

REPULIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département Agro-Alimentaire



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Option : Agroalimentaire et Contrôle de Qualité

Thème

**L'EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES
ACIDES GRAS DES HUILES VEGETALES.**

Présenté par : *M^{elle}* BELLEMOU Ferial

M^{elle} LARBI BOUAMRANE Imene

M^{elle} OUALI Rima

Devant le Jury composé de :

| | | | |
|-----------------|-----|------------|---------------|
| Dr KADRI B. | MCB | U. Blida1 | Président |
| Dr BOUGHERA F. | MCB | U. Blida 1 | Examineur |
| Dr ALILECHE KH. | MRB | CRAPC | Promotrice |
| Dr MEZIANE Z. | MCB | U. Blida 1 | Co-promotrice |

Année universitaire : 2021

Remerciements

Au terme de ce travail, on adresse nos remerciements les plus sincères à : Dieu, tout puissant de nous avoir ouvert les portes du savoir et de nous avoir donné le courage et la volonté pour mener à terme notre travail.

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été menés au Centre de recherche et Technique en Analyses physicochimiques. Nous tenons à remercier **Pr. BECHARI Khaldoun** (Directeur de Centre de recherche et Technique en Analyses physicochimiques) et **Dr. BOUDRICHE Lylia** (Directrice de la Division Produit Naturel et Science Alimentaire) pour ces contributions à la réalisation de ce travail.*

*Nos plus vifs remerciements s'adressent à notre Promotrice, **Dr ALILECHE. KH**, Maitre de recherche classe B au niveau de Centre de recherche et Technique en Analyses physicochimiques (CRAPC) pour la qualité de son encadrement, pour son soutien continu et ses conseils et qui nous a tenu la main jusqu'au dernier moment.*

*J'adresse tous mes remerciements au **Dr MEZIANE Z**, Maitre de conférences à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté de co-encadrer ce travail et pour tout son soutien, ses encouragements pour progresser dans nos recherches et pour tous ses précieux conseils. Nous tenons à remercier chacun des membres du jury, de nous faire bénéficier de leur expertise en acceptant de juger ce travail et de consacrer du temps à l'examen de ce manuscrit.*

***Dr. KADRI**, Maitre de Conférences à l'Université de Blida 1, de nous avoir accordé l'honneur de présider ce jury.*

***Dr. BOUGHERRA**, Maitre de conférences à l'université de Blida 1 de nous 'avoir accordé l'honneur d'examiner ce travail.*

Nous tenons également à remercier aussi tous les membres du laboratoire de Chromatographie GCMS, les membres du laboratoire HPLC, laboratoire de Rancimat, laboratoire de l'infra-rouge pour leurs conseils, leurs soutiens, leurs suivis et les passionnantes discussions.

Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

À mes parents:

Je dédie ce projet de fin d'étude à mes chers parents Ahmed et Safia qui m'ont aidé et à ceux qui ne sont jamais avares ni de leurs temps ni de leurs connaissances pour répondre à mes interrogations. J'espère être à la hauteur de ce que vous m'avez inculqué, tout en sachant que tout ce que je pourrai faire ne peut égaler ce que vous m'avez donné. Que Dieu, le Tout Puissant, vous garde et vous procure bonheur et santé.

À mes chères sœurs :

Sarra, Yousra ; Merci d'être là pour moi tout le long de ma formation

À ma famille :

Je voulais dédier ce aussi projet à ma chère défunte ; Ma grand-mère ; où je sais qu'elle sera fière de moi, à mes chers cousins : Redha, Youcef, Mohammed, Islam, à mes cousines : Meriem, Hanane, Assia Aya et Nardjes, à mes oncles et tantes.

Et enfin à mes amis :

Aida, Ahlem, Chahinez, Kheira, Louisa, Kenza ;

Qui ont partagé ma joie et ma souffrance et aussi pour leur fidélité et leur amitié.

Rima.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à la lumière de mes yeux mes très chers parents Aissa et Safia que
Dieu me les garde,*

*Mes très chers frères Sidahmed, Houssam et ma sœur Bouchera à qui je souhaite une grande
réussite dans leur vie,*

Mon très cher mari Boualam et toute sa famille

Feriel.

Dédicaces

Grâce à Allah, le Tout-puissant

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents pour leur soutien et leurs sacrifices tout au long de ma vie pour que je
puisse atteindre mes objectifs et aux quels je ne rendrais jamais assez ;*

Mes chères sœurs auxquels je souhaite une grande réussite dans leur vie.

Mes chères amies qui ont partagé avec moi ce travail ;

Tous ceux qui j'aime et ceux qui m'aiment ;

Tous ceux qui luttent pour un lendemain meilleur.

Imene.

Liste des abréviations

AG : Acide gras

AGI : Acide gras insaturé.

AGS : Acide gras saturé.

AGMI : Acides gras mono-insaturé.

AGPI : Acide gras polyinsaturé.

AGE : Acide gras essentielle.

ADN : Acide disoxyribo nucléique.

AW : Activité de l'eau.

BHT : Buty-hydroxy-toluène.

BHA: Buty-hydroxy-aniso.

COI: Conseil oléicole international.

CG: Corps gras.

DPPH: 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

ECN: Espèces chimiques nouvelles.

Ip : Indice de peroxyde.

ISO: International standard organisation.

GC/FID: Gas Chromatography /Flame ionization detector.

GC/MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

HDL: High-density lipoprotein.

LDL: Low-density lipoprotein.

Meq O₂/kg : Milli équivalent d'oxygène actif /kg.

MDA: Malon aldéhyde.

MG: Matière Grasse.

R°: Radical alkyl.

RO°: Radical alcoxyle.

ROO°: Radical hydro pyroxyle.

ROOH: Hydro peroxydes.

TBHQ: Terbutyl-hydroxy-quinon.

TG: Triglycérides.

TAG: Triacyl-glycérols.

UV: Ultraviolet.

Résumé

Les huiles végétales sont considérées comme l'une des matières les plus consommées dans le monde entier, en Algérie elles sont consommées en abondance, et utilisées dans plusieurs domaines. Sous l'effet de la chaleur intense, les huiles subissent des transformations chimiques qui résultent la formation des composés potentiellement toxiques.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact de traitement thermique sur les acides gras et la stabilité des quatre huiles très consommées en Algérie, deux huiles raffinées : "Elio ", " Fleurial ", et deux huiles d'olive classées dans la catégorie des huiles Vierges : "Tristars "et " Ifri " par le suivi des paramètres physico-chimiques et nutritionnels.

Les résultats de la caractérisation physico-chimiques (indice d'acide, indice de peroxyde ex : (valeur maximale pour Fleurial 29,71 Meq d'O₂/kg et 88,12 Meq d'O₂/kg pour l'huile de Ifri) , l'humidité, la densité, les extinctions spécifiques K₂₃₂ et K₂₇₀) obtenus montrent que nos huiles testées avant le traitement thermique sont stables et conformes aux normes de COI et de Codex alimentarius, mais après le traitement thermique les valeurs ont augmenté, et cette augmentation est plus rapide dans la plaque chauffante que dans l'étuve. L'activité antioxydante déterminées par le test de DPPH, les composés phénoliques et les pigments des huiles ont diminué durant le traitement thermique. Nous avons enregistré des pertes significatives dans l'acide gras essentiel.

D'après les résultats obtenus, des changements considérables ont été observés dans les l'huiles après le traitement thermique. Ces résultats nous à encourage à éviter de l'utiliser l'huile d'olive dans la friture et que l'huile de table peut être utilisée pour la friture avec modération.

Mots clés : Huiles végétales, acides gras, huile d'olive, traitement thermique, paramètres physico-chimiques.

Abstract

Vegetable oils are considered as one of the most consumed materials in the whole world, in Algeria they are consumed in abundance, and used in several fields. Under the effect of intense heat, the oils undergo chemical transformations, which result in the formation of potentially toxic compounds. The objective of this study is to evaluate the impact of heat treatment on fatty acids and the stability of four oils widely consumed in Algeria, two refined oils: "Elio", "Fleurial", and two olive oils classified in the category of Virgin oils: "Tristars" and "Ifri" by monitoring physico-chemical and nutritional parameters. The results obtained show that our oils tested before heat treatment are stable and comply with COI and Codex Alimentarius standards, but after heat treatment the values have increased, and this increase is faster after treatment in the hot plate than in the steam room. Thus, the values of different physico-chemical analyzes are observed (acid index, peroxide index ex (maximum value of Fleurial is 29.71 Meq O₂/kg and for Ifri 88.12 Meq O₂/kg), humidity, density, specific extinctions K₂₃₂ and K₂₇₀) also analyzes that demonstrate the nutritional quality (chromatography by GC / MS and infrared); which no longer conform to standards. In this work we present the alterations which increase with the extension of the heating time (2h, 4h, 6h, 8h, up to 10h), because of the richness of these oils in polyunsaturated fatty acids which gives rise to oxidation of oil and the deterioration of chemical criteria resulting from harmful compounds and by-products.

Keywords: Vegetable oils, fatty acids, olive oil, heat treatment, physico-chemical parameters.

