières et produits. 2^{ème} édition :Doin, Cedex. pp : 187 – 208.
- **VILLIER A. et GENOT C. (2006).** Approche clinique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsion, pp : 152-159.
- **WEIL, JACQUES HENRY.(2001).** Structure des lipides. In : Biochimie générale. 10^{ème} éd. Paris. Dunod, 2001. 273p. ISBN 2-10-0492985.
- **WENDY B.W.(1996).** Activités antioxydante et antiradicalaire de composés phénoliques et d'extraits végétaux en systèmes modèles et en cuisson-extrusion. Thèse de Docteur en Sciences, Spécialité Science Alimentaires, E.N.S.I.A, Massy, 112p.
- **WIBOUT A. (1986).** Le livre des produits alimentaires. Edition : MAX BREZOL.
- **YAAKOUB R. (2009).** Impact nutritionnel et sanitaire de la torrefaction des fruits et graines oléagineux; Intéret de la fluorescence comme outil de controle des composés néoformés; Thèse de doctorat, N° 2009 AGPT 0048; Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (Agro. Paris Tech).
- **YACEF F. et GUERMOUCHE G.(2007).** Le raffinage de deux huiles végétales (Soja et Tournesol) au complexe Cevital. Mémoire de fin de cycle. Université Abderrahmane MIRA de Béjaia, Algérie.
- **YAMAUCHI R. (1997).** Vitamin E: Mechanism of Its Antioxidant Activity. *Food Science and Technology International*. 3(4), p. 301-309.
- **YAMAUCHI R., KATO K. et UENO Y. (1988).** Formation of trimers of alpha-tocopherol and its model compound, 2,2,5,7,8-pentamethylchroman-6-ol, in autoxidizing methyl linoleate. *Lipids*. 23 (8), p. 779-783.
- **YAMAUCHI R., MIYAKE N., KATO K. and UENO Y. (1993).** Reaction of alpha-tocopherol with alkyl and alkylperoxyl radicals of methyl linoleate. *Lipids*. 28 (3), p. 201-206.
- **ZEGHAD N. (2009).** Etudes du contenu polyphénoliques de deux plantes médicinales d'intérêt économique (*Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinales*) et évaluation de leurs activités antibactériennes. Thèse de l'université Mantouri-constantine.

- **ZHANG D. et HAMAUZU Y. (2004).** Food Chem. 88, 503-509.
- **ZHENG C.J., YOOA J.S., LEEB T.G., CHOC H.Y., KIMD Y.H. and KIMA W.G.(2005).** Fatty acid synthesis is a target for antibacterial activity of unsaturated fatty acids. FEBS Lettres, 579 :5157–5162.
- **ZIAIFAR A., ACHIR N., COURTOIS F., TREZZANI I. and 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 : 1410-23.

Annexes

Annexe 1 : Détermination de l'indice de saponification

Réactifs

- Acide chlorhydrique en solution 0.5N.
- Potasse en solution 0.5N
- Phénolphthaléine en solution à 1% dans l'alcool éthylique.

Mode opératoire

- Peser 2g d'huile et les introduire dans un ballon à col rodé ;
- Ajouter 25ml de potasse alcoolique (KOH) à 0.5N ;
- Porter à ébullition sous réfrigérant à reflux (avec un régulateur d'ébullition), pendant une heure, en agitant de temps en temps ;
- Titrer l'excès d'alcalis de KOH avec l'acide chlorhydrique 0.5N en présence de phénolphthaléine jusqu'à la décoloration complète ;
- Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions.

Annexe 2: Dosage des composés polaires

Mode opératoire

1. Presser le bouton « Start », l'appareil affiche la dernière valeur des composés polaires et la température enregistrée.

- Pour sélectionner le type d'huile, presser le bouton après le « Start » au moment où l'appareil indique « huile ? »

2. « Menu » sera affiché : oiltype-language-battery-tests.

Sélectionner « oiltype » jusqu'à l'obtention de « huile de friture » et presser « OK ».

3. Introduire la sonde dans l'huile à tester de façon à la maintenir à un angle de 45° et que les quatre (04) trous d'aération soit complètement couverts.

- La température de l'huile à tester doit être comprise entre 20° et 80°C.

4. Lire la valeur indiquée après 5 secondes qui représente le pourcentage des composés polaires. (exemple : 25% comme indiqué ci-contre).

Annexe 3: Détermination de la teneur en composés phénoliques

Réactifs

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

Mode opératoire

1. Préparation de la gamme étalon de l'acide gallique

- Solution mère: 1mg d'acide gallique dans 100 ml de MeOH/eau(5/95)
- Des solutions diluées de 5 ml aux concentrations suivantes: 8mg/l; 6mg/l; 4mg/l; 2mg/l.
- + 0.5 ml folin ciocalteu. Laisser reposer 3 mn. +1 ml bicarbonate de sodium(35%). Agiter. Compléter avec Me OH/eau(5/95) jusqu'à 25 ml. Laisser 1h à l'obscurité. Mesure de l'absorbance à 725 nm.
- Réaliser en parallèle un essai à blanc.

2. Dosage des composés phénoliques dans l'huile

- 2.5 g d'huile + 5ml d'Hexane +5 ml MeOH/eau(5/95). Agitation pendant 2 mn. Laisser reposer 5 mn(Séparation de 2 phases).
- Récupérer 0.5 ml de la phase aqueuse. La diluer dans 4.5 ml de MeOH/eau(5/95) + 0.5 ml de folin ciocalteu + 1 ml de bicarbonate de sodium. Compléter avec MeOH/eau(5/95) jusqu'à 25 ml.
- Laisser 1h à l'obscurité.
- Mesure de l'absorbance à 725 nm.