ملخص

تعتبر الزيوت النباتية من أكثر المواد استهلاكاً في العالم أجمع، فهي تستهلك بكثرة في الجزائر وتستخدم في عدة مجالات. تحت تأثير الحرارة الشديدة، تخضع الزيوت لتحولات كيميائية تؤدي إلى تكوين مركبات يحتمل أن تكون سامة. الهدف من هذه الدراسة هو تقييم تأثير المعالجة الحرارية على الأحماض الدهنية وثبات أربعة زيوت تستهلك على نطاق واسع في الجزائر، وزيتان مكرران: "إليو"، و "فلوربال"، وزيتان زيتون مصنفان ضمن فئة الزيوت البكر "Tristars" و "Ifri" من خلال مراقبة العوامل الفيزيائية والكيميائية والتغذوية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن زيوتنا التي تم اختبارها قبل المعالجة الحرارية مستقرة وتتوافق مع معايير COI و Codex Alimentarius، ولكن بعد المعالجة الحرارية زادت القيم، وهذه الزيادة تكون أسرع بعد المعالجة في الصفيحة الساخنة عنها في غرفة البخار. وبالتالي، لوحظت قيم التحليلات الفيزيائية والكيميائية المختلفة (مؤشر الحمض، مؤشر البيروكسيد، الرطوبة، الكثافة، الانقراضات المحددة K232 و K270 أيضاً التحليلات التي توضح الجودة الغذائية) كروماتوغرافيا بواسطة GC / MS والأشعة تحت الحمراء؛ التي لم تعد تتوافق مع المعايير. في هذا العمل نقدم التعديلات التي تزداد مع إطالة زمن التسخين (2 س، 4 س، 6 س، 8 س، حتى 10 ساعات)، بسبب ثراء هذه الزيوت في الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة التي تؤدي إلى الأكسدة. من الزيوت و تدهور المعايير الكيميائية الناتجة عن المركبات والمشتقات الضارة.

الكلمات المفتاحية: زيوت نباتية، أحماض دهنية، زيت زيتون، معالجة حرارية، معاملات فيزيائية - كيميائية.

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Classification des corps gras selon leur consistance à température ambiante : | 6 |
| Tableau 2 : Classification des corps gras selon la propriété de saponification..... | 8 |
| Tableau 3 : Tableau représentatif des propriétés physiques des acides gras. | 8 |
| Tableau 4 : La composition en acides gras des principales huiles végétales (en % du total des acides gras) | 15 |
| Tableau 5 : Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique..... | 31 |
| Tableau 6 : Les caractéristiques portées sur les étiquettes des emballages de chaque huile .. | 39 |
| Tableau 7 : Analyse des acides gras par GC-MS avant le traitement thermique..... | 71 |
| Tableau 8 : Analyse des acides gras par GC-MS après le traitement thermique dans la plaque chauffante..... | 71 |
| Tableau 9 : Analyse des acides gras par GC/MS après traitement thermique dans l'étuve..... | 71 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1: Classification selon l'analyse élémentaire. | 7 |
| Figure 2 : Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés MORIN O, et (<i>al.</i> , 2012). | 10 |
| Figure 3 : Formule chimique des acides gras saturés et insaturés..... | 11 |
| Figure 4 : Oxydation d'un acide gras insaturé (MOLL M, et <i>al.</i> , 1998). | 28 |
| Figure 5 : Schéma général de l'oxydation des lipides (EVRARD, et al., 2007). | 29 |
| Figure 6: Mécanisme d'initiation de la peroxydase des lipides par l'activité lipoxygénasique (KINSELLA J.E, et <i>al.</i> , 1985)..... | 31 |
| Figure 7: Echantillons après traitement thermique dans la plaque chauffante..... | 40 |
| Figure 8: Evolution de la densité des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Bécher) .. | 51 |
| Figure 9: Evolution de la densité des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Etuve).... | 51 |
| Figure 10: Evolution l'humidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Bécher),. | 52 |
| Figure 11: Evolution l'humidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Etuve). | 53 |
| Figure 12 : Evolution de l'acidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 54 |
| Figure 13: Evolution de l'acidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 55 |
| Figure 14 : Evolution l'indice de peroxyde des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 56 |
| Figure 15 : Evolution de l'indice de peroxyde des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 57 |
| Figure 16 : Evolution de l'extinction spécifique K232 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 59 |
| Figure 17 : Evolution de l'extinction spécifique K232 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 60 |
| Figure 18 : Evolution de l'extinction spécifique K270 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 61 |
| Figure 19 : Evolution de l'extinction spécifique K270 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 61 |
| Figure 20 : Evolution des Chlorophylles des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 62 |
| Figure 21 : Evolution des Chlorophylles des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage..... | 63 |
| Figure 22 : Evolution des Caroténoïdes des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 64 |
| Figure 23 : Evolution des Caroténoïdes des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage. | 64 |
| Figure 24 : Evolution des composés phénoliques des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Etuve).. | 66 |
| Figure 25 : Evolution des composés phénoliques des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Bécher). | 66 |

| | |
|--|----|
| Figure 26 : Evolution de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration des huiles étudiées Avant le traitement thermique. | 67 |
| Figure 27 : Evolution de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration des huiles étudiées après le traitement thermique dans l'étuve. | 68 |
| Figure 28 : Evolution de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration des huiles étudiées après le traitement thermique dans la plaque chauffante. | 68 |
| Figure 29 : Superposition des spectres IR de l'huile Elio : avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C plaque chauffante pendant (2H,4H,6H,8H et 10H). | 69 |

Table des matières

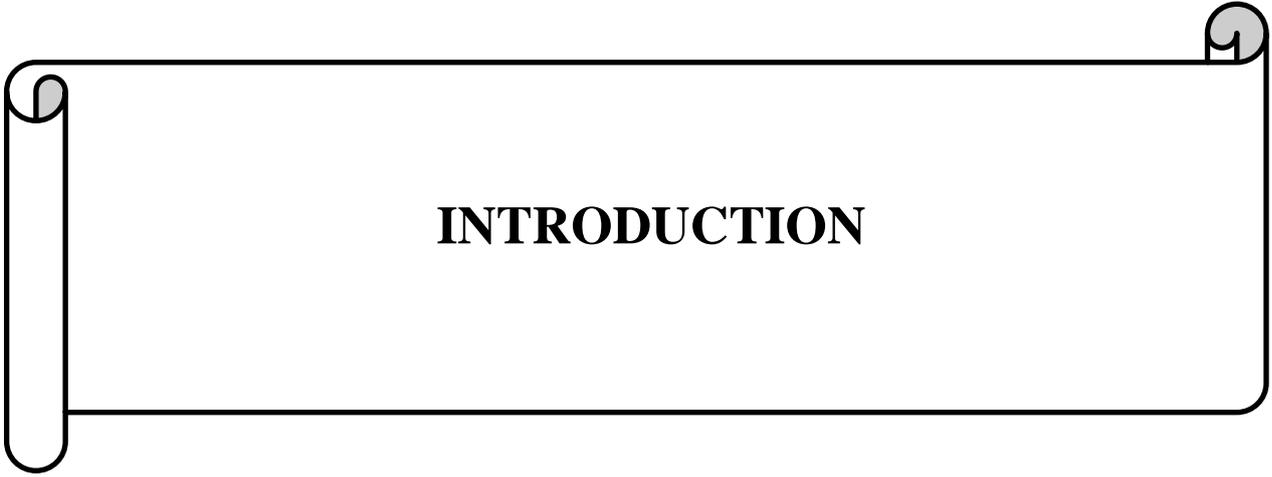
Remerciements

Dédicaces

| | |
|---|-----------|
| Liste des abréviations..... | v |
| Résumé | vii |
| Liste des tableaux | x |
| Liste des figures | xi |
| INTRODUCTION..... | xvi |
| Introduction générale..... | 1 |
| PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 3 |
| CHAPITRE I..... | 4 |
| GENERALITES SUR LES CORPS GRAS..... | 4 |
| CHAPITRE I..... | 5 |
| GENERALITES SUR LES CORPS GRAS..... | 5 |
| I.1. Historique | 5 |
| I.2. Définition | 5 |
| I.3. Classification des corps gras | 6 |
| I.3.1. Selon l'origine | 6 |
| I.3.2. Consistance à température ambiante | 6 |
| I.3.3. Rôle physiologique | 6 |
| I.3.4. L'analyse élémentaire..... | 7 |
| I.3.5. Saponification | 7 |
| I.4. Propriétés des corps gras | 8 |
| I.4.1. Physiques | 8 |
| I.4.2. Chimiques..... | 8 |
| I.5. Composition des corps gras..... | 9 |
| I.5.1. Constituants majeurs..... | 10 |
| I.5.2. Constituants mineurs | 12 |
| CHAPITRE II..... | 14 |
| LES HUILES VEGETALES..... | 14 |
| II.1. Introduction..... | 14 |
| II.2. Définitions..... | 14 |

| | |
|--|-----------|
| II.2.1. Les graines oléagineuses | 14 |
| II.2.2. Les huiles alimentaires | 14 |
| II.3. Composition des huiles végétales | 15 |
| II.4. Procédé d'obtention de l'huile d'olive et les huiles raffinées..... | 15 |
| II.4.1. Huile d'olive..... | 15 |
| II.4.2. Les huiles raffinées..... | 18 |
| II.4.3. Techniques de transformations des huiles..... | 22 |
| II.5. La consommation et marché mondial des oléagineux | 23 |
| II.5.1. Dans le monde | 23 |
| II.5.2. En Algérie | 24 |
| II.6. L'utilisation des huiles végétales | 24 |
| II.7. L'effet nutritionnel des huiles végétales | 24 |
| II.7.1. L'effet toxicologique..... | 24 |
| II.7.2. L'effet thérapeutique | 25 |
| Chapitre III..... | 26 |
| LES ALTERATIONS DES HUILES ALIMENTAIRES | 26 |
| III.1. Les altérations des huiles | 26 |
| III.2. Les types des altérations des huiles | 26 |
| III.2.1. L'altération biologique..... | 26 |
| III.2.2. L'altération chimique..... | 26 |
| III.2.3. Altération oxydative..... | 28 |
| III.2.4. Oxydation enzymatique | 31 |
| 2.5. Altération thermo-oxydative..... | 31 |
| III.3. Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique | 32 |
| III.3.1. Produits primaires | 32 |
| III.3.2. Produits secondaires..... | 32 |
| III.3.3. Produits volatiles..... | 32 |
| III.3.4. Produits non volatiles..... | 32 |
| III.4. Facteurs influençant la détérioration oxydative..... | 33 |
| III.4.1. Teneur en oxygène | 33 |
| III.4.2. Température | 33 |
| III.4.3. Présence d'agents antioxydants | 34 |
| III.4.4. Teneur en acides gras libres | 34 |

| | |
|--|-----------|
| III.4.5. Activité de l'eau | 34 |
| III.4.6. Présence des traces métalliques | 34 |
| III.4.7. Effet de la lumière..... | 35 |
| III.5. Conséquences de l'oxydation sur la qualité alimentaire | 35 |
| III.6. Mesures de prévention contre l'oxydation des corps gras..... | 35 |
| CHAPITRE IV | 38 |
| MATERIELS ET METHODES | 38 |
| IV. 1. Contexte et démarche | 38 |
| IV.2. Lieux de travail | 38 |
| IV. 3. Matériel..... | 38 |
| III.3.1. Matériel végétal..... | 38 |
| III.3.2. Procédure de chauffage | 39 |
| III.4. Méthodes..... | 41 |
| III.4.1-Analyses physico-chimiques | 41 |
| III.4.1.1-Analyses physiques..... | 41 |
| IV.4.1.2. Analyses chimiques | 42 |
| IV.4.2. Analyse des acides gras par GC-MS | 47 |
| IV.4.3. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 48 |
| CHAPITRE V | 50 |
| RESULTATS ET DISCUSSIONS | 50 |
| V.1. Résultats de la caractérisation physicochimique | 50 |
| V.1.1. Evaluation des résultats physiques..... | 50 |
| V.1.2. Evaluation des analyses chimiques..... | 53 |
| IV.2. Résultats de la caractérisation nutritionnelle des huiles étudiées..... | 62 |
| IV.2.1. Analyses des pigments..... | 62 |
| IV.2.2. Analyses des composés phénoliques | 65 |
| IV.2.3. Evolution de la capacité antioxydante | 67 |
| IV.3. Résultats d'identification par chromatographie..... | 69 |
| IV.3.1. Analyse spectrale et identification..... | 69 |
| IV.3.2. Analyse des acides gras par GC-MS..... | 71 |
| Conclusion..... | 73 |
| Les références bibliographiques | 75 |
| Les annexes | 82 |



INTRODUCTION

Introduction générale

Introduction générale

Les huiles végétales jouent un rôle majeur dans notre alimentation, elles assurent tout d'abord une fonction nutritionnelle : elles contribuent à l'apport d'énergie, elles sont source d'acide gras indispensable, en particulier d'acide linoléique, et d'acide alphalinoléique. Ces huiles sont consommées directement sous forme d'huile raffinée ou vierge ou indirectement via de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire.

Les huiles végétales assurent des fonctions technologiques, en particulier comme moyennes de transport de chaleur en cuisson (cas de fritures), agent d'enrobage et démoulage. Ou comme supports d'arômes et colorants lipophiles.

L'étude de la valeur nutritionnelle et de la toxicité des huiles chauffées est un sujet qui préoccupe jusqu'à présent beaucoup de chercheurs. Les altérations des huiles au cours d'un traitement thermique se traduisent par la modification des caractéristiques organoleptiques et une diminution de la valeur nutritionnelle, mais ce qui accroît aussi les risques pour la santé.

L'oxydation est la cause principale de détérioration des huiles. En effet, cette dégradation oxydative dépend de plusieurs facteurs : composition en acides gras de l'huile, présence d'antioxydants ou pro oxydants, température, présence d'oxygène, de métaux lourds, (Kalogianni et al., 2009). En effet, la conséquence de cette dégradation est la perte des qualités organoleptiques, nutritionnelles et hygiéniques (Warner, 2002)

Les huiles comestibles contiennent des acides gras insaturés alimentaires à haute énergie qui ne sont pas seulement une partie essentielle de la nutrition humaine, mais contribuent également de manière significative au transport des nutriments dans le corps (2). Dans le processus de chauffage, la nature chimique de l'huile se détériore, surtout à la présence des AG insaturés en raison de la formation de composés qui pourraient être toxiques lorsque sa consommation est modérée, et très nocifs pour la santé de l'homme lorsqu'elle est chronique.

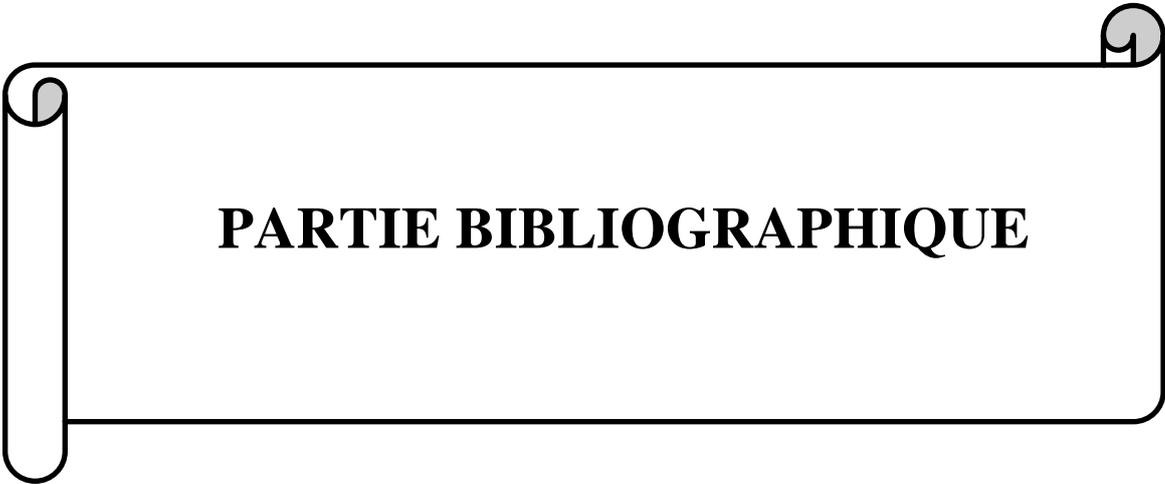
L'objectif de cette étude consiste à déterminer les changements physico-chimiques et nutritionnels de quelques huiles végétales comestibles telles que « Elio » ; « Fleurial », et l'huile d'olive : « Tristars » et « Ifri », avant et après 2h ; 4h ; 6h ; 8h ; 10h d'un traitement thermique à 180°C.

Introduction générale

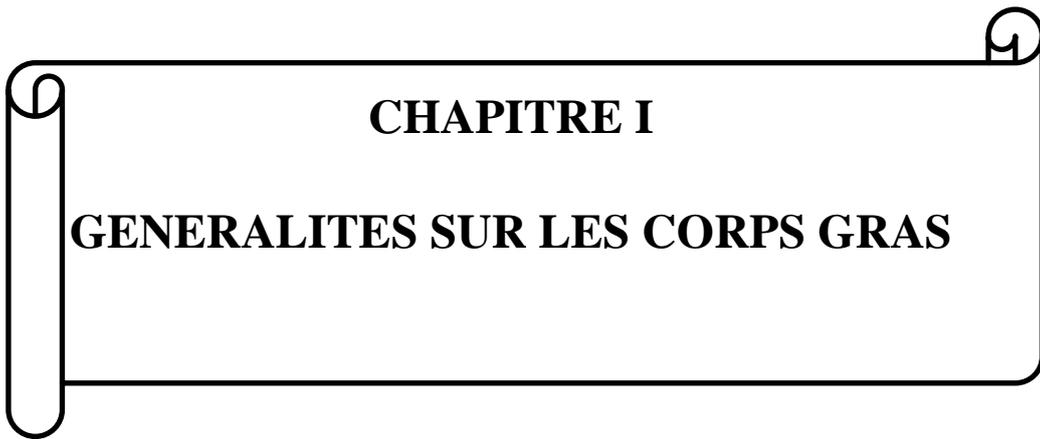
Notre travail est réparti en deux parties :

- Une partie bibliographique qui inclura des généralités sur les corps gras (CG) les huiles végétales et les altérations des huiles alimentaires.
- La deuxième partie représente la partie expérimentale où nous présenterons les techniques utilisées :
 1. Détermination de quelques caractéristiques physico-chimiques des huiles
 2. Quantification des acides gras par le GC/MS.
 3. Le deuxième axe consiste quantifier les composés phénoliques, les pigments et évaluer l'activité antioxydante par le DPPH de nos huiles.

Enfin les résultats obtenus des caractéristiques physico chimiques ; de la composition des huiles et leur activité antioxydant sont interprétés à la lumière de la littérature. Le travail est clôturé par une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats issus de cette étude et présentera les perspectives de recherche.



PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES CORPS GRAS

CHAPITRE I**GENERALITES SUR LES CORPS GRAS****I.1. Historique**

L'histoire de la chimie des graisses a débuté aux 17^e et 18^e siècles. Elle a connu son plein essor au 19^e siècle suite aux travaux de Chevreul qui démontra que la plupart des graisses étaient constituées d'acides gras et de glycérol et identifia plusieurs acides gras. Au 20^e siècle furent décrits les acides gras essentiels, la cascade des acides gras n-3 aboutissant aux prostaglandines et prostacyclines, les voies métaboliques énergétiques, et la structure et la fonction des lipoprotéines.

Les chimistes se sont penchés sur les corps gras à partir du XVII^e siècle, sans vraiment comprendre leur hétérogénéité. En 1669, l'alchimiste allemand Hennig Brandt (1630-1692) a été le premier à pouvoir isoler la graisse dans un état pur et souligner sa richesse en phosphore. En 1673, Otto Tachenius (1610-1680), apothicaire et alchimiste allemand, intéressé par la fabrication des savons, suspecta les corps gras de contenir des acides (SCHLIENGER J. -L, 2019).

I.2. Définition

Les corps gras sont des aliments dont le pourcentage en lipides est très élevé. Ils comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animales, les beurres et les margarines; les premières sont composées uniquement de triglycérides et quelques constituants mineurs, tandis que les beurres et les margarines sont des émulsions d'une phase aqueuse dans une phase grasse douées de propriétés plastiques (UZZAN, 1992) ; (VIERLING, 2003) . La distinction entre huile et graisse repose sur le point de fusion. Les huiles sont fluides à la température de 15°C tandis que les graisses sont solides ou concrètes à la même température (FRENOT M, et *al.*, 2001). En alimentation, on distingue les corps gras visibles et les corps gras invisibles ou cachés. Les corps gras « visibles », sont des matières grasses isolées du tissu adipeux des animaux (saindoux, suifs), des graines oléagineuses (huile d'arachide, de tournesol et de colza), de germe de graines (maïs), de fruits oléagineux (olive, coprah, palme) ou du lait (beurre). Les corps gras « invisibles », font partie intégrante du tissu que l'on consomme : viandes, poissons, fromages, noix (TREMOLAIRES, et *al.*, 1980) ; (FRENOT M, et *al.*, 2001).