Annexe 4: Détermination de la chlorophylle

Mode opératoire

- Peser 7.5g d'huile d'olive le dissoudre dans 25 ml de cyclohexane.
- Mesurer l'absorbance à 670 nm.

Annexe 5: Détermination de caroténoïdes

Mode opératoire

- Peser 7.5g d'huile d'olive le dissoudre dans 25ml de cyclohexane.
- Mesurer l'absorbance à 470nm.

Annexe 6: Les groupes homogènes issus de l'analyse statistique de l'indice de saponification

Cellule N°	Nombre de fritures	Indice de saponification Moyenne	1	2	3
6	F20	49.0800	****		
5	F15	56.8000	****		
4	F10	87.5200	****		
1	F0	191.1400			****
2	F1	240.5300		****	
3	F5	248.2400		****	

Annexe 7: Les groupes homogènes issus de l'analyse statistique des composés phénoliques

Cellule N°	Nb fritures	Composés phénoliques Moyenne	1	2	3
6	F20	1.600000	****		
5	F15	2.750000	****		
4	F10	3.400000	****	****	
3	F5	5.000000		****	****
2	F1	5.600000		****	****
1	F0	6.000000			****

Annexe 8: Les groupes homogènes issus de l'analyse statistique de la chlorophylle

Test de Newman Keuls

Cellule N°	Nombre de fritures	Chlorophylle moyenne	1	2
6	F20	0.013000	****	
5	F15	0.024000	****	****
4	F10	0.040000	****	****
3	F5	0.046000	****	****
2	F1	0.048000	****	****
1	F0	0.056000		****

Tableau I : Composition chimique du tubercule (*ROUSSELLE et al, 1996*).

Constituants	Valeurs moyennes de la matière fraîche (%)	Ecart
Eau	77,5	63-86
Matière sèche	22,5	13-36
Glucides	19,4	13-30
Protides	2,0	0,7-4,6
Lipides	0,1	0,02-0,96
Cendres	1,0	0,4-1,9

Tableau II: Résultats des analyses effectués

Nombre de friture	Indice de saponification(mg/l)	Composés phénoliques(mg/l)	Chlorophylles (mg/kg)	Caroténoïdes (mg/kg)
F0	191.14	6	0.056	0.062
F1	240.53	5.6	0.048	0.055
F5	248.24	5	0.046	0.043
F10	87.52	3.4	0.040	0.034
F15	56.80	2.75	0.024	0.027
F20	49.08	1.6	0.013	0.003

NB : Ces valeurs des différents indices étudiés sont une moyenne de trois répétitions.

Tableau III : Les critères de la qualité de l'huile de Tournesol raffinée (*KARLESKIND, 1992*).

Critères	Teneur
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	0.4
Indice de peroxyde (mg d'O ₂ de peroxyde/Kg d'huile)	≤5
Teneur en eau et matière volatile	/
Teneur en oléate de sodium (savon)	/
Teneur en phosphatides	/

Tableau IV : Principaux produits de dégradation des huiles de friture et leurs effets physiopathologiques (*BOATELLA et al., 2000*)

Les produits de dégradation	Absence relative	Les effets toxiques
Hydroperoxydes	Faible	-Disfonctionnement enzymatique de la muqueuse intestinale -Induction de la prolifération cellulaire du colon
Epoxydes, triglycérides et acides gras oxydés	Moyenne	-Hypertrophie hépatique. -Disfonctionnement des enzymes hépatiques
Les composés secondaires	Moyenne élevée	-Hypatotoxicité ,mutagenocité.
Monomères cycliques oxydés	Moyenne faible	-Retardement de la croissance et mortalité
Dimères et oligomères non oxydés	Moyenne élevée (à 200°C et faible teneur en O ₂)	-Diarrhées
Dimères oxydés	Prédominant (T° élevée avec aération)	-Retardement de la croissance
Oligomères oxydés	Prédominant (temps avec aération)	-Retardement de la croissance
Oxystérols variable	Athérogénocité	-Cytotoxicité et mutagénocité
Acides gras <i>trans</i> (AGT)	Moyenne faible	-Risque de maladies cardiovasculaires

Résumé

L'huile raffinée dénommée « Fleurial » est particulièrement riche en acides gras polyinsaturés. Ces derniers sont particulièrement sensibles à l'action de l'oxygène et des températures élevées comme dans le cas de la friture. De plus, cette huile est presque totalement dépourvue de molécules mineures dotées d'action anti-oxygène, éliminées lors du raffinage, ce qui accentue sa sensibilité thermo-oxydative. L'objectif de ce travail consiste à suivre l'évolution de la fraction insaponifiable de cette huile au cours de vingt fritures répétées. D'après nos résultats, on constate une augmentation de la polarité des huiles de bains de fritures sans pour autant atteindre le seuil fixé à 25%, et la dégradation de certains composants mineurs.

Mots clés : Huiles « Fleurial », friture, altération, fraction insaponifiable.

Summary

The refined oil called «Fleurial» is particularly rich in polyunsaturated fatty acids. These latter are particularly sensitive to the action of oxygen and high temperatures as in the case of frying. In addition, this oil is almost completely devoid of minor molecules with anti-oxygen action, removed during refining, which increases its thermo-oxidative sensitivity. The purpose of this work is to observe the unsaponifiable fraction of this oil over twenty repeated frying. From our results, we conclude that there is an increase of polarity in fried bath oils without reaching the threshold set at 25%, and the degradation of some minor components.

Keywords: Oil «Fleurial», frying, alteration, unsaponifiable fraction.