I.3. Classification des corps gras

On peut classer les corps gras selon plusieurs critères :

I.3.1. Selon l'origine

I.3.1.1. Source animale

Les CG d'origine animale (tissus adipeux des animaux) peuvent provenir du porc (saindoux), du bœuf (suif), du cheval (huile de cheval), des poissons et mammifères marins (huiles de foie de morue) et de la vache (beurre) (GRAILLE J, 2003). Pour le beurre, c'est un cas particulier, puisqu'il ne provient pas des tissus adipeux, mais du lait qui ne contient guère plus de 3% de matière grasse (MG). Les CG sont parfois classés, non pas en fonction de leurs sources, mais selon leurs consistances : état fluide (huiles de soja, tournesol, colza, olive...), état solide (graisses et huiles de coco, de palmiste...etc.).

I.3.1.2. Source végétale

Les CG sont issus des graines oléagineuses comme : le tournesol, le soja, le coton, le maïs, l'arachide et le colza ou de fruits oléagineux tels que le palme, l'olive, la noix et l'amande.

I.3.1.3. Source mixte

Une combinaison entre les deux sources précédentes on trouve par exemple la margarine standard à base d'huiles végétales et de graisses de poisson.

I.3.2. Consistance à température ambiante

À température ambiante 15°C on trouve on trouve deux types des corps gras, (FREDOT, 2005), classé dans tableau 1.

Tableau 1 : Classification des corps gras selon leur consistance à température ambiante :

| CG fluides | CG concrets ou solide |
|--|--|
| Huiles d'Arachide ; Huile de Colza ; Huile de Soja et l'Huile de Noix. | Huile de palme et de palmiste ; Huile de coprah ; Margarines végétales et le Beurre. |

I.3.3. Rôle physiologique

Dans notre organisme, les lipides ont plusieurs fonctions, on cite les quatre principales :

1- Réserve d'énergie

Sous formes de triglycérides on trouve les lipides stockés dans les tissus adipeux, ils représentent une valeur énergétique où 1g de lipides donne environ 9.3 Kcal, en parallèle les sucres accordent 4 Kcal.

2- Un rôle structural

Les acides gras sont utilisés pour synthétiser d'autres lipides, en particulier les phospholipides qui forment des membranes autour des cellules et des organites, où ces derniers confèrent des propriétés physiques particulières à la membrane comme l'élasticité et la viscosité.

3- Un rôle de messenger

Les acides gras sont des précurseurs de plusieurs messagers intracellulaires et extracellulaires. Par exemple, l'acide arachidonique est un précurseur des eicosanoïdes, une hormone impliquée dans l'inflammation et la coagulation du sang.

4- Un rôle de transport de vitamines

Les corps gras alimentaires transportent quatre vitamines liposolubles : A, D, E et K (SEGHIER, et *al.*, 2014).

I.3.4. L'analyse élémentaire

Classification des corps gras selon l'analyse élémentaire (FRENOT M, et *al.*, 2001).

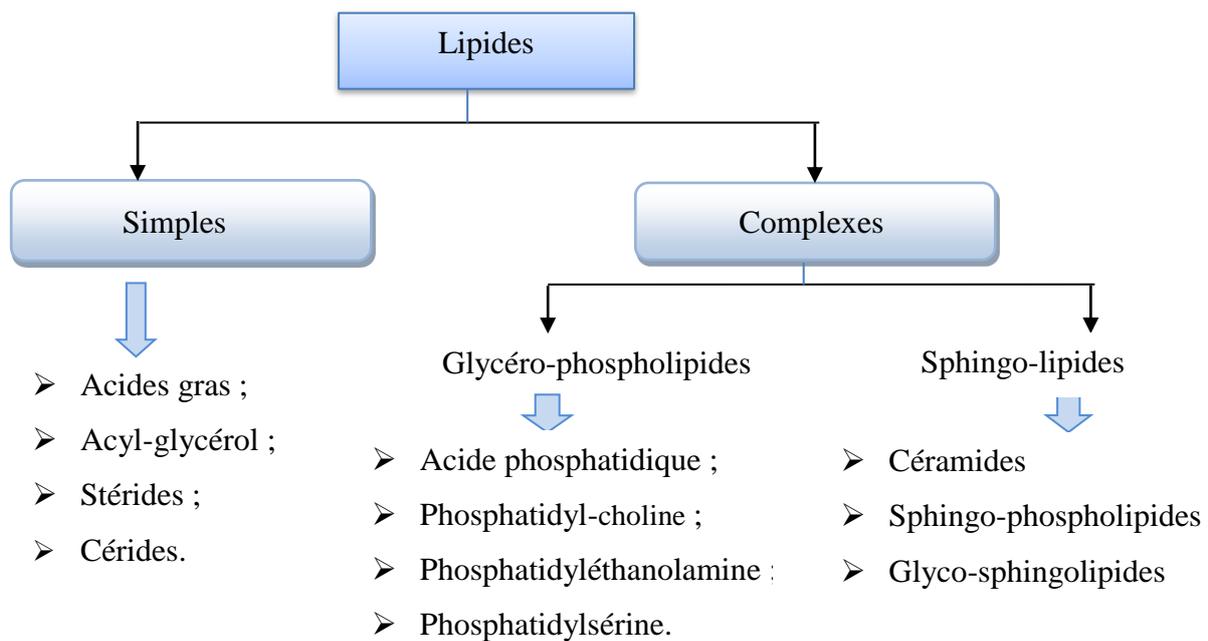


Figure 1: Classification selon l'analyse élémentaire.

I.3.5. Saponification

D'après (JEANTET R, et *al.*, 2006), on distingue les lipides selon le paramètre de saponification en deux types classés dans le tableau (2)

Tableau 2 : Classification des corps gras selon la propriété de saponification

| Lipides saponifiables | Lipides non saponifiables |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Acylglycérol ; ✓ Phospholipides ; ✓ Cires ; ✓ Stérides ; ✓ Cutine ; | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Hydrocarbures ; ✓ Pigments ; ✓ Stérols ; ✓ Vitamines liposolubles ; |

I.4. Propriétés des corps gras

I.4.1. Physiques

Tableau 3 : Tableau représentatif des propriétés physiques des acides gras.

| Propriétés | Caractérisation |
|------------------------|---|
| Etat naturel et aspect | On sait que les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique. |
| Densité | C'est la masse de l'unité de volume exprimée en grammes par cm ³ à la température. La densité des huiles végétales varie de 0.915 à 0.964. La densité des corps gras animaux varie de 0.866 à 0.933. |
| Le point de fusion | Point de fusion est la T° à laquelle une molécule passe de l'état solide à l'état liquide. Quand le nombre de carbone dans un AG augmente, la valeur du point de fusion augmente. Par contre, la présence d'une ou plusieurs insaturations la fait baisser Invalid source specified.. |
| Solubilité | Les lipides sont insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques (éther éthylique, essence, chloroforme, hexane ...etc.) |
| La viscosité | La viscosité des acides gras et des triglycérides est liée à leurs structures à la longueur de la chaîne et à leur saturation |

I.4.2. Chimiques

Les propriétés chimiques des glycérides dépendent essentiellement de celle des acides gras qui les constituent.

a. L'indice d'iode

L'indice d'iode est le degré d'insaturation d'un acide gras contenu dans une huile donnée. Il est en rapport direct avec le degré d'oxydation d'une huile, plus une huile est insaturée plus son indice d'iode est plus élevé. L'indice d'iode représente le nombre de grammes d'halogène fixé par 100 g de produit exprimé en mg d'iode. La connaissance de l'indice d'iode (quantité d'iode susceptible de réagir sur les liaisons des acides gras) permet

de porter un premier jugement sur l'aptitude à la combustion de l'huile (NOVIDZRO et *al.*, 2019).

b. Indice d'acide

La détermination de l'acidité permet d'estimer la quantité d'acides gras libres dans un corps gras. Ces acides sont responsables plus d'une grande facilité au rancissement. L'indice d'acide est le nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de corps gras (NOVIDZRO, et *al.*, 2019).

c. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde d'un corps gras il est exprimé en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme d'huile. L'oxygène actif est l'oxygène existant sous forme de peroxyde qui permet oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. Il permet d'apprécier le degré d'oxydation d'une huile. Plus une huile est insaturée, plus elle est sensible à l'oxydation ; il croît avec l'insaturation de l'huile, et la peroxydation lipidique peut être évaluée par la mesure de la disparition des acides gras polyinsaturés la consommation d'oxygène et I₂ libéré au cours de la réaction d'oxydation (NOVIDZRO, et *al.*, 2019).

d. Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras combinés (esters) présents dans un gramme de corps gras.

I.5. Composition des corps gras

Un corps gras (huile ou graisse) est composé d'une grande variété de constituants que **la figure 2** présente de façon panoramique ; les triglycérides sont très largement majoritaires (95-99 %) : ils sont composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tels que les phospholipides (0,1-0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glycéridique (0,1 à 3 %) principalement représentés par les stérols et les tocophérols, tocotrienols mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène, des composés phénoliques, etc.

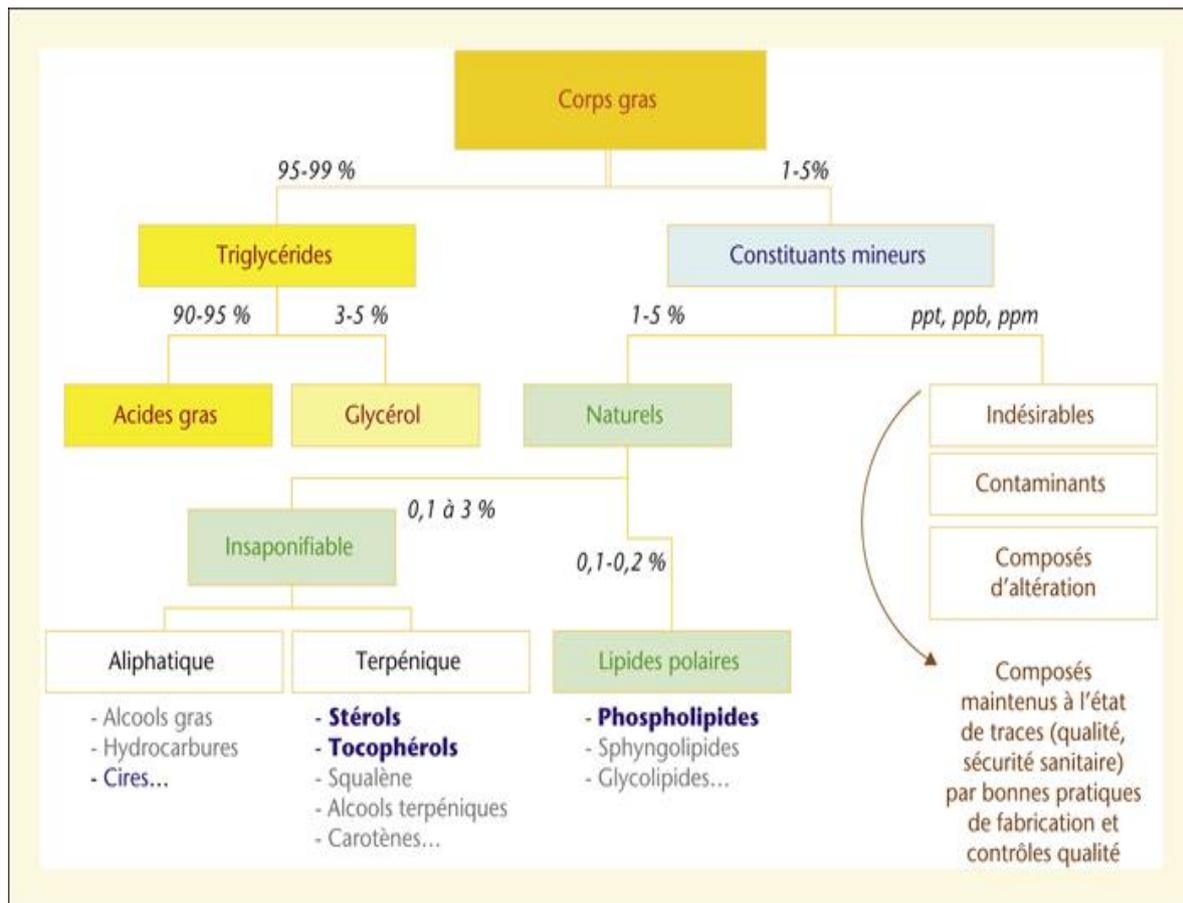


Figure 2 : Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés (MORIN O, et al., 2012).

I.5.1. Constituants majeurs

I.5.1.1. Triglycérides

Les corps gras sont des mélanges très complexes de triglycérides dont les structures et les propriétés varient de façon minimale d'un triglycéride à son isomère le plus proche. Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à trois molécules d'un même acide gras, le triglycéride formé est dit « homogène ». Dans le cas contraire, le triglycéride est dit « mixte ou hétérogène » (WOLF J.P, 1992).

I.5.1.2. Les acides gras

Les acides gras ce sont des molécules qui se composent habituellement d'une chaîne carbonée linéaire, de longueur très variable, portant un groupe carboxylique à une extrémité et un groupe méthyle à l'autre (ADERIAN J, et al., 2003), ce sont des constituants des graisses et des lipides membranaires. Ces composés peuvent être saturés, ou insaturés, hydroxylés ou

ramifiés (WOLF J.P, 1992). La fonction acide carboxylique réagit avec les alcools et les amines pour former des esters et des amides, c'est sous cette forme combinée qu'ils existent dans les aliments (FRENOT M, et al., 2001). Les acides gras sont classés selon le nombre d'atome de carbone et d'insaturation présents dans leur structure ce qui leurs confèrent des propriétés différentes. On peut classer les acides gras en trois grands groupes qui diffèrent entre eux par la longueur de la chaîne carbonée consécutive et par le type de liaisons (simples ou doubles) entre les atomes de carbone de cette chaîne représentés dans la **figure 3**.

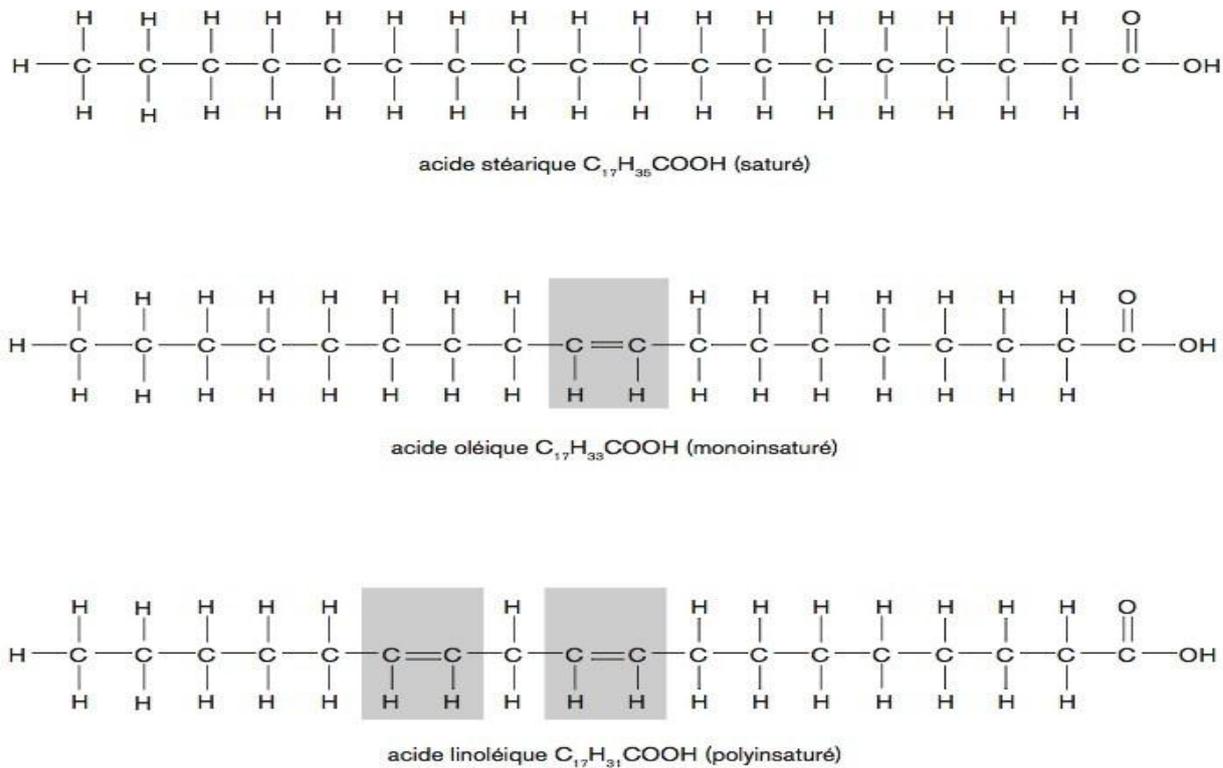


Figure 3 : Formule chimique des acides gras saturés et insaturés.

1. Acides gras saturés (AGS)

Les acides gras saturés contiennent exclusivement des liaisons simples entre les atomes de carbones (NORRIS S, 2005). Ce sont des molécules d'intérêt biologique, c'est leur excès qui pose problème (LEGRAND P, 2009), ils ne devraient pas représenter plus du quart des acides gras de l'alimentation car ils peuvent augmenter le cholestérol total et donc le risque cardiovasculaire (LECERF J-M, 2009). Dans les huiles les acides gras les plus fréquemment rencontrés sont l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0). Les acides gras saturés ayant un nombre de carbone supérieur à 10 sont solides et assez stables à la température ambiante (WEIL JH, 1995).

2. Acides gras insaturés (AGI)

Les acides gras insaturés se présentent sous deux formes

2.1. Acides gras mono insaturés (AGMI)

Un acide gras mono insaturé contient une seule double liaison (C=C), de géométrie cis ou trans, et une formule chimique de la forme $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_p - \text{COOH}$ où n et p sont des nombres entiers positifs ou nuls. L'acide oléique (18 :1n-9) est l'un des plus abondants cette double liaison peut se situer en différents points de la chaîne carbonée. Les acides gras (mono-insaturés) ont une influence sur le taux de cholestérol sanguin. On considère comme des éléments protecteurs des maladies cardio-vasculaires. En effet, ils sont reconnus pour abaisser le mauvais cholestérol (cholestérol LDL) et pour augmenter le bon cholestérol (cholestérol HDL).

2.2. Acides gras polyinsaturés (AGPI)

Les acides gras polyinsaturés possèdent plusieurs doubles liaisons qui peuvent être chacune de géométrie soit cis, soit trans, soit combinés cis /trans. Il arrive cependant de rencontrer des doubles liaisons « non-méthylène interrompues » (NMI), soit « isolées », c'est-à-dire séparées par plusieurs carbones, soit « conjuguées » c'est-à-dire séparées par une seule simple liaison, sans carbone intermédiaire (NAUDET, 1992). Il existe deux familles d'acides gras polyinsaturés essentiels, nommés n-3 (ou oméga-3) et n-6 (ou oméga-6) par rapport à la position de la dernière double liaison et à C terminale. Deux acides gras sont à l'origine de ces familles. Il s'agit de l'acide α -linoléique, le précurseur des oméga-3, et l'acide linoléique, qui est le précurseur de la famille des oméga-6. Ces deux acides gras sont indispensables car ils ne sont pas synthétisables par l'organisme. Seule l'alimentation peut nous les fournir.

I.5.2. Constituants mineurs

1. Les stérols

Selon l'origine biologique on peut classer les stérols en quatre répartitions, les stérols animaux (Zoo stérols), stérols végétales (Phyto-stérols), stérols des champignons inférieurs (Myco-stérols) et les stérols des algues. Ces composés sont naturellement présents dans les huiles. Les stérols constituent une fraction importante de l'insaponifiable car ils représentent environ de 30 à 70 %. Les graisses animales contiennent un stérol unique ou largement prépondérant (teneur supérieure à 98 %), le cholestérol. Par contre les lipides végétaux

renferment en général de deux à cinq stérols majoritaires (plus de 5 % de la fraction stérolique) (I. M. JAWAD, et *al.*, 1984).

2. Les tocophérols

Les tocophérols sont parmi les antioxydants naturels les plus efficaces en raison de leur contribution à la stabilité oxydative des huiles végétales (tournesol, maïs, soja, colza). De point de vue structural, ces composés se présentent essentiellement sous quatre formes α , β , γ et δ constitués d'une chaîne carbonée associée à un groupement quinone (M. RAHMANI, et *al.*, 1998) ; (IGHIL, et *al.*, 2016).

3. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures présents dans les huiles végétales sont à chaînes linéaires ou cycliques, saturées ou insaturées. Le représentant essentiel des hydrocarbures est le squalène (C₃₀H₅₀)⁴ (poly-terpène). On distingue aussi parmi les hydrocarbures insaturés les caroténoïdes dont les α , β et γ -carotènes (T. VERLEVEN, et *al.*, 2001).

4. Phospholipides

Ce sont des esters de glycérol dont une fonction alcool est naturellement estérifiée par une molécule d'acide phosphorique, elle-même associée à une amine ou un sucre. Ces molécules sont dites amphiphiles, car, elles possèdent un pôle hydrophile et un pôle lipophile et ont donc des propriétés émulsifiantes (CHIBANE, et *al.*, 2015)(CHIBANE & HIDEUR, 2015).

5. Les cires

Ce sont des mélanges complexes d'esters d'acides gras et d'alcools gras (C₁₈ à C₃₀). Chez les végétaux, elles contribuent à la formation des pellicules protectrices des graines et des fruits. Elles peuvent également s'accumuler dans certains tissus (BOULGHITI OUMAR, et *al.*, 2019).

6. Insaponifiable

L'insaponifiable est constitué de composés qui après hydrolyse basique (saponification), sont très peu solubles dans l'eau mais solubles dans des solvants traditionnels des corps gras. La proportion d'insaponifiable varie pour un corps gras non raffiné (brut) de 0.2 à 2% (moyenne aux environs de 1%) ; elle est fonction de l'origine et des traitements subis par le corps gras (raffinage).

CHAPITRE II**LES HUILES VEGETALES****II.1. Introduction**

En général, les huiles végétales concrètes ou fluides proviennent de la partie dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent enfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes ou retrouvées dans l'enveloppe charnue du fruit (SALAS, et *al.*, 2009). On les différencie généralement par leurs points de fusion. En effet, les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, alors que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (LECERF J-M, 2011). Les huiles végétales comestibles sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile (CODEX ALIMENTARIUS, 1993).

II.2. Définitions**II.2.1. Les graines oléagineuses**

Les oléagineux représentent la famille de végétaux dont on peut extraire de l'huile (oleum en latin). Les graines oléagineuses sont les « embryons » des plantes, et les fruits secs oléagineux sont des fruits secs à coquille épaisse, on les cultive spécifiquement pour leurs graines ou leurs fruits gras dont on extrait l'huile à des fins alimentaires, énergétiques ou industrielles. La culture des oléagineux (soja, coton, arachide, tournesol, colza, coprah et palmier à huile) remonte à des origines agricoles. La culture du soja en Chine et au Japon remonte à plus de 5 000 ans.

II.2.2. Les huiles alimentaires

L'huile alimentaire est une matière grasse insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques tels que l'éther, le benzène...etc. Les huiles et les graisses alimentaires sont préparées à partir de graines ou de fruits oléagineux, germes ou pépins de production végétale. On différencie généralement les huiles des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C alors que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (UZZAN A, 1984).

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

II.3. Composition des huiles végétales

Le tableau (4) résume la composition de quelques huiles végétales

Tableau 4 : La composition en acides gras des principales huiles végétales (en % du total des acides gras (WITHNEY M, et *al.*, 1993).

| | Arachides | Tournesol | Olives | Soja | Maïs | Colza |
|------|-----------|-----------|--------|------|------|-------|
| AGS | 21 | 14 | 12 | 16.5 | 13.5 | 7 |
| AGMI | 57 | 22 | 81 | 25.5 | 28.9 | 81 |
| AGPI | 22 | 64 | 7 | 58 | 57.6 | 12 |

II.4. Procédé d'obtention de l'huile d'olive et les huiles raffinées

II.4.1. Huile d'olive

Selon le conseil oléicole international (COI), l'huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit de l'olivier par des procédés physiques sans l'intervention de solvant, à la différence des autres huiles végétales, l'huiles d'olive ne nécessite aucune étape de raffinage ni aucune transformation chimique. L'huile d'olive possède une composition nutritionnelle équilibrée en acides gras, modérée en acide palmitique et très riche en acide oléique. Néanmoins, c'est la présence de composés phénoliques particuliers qui lui confère une haute stabilité contre l'oxydation avec une couleur et une saveur uniques la distinguant des autres huiles.

Le processus d'extraction de l'huile à partir de l'olive libère des aldéhydes et des alcools volatils à six atomes de carbone responsables de son arôme caractéristique. Les olives en développement contiennent des chloroplastes capables de fixer le CO₂ contribuant ainsi à l'économie en carbone du fruit. La qualité générale de l'huile d'olive dépend directement de ce stade de maturation de l'olive (AL-AZZAWIE HF, et *al.*, 2006).

II.4.1.2. Procédé d'extraction de l'huile d'olive**1. Effeillage**

C'est une opération fondamentale qui doit être généralisée à toutes les unités pour éviter une coloration trop verdâtre de l'huile ce qui traduit un excès d'amertume, et la dégradation facile lors de la conservation.

2. Lavage

Les graines sont nettoyées lors de leur réception en usine afin d'éliminer tous les corps étrangers qui pourraient nuire à la qualité des huiles et des tourteaux par immersion des olives dans un bac d'eau ou dans les installations modernes, dans des laveuses qui maintiennent l'eau en mouvement forcé pour améliorer le résultat de l'opération. L'eau utilisée doit être propre et renouvelée fréquemment.

3. Broyage

Les olives sont broyées complètement avec leurs noyaux pendant 15 à 30 minutes, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène avec une bonne consistance. Le broyage a pour but la rupture des cellules de la pulpe, le concassage du noyau et l'écrasement ce qui engendre la libération de l'huile des vacuoles avec la formation des gouttelettes aux dimensions plus grandes qui permettent la séparation des autres phases. Il existe deux types de broyeurs ; l'ancien modèle : les broyeurs à meules en pierres, et moderne appelé broyeurs mécaniques.

4. Malaxage

C'est une étape indispensable quoi que ce soit la technique de trituration, afin d'homogénéiser et de concentrer les gouttelettes de l'huile dispersées dans la pâte broyée en gouttes de dimensions plus grandes pour séparer des autres phases solides et liquide aqueuse. Cette opération est réalisée avec un malaxeur (à des bacs fermés pour retenir les arômes et limiter l'oxydation) muni d'un système de réchauffement contrôlé, où la pâte ne doit pas dépasser 27°C pendant 15 et 30 minutes, pour que l'huile puisse porter la mention « extraction à froid ».

5. Procédés de séparation des phases**5.1 Procédé en discontinu ou système de presse**

Ce sont les systèmes classiques par pression avec broyeurs. Ce broyage des olives suivi du malaxage se font sous des meules. La pâte est composée de grignon et un moult contenant l'huile et les margines. Elle est ensuite empilée sur les scourtins à raison de 5 à 10kg/scourtin. L'application de la pression sur la charge des scourtins doit être réalisée de

manière progressive. La pression exercée lors de cette étape varie de 200 à 400 bars en fonction de l'humidité de la pâte d'olive. Sous ces conditions de pression, le mélange eau / huile va sortir de l'empilement de scourtin soit par le bord extérieur, soit par l'aiguille centrale. Les matières solides (fragments de noyaux, de pulpe et de peau) restent quant à elles emprisonnées dans les fibres de nylon. La séparation de l'huile des margines se fait par décantation ou centrifugation. (**Annexe 1**)

5.2 Procédé en continu ou par centrifugation

Le progrès technologique a permis le développement de systèmes automatisés et moins fastidieux que les presses. L'introduction de ces procédés (continus) a permis la réduction des coûts de transformation et la durée de stockage des olives afin de réduire l'acidité.

5.2.1 Le système à trois phases

Les centrifugations à trois phases ont été les premières à être développées. La pâte obtenue après broyage des olives se compose de solide, d'huile et d'eau de végétation. La pâte, une fois malaxée, modérément fluidifiée avec de l'eau tiède passe dans une centrifugeuse horizontale où s'effectue la séparation entre l'huile, la phase aqueuse et les grignons. Ces centrifugeuses sont dites à trois phases car elles séparent: les grignons; l'huile avec un peu d'eau ; les margines avec un peu d'huile. Pour une bonne séparation huile-eau et margine huile, les phases aqueuses subissent chacune une centrifugation verticale. (**Annexe 2**)

5.2.2 Le système à deux phases

Ce système permet l'élaboration d'huile d'olive sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de l'eau (à la pâte obtenue après le malaxage) dans le décanteur, ce qui fait que ce dernier sépare l'huile et le mélange grignon-eau de végétation en une unique phase de consistance pâteuse appelée grignon humide ou grignon à deux phases. L'humidité des grignons ainsi obtenue est donc relativement élevée et peut approcher les 60%. L'intérêt majeur de ce type de système est qu'aucune étape supplémentaire n'est requise après centrifugation, l'huile d'olive sera directement séparée des grignons humides. (**Annexe 3**)

6. Décantation et stockage

La décantation a pour but :

- Homogénéiser la quantité produite ;
- Eliminer la fraction air occlus de la centrifugation ;
- Atteindre une température adéquate ;
- Se débarrasser de la mousse à la surface ;
- Des fonds de décantation ;

- Permettre le classement de l'huile en fonction et ses caractéristiques physico-chimiques et organoleptique.

L'huile d'olive extra doit être immédiatement stockée dans des cuves en inox et des piles souterraines afin d'éviter l'oxydation. La température à l'intérieur des cuves ou des piles doit être comprise entre 12 et 22° C.

7. Mise en bouteille et étiquetage

L'unité de mise en bouteille ou l'unité de conditionnement doit comprendre des espaces couverts et indépendants les uns des autres. Ces espaces couverts doivent être conçus en fonction de la capacité de production et de la taille des équipements nécessaires. Chaque espace couvert doit être réservé pour le stockage des matières premières ou autre. Une fois embouteillée, l'huile d'olive doit être conservée à l'abri de la chaleur et de la lumière.

8. Filtration

Une filtration est peut être réalisée avant le conditionnement de l'huile, ce qui permet de se débarrasser de toute particule solide, au moyen de filtres utilisant des auxiliaires autorisée (terre de diatomée et cellulose).

II.4.2. Les huiles raffinées

II.4.2.1. Huile de tournesol

L'huile de tournesol est jaune pâle, pratiquement dépourvue de goût, préparée à partir des graines de tournesol. On distingue deux classes de tournesol, le standard et l'oléique. Pour le tournesol standard, les huiles ont comme caractéristique essentielle, la richesse en acide linoléique 60 à 70% et 15 à 20% d'acide oléique (DELPLANQUE, 2000). Elle est due à un système enzymatique appelé desaturase (BOYELDIEU J, 1991). L'apparition du tournesol oléique fut mentionnée pour la première fois en Russie dans les années 70 ; les huiles extraites sont riches en acide oléique (83%) (KARLESKIND A, et *al.*, 1992). Comme toutes les huiles végétales très insaturées, l'huile de tournesol est sensible aux températures élevées ; elle ne peut être chauffée trop fort (ne pas dépasser 180°C) ni pour trop longtemps (WIBOUT, 1986). 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.

II.4.2.2. Traitement des huiles raffinées

L'huile contenue dans les graines oléagineuses (42% à 43% pour le colza, 44 à 45% pour le tournesol) est stockée dans les cellules oléifères sous forme de globules, organes de stabilisation et de stockage des réserves lipidiques des graines appelés oléosomes. La trituration des graines met en œuvre un ensemble d'opérations technologiques pour déstructurer les oléosomes afin de libérer l'huile dans les cellules et de l'extraire ensuite avec un rendement optimum (DEYMIE, et *al.*, 1998). (**Annexe 4**)

Les huiles végétales brutes, issues de la trituration des oléagineux, doivent être purifiées ou raffinées avant consommation, afin d'éliminer les impuretés (aspect trouble, couleur prononcée, saveurs typées) (EVRARD, et *al.*, 2007). Le raffinage a pour but de débarrasser ces impuretés en s'attachant, avec une efficacité toujours optimisée, à respecter les propriétés intrinsèques de l'huile en maintenant à leur niveau initial tous les micronutriments bénéfiques pour la santé (tocophérols, stérols, vitamines ...). La transformation des graines en huile et tourteau, dénommée techniquement trituration, est réalisée industriellement par la série d'opérations mécaniques suivantes (DUPIN, et *al.*, 1992) :

II.4.2.2.1. Traitement des graines

1- Nettoyage

Les graines stockées sont nettoyées lors de leur réception en usine afin d'éliminer tous les corps étrangers qui pourraient nuire à la qualité des huiles et des tourteaux par tamisage (Tamis rotatifs, tamis vibrants) et par passage entre des aimants (EVRARD, et *al.*, 2007).

2-Décorticage

C'est l'une des opérations les plus importantes de la trituration et influentes sur les rendements (MOUNTASSER A, et *al.*, 1999). Le décorticage des graines est réalisé sur les graines oléagineuses en fonction de l'importance de la coque et de la facilité avec laquelle cette coque peut être enlevée. L'intérêt du décorticage est de se débarrasser des matières sans valeur pour l'alimentation animale, mais surtout de faciliter les traitements qui suivent (KARLESKIND A, et *al.*, 1992).

3-Broyage et aplatissage

Cette opération a pour but de réduire la dimension des fruits ou des oléagineux afin de faciliter le travail des presses ou l'action du solvant. Elle s'effectue sur des broyeurs à

cylindres cannelés (TREMOLIERES J, et al., 1984). Pour l'aplatissage, les graines sont chauffées à 60°C afin d'être laminées entre des cylindres lisses. Cette opération contribue largement au rendement d'extraction de l'huile (EVRARD, et al., 2007).

4-Cuisson

La cuisson est une étape de préparation des graines très importante pour l'efficacité de pressage et la qualité des huiles (WILLIAMS, M.A, 1997). Les graines sont cuites à une température proche de 80-90°C (EVRARD, et al., 2007).

En 1992, **Karleskind** (KARLESKIND A, et al., 1992) confirme que la cuisson permet :

- Un réglage de l'humidité entre 3 à 5% selon les graines.
- Un accroissement de la fluidité de l'huile.
- Un accroissement de la plasticité des graines.
- La rupture des parois de cellules grasses supplémentaires.
- La coagulation des fractions protéiques de la graine.
- La stérilisation détruisant des salmonelles par exemple.
- La désactivation des enzymes thermosensibles (myrosinases).
- La destruction de substances toxiques thermolabiles.

5-Pression

Les flocons cuits, puis séchés, passent dans des presses continues. Cette opération permet d'extraire environ la moitié de l'huile contenue dans la graine. L'huile recueillie dite "huile brute de pression", chargée de matières solides est clarifiée par tamisage et décantation avant stockage. Les graines partiellement déshuilées au cours de l'opération de pression, encore appelées "écailles de presse", "tourteaux gras" ou "tourteaux expellers", contiennent encore 20% d'huile (EVRARD, et al., 2007).

6-Extraction

La récupération de l'huile résiduelle contenue dans les "écailles de presse" se fait par extraction au solvant (hexane). Cette opération est utilisée avec des extracteurs continus à percolation dans lesquels le solvant est pulvérisé sur le tourteau puis recyclé à plusieurs reprises. Le solvant s'enrichit graduellement en huile tandis que le tourteau s'appauvrit en matières grasses. Cette opération résulte deux produits : un mélange huile-solvant appelé

miscella qui doit être distillé pour récupérer l'huile et un tourteau déshuilé (2% d'huile résiduelle) mais imprégné de solvant qu'on doit être récupérer (EVRARD, et *al.*, 2007).

II.4.2.2.2. Raffinage

Les opérations du raffinage des huiles et graisses sont les suivantes (**Annexe 4**) :

a) Dégommage

Le dégomme a pour but d'éliminer les cires et mucilages pour éviter des dépôts ultérieurs dans les bouteilles et la formation de mousses à température élevée. La dégomme est effectuée par lavage de l'huile avec de l'eau légèrement acidulée ou additionné de phosphate. Les mucilages sont récupérés sous forme de pâtes de dégomme (TREMOLIERES J, et *al.*, 1984).

b) Neutralisation

La neutralisation vise à éliminer les acides gras libres, présents dans la matière grasse, qui risquent de lui donner un goût désagréable (DUPIN, et *al.*, 1992). La neutralisation par des bases élimine les acides gras sous forme de savons appelés souvent « pâtes de neutralisation » ou « soap stocks » que l'on sépare ensuite par centrifugation en même temps que d'autres impuretés (DUPIN, et *al.*, 1992); (KARLESKIND A, et *al.*, 1992).

c) Lavage

L'huile de neutralisation retient toujours de petites quantités de savon en solution ou en fines suspensions qui sont éliminées par deux lavages successifs ; le premier avec une solution aqueuse de Na Cl à 8-10% chauffée à la température de 95°C qui incite la coagulation des petites particules de savon, le second avec de l'eau chaude à 80-85° C d'un volume de 7 à 10 % du volume de l'huile. La séparation se fait par une décantation (TRITIAUX, et *al.*, 1997).

d) Séchage

Le séchage consiste à éliminer de l'huile l'eau qu'elle contient après lavages. L'huile lavée est séchée à la température de 105-110°C en agitant jusqu'à la disparition de la mousse formée en surface (TRITIAUX, et *al.*, 1997).

e) Décoloration

On recherche à éliminer les pigments et autres matières dissouts dans l'huile et préjudiciables à sa couleur et sa bonne conservation (DUPIN, et *al.*, 1992). La décoloration fait intervenir un agent d'adsorption introduit (de 0.2 à 2%) dans le décolorant. L'huile chauffée vers 90°C /110°C est agitée énergiquement sous vide pendant 30 minutes environ ; l'huile est ensuite refroidie et filtrée. Parmi les adsorbants autorisés, la pratique emploie principalement les terres décolorantes activées (argiles du type montmorillonites). (EVRARD, et *al.*, 2007).

f) Décirage (winterisation)

La wintérisation ou décirage consiste à provoquer la cristallisation et la maturation des cristaux de ces cires par refroidissement de l'huile vers 5-10°C. L'étape suivante de séparation est généralement réalisée par filtration en présence d'un adjuvant de filtration (de 0.2 à 1 % environ), identique à celui utilisé à l'étape de décoloration. Une étape de pré-décirage peut éventuellement être en œuvre au niveau de la neutralisation : l'huile est alors refroidie vers 30°C, mûrée à cette température et la fraction des cires cristallisées est ensuite séparée au niveau de la centrifugation, en même temps que les pâtes de neutralisation (EVRARD, et *al.*, 2007).

g) Désodorisation

L'objectif de la désodorisation étant d'obtenir un produit sans odeur ni goût désagréable, de couleur claire, de faible acidité et exempt de peroxydes. La qualité de l'huile désodorisée doit satisfaire à des valeurs normalisées en goût, couleur et aussi aux analyses physico-chimiques acidité, indice de peroxyde, stabilité oxydative, les résidus de pesticides et de mycotoxines éventuellement présents (TRITIAUX, et *al.*, 1997). C'est l'étape finale du raffinage en général. Elle consiste à une simple injection de vapeur d'eau dans l'huile chauffée à haute température (180-240°C) et sous un vide très poussé ; au terme de cette étape, l'huile présente un goût neutre ; elle est par la suite conditionnée sous azote afin de la protéger contre l'oxydation (EVRARD, et *al.*, 2007).

II.4.3. Techniques de transformations des huiles

Des procédés de modification, permettent de changer les propriétés physico-chimiques des corps gras naturel, ont été développés. Les procédés de transformation des corps gras ont deux objectifs principaux (MORIN, et *al.*, 2012) :

- ✓ Répondre à un besoin fonctionnel de matières grasses concrètes en matière de texturation par cristallisation et plus généralement pour assurer des propriétés de consistance, de plasticité, des caractères croustillant, croquant, etc. ;
- ✓ Améliorer la stabilité vis-à-vis des altérations oxydative et thermo-oxydative au cours des différentes utilisations.

Il existe principalement trois types de modification qui peuvent être utilisées séparément ou de façons combinées (BAUER W.J, et *al.*, 2010) :

II.4.3.1. Fractionnement

C'est un processus physique suscitant une séparation entre fraction à haut point de fusion (stéarine) et fraction à bas point de fusion (oléine). Le processus comprend une cristallisation partielle, suivie d'une séparation des cristaux et de la phase liquide. Cette dernière s'effectue dans des conditions modérées de température et de durée. La fraction à haut point de fusion est plus saturée que la fraction liquide. Certains composants, tels que les antioxydants naturels, sont également enrichis dans cette fraction (KELLENS M, 2000).

II.4.3.2. Hydrogénation

C'est un procédé chimique de transformation des corps gras qui agit sur les AG insaturés des TAG. L'hydrogénation permet de durcir un corps gras par saturation de chaînes insaturées d'AG qui le composent. Outre des caractéristiques de fusion modifiée, le corps gras hydrogéné présente une meilleure résistance à l'oxydation, ce qui permet notamment de limiter le rancissement (BAUER W.J, et *al.*, 2010).

II.4.3.3. Inter-estérification

Ce procédé physico chimique qui correspond à la modification de la structure glycéridique des corps gras par réarrangement moléculaire des AG sur le glycérol. Elle a pour but de modifier le comportement à la fusion d'une huile ou d'une graisse sans modifier la composition des AG. L'inter-estérification, permettant une meilleure maîtrise de la qualité à la fois fonctionnelle et nutritionnelle des matières grasses, et de nouveau utilisée pour des applications alimentaires (BAUER W.J, et *al.*, 2010).

II.5. La consommation et marché mondial des oléagineux

II.5.1. Dans le monde

Le marché mondial des oléagineux a connu un développement spectaculaire au cours des 30 dernières années aussi bien au niveau de la production des graines, des huiles et des

tourteaux que des échanges mondiaux. Le terme « oléagineux » désigne un ensemble de produits agricoles qui, une fois transformés ou triturés, donnent des huiles qui sont recherchées sur tous les marchés mondiaux. Le soja (*Glycine max L. Merrill*), c'est une plante appartenant à la famille des légumineuses, le soja représente 70% de la production mondiale des sept principales cultures oléagineuses : soja, coton, arachide, tournesol, canola/colza, coprah et graine de palmiste. Le tournesol (*Helianthus annuus*) appartient à la famille des composées. La teneur en huile des différentes variétés varie de 40 à 60%. Le tournesol représente 7% de la production mondiale de graines oléagineuses (4ème rang). (**Annexe 4**)

Les principaux pays producteurs de l'huile de :

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

II.5.2. En Algérie

Il existe sur le marché Algérien différentes marques d'huiles végétal alimentaire, quelle soient pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, le caisson ou la friture. En 2009, la consommation d'huiles végétales s'établissait à un peu plus de 12 kg/personne en Algérie (contre 17 kg en Tunisie et 12 kg au Maroc). L'huile d'olive, produit traditionnel ne représente que 13% de cette consommation. Elle est largement supplantée aujourd'hui par l'huile de soja (49%), de tournesol (13%), de colza (7%) et d'arachide (5%). A l'exception de l'huile d'olive, les autres huiles sont importées. Au total, le marché intérieur représenterait environ 430 000 t (RASTOIN J.L, et *al.*, 2014).

II.6. L'utilisation des huiles végétales

Les huiles végétales peuvent être de multiples usages :

- ❖ **Alimentaires** : friture et assaisonnement.
- ❖ **Cosmétiques** : savon et détergent.
- ❖ **Pharmaceutiques** : produit de beauté et de crème.
- ❖ **Energétique** : production d'électricité et biocarburant.

II.7. L'effet nutritionnel des huiles végétales

II.7.1. L'effet toxicologique

Selon **Causeret** (CAUSER J, 1982), la mortalité est due à l'administration de la fraction de monomères cycliques, car elle est beaucoup plus toxique que la fraction de polymères et c'est surtout l'acide linoléique qui est incriminé dans la formation de ces

composés. La toxicité est le risque sanitaire de l'utilisation et l'abus des graisses des huiles utilisées, dans la friture, reste encore un grand souci pour les nutritionnistes et les toxicologues car il y a des différents types de graisses : toutes ne réagissent pas de la même manière à un type de chauffage déterminé. De plus les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondi-aldéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes, mutagènes et athérogènes (cas des monomères cycliques et oxystérols).

II.7.2. L'effet thérapeutique

Il n'est pas évident d'un point de vue clinique, qu'une forte consommation d'acide gras polyinsaturés puisse conduire à des effets néfastes. Au contraire des résultats montrent que lorsque l'on place des graisses saturées par des AGPI en n-6, les patients sont moins enclins à développer des complications athérombotique (De Catrina R, et *al.*, 1994).

De nombreux cas, l'effet athérombotique des AGPI en n-3 est relativement faible, mais l'accumulation de ces différents effets sur les facteurs de risque diminue très significativement le risque cardiovasculaire, notamment via les facteurs de croissance, les cytokines et les molécules de signalisation ; particulièrement lorsque ces AGPI sont consommés à long terme, par des individus en bonne santé. Cela permet de dire qu'ils auraient un effet bénéfique sur la prévention de risque de cancer.

Chapitre III

LES ALTERATIONS DES HUILES ALIMENTAIRES

III.1. Les altérations des huiles

L'altération des huiles et des graisses est un phénomène complexe dépendant du type de corps gras, de traitement technologique subis aussi des conditionnements de conservation (présence d'air, lumière, catalyseurs, antioxydants...) et de mise en œuvre (cuisson, friture). L'oxydation des lipides est le principal mécanisme de d'altération des huiles végétales qui constitue un problème majeur en industrie des corps gras. En effet, ces altérations dues à la formation de produits d'oxydation des lipides provoquent des pertes nutritionnelles et sensorielles tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique (Echegaray et *al.*, 2022).

III.2. Les types des altérations des huiles

III.2.1. L'altération biologique

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes, qui sont généralement introduites par l'atmosphère ambiante, l'équipement de traitement non stérilisé, le contact humains, l'emballage et les insectes. Parmi ces micro-organismes, on a les germes lipolytiques qui peuvent parfois participer aux réactions d'hydrolyse et d'oxydation, et on a l'altération par l'*Aspergillus flavus* (le cas le plus étudié). Le contrôle microbiologique de ces produits est rarement appliqué (GUIRAUD J.P, 2003). L'action de ces micro-organismes a pratiquement pour résultat : la formation des enzymes génératrices d'acides gras, l'oxydation des aldéhydes et des cétones, ce qui traduit par la modification d'apparence, de texture, de saveur et aussi par l'apparition de produits (FRANCOIS, 1974).

III.2.2. L'altération chimique

III.2.2.1. Hydrolyse

Correspondant à la libération d'acide gras libre, dial glycérolés et mono-acyl-gcéroles à partir des acides gras contenus dans les corps gras suite à des réactions d'hydrolyse. Elle se produit dans le corps gras renfermant de l'eau, et se réalise sous l'action de micro-organismes lipolytiques. Les acides gras libres formés donnent un goût et une odeur désagréable au corps gras, caractéristiques de rance (FREDOT, 2012).

Il y a deux types d'hydrolyse :

1. Hydrolyse spontanée

Elle a lieu au cours du stockage et du traitement thermique des huiles, elle est favorisée par la présence d'acide gras libre et le taux d'humidité. Cette hydrolyse s'accompagne par une oxydation, car les acides gras libres s'oxydent 10 fois plus vite que les triglycérides (TREMOLIERES J, *et al.*, 1984).

2. Hydrolyse enzymatique

Se déroule seulement dans les huiles brutes, au cours du stockage et du transport de la matière première, l'enzyme responsable de cette hydrolyse c'est la lipase (TREMOLIERES J, *et al.*, 1984).

III.2.2.2. Isomérisation

A haute température (200c°), les doubles liaisons des acides gras capables d'isomérisation forment le plus souvent des systèmes conjugués .la double liaison migrée prend la configuration géométrique “ trans “ et est plus stable que la forme “cis” d'origine cette réaction se produit généralement lors de la désodorisation des huiles végétales lors du raffinage (GRAILLE J, 2003).

III.2.2.3. Polymérisation

La polymérisation est une réaction qui conduit à la formation de composés de haut poids moléculaire et de polarité (Warner, K, 2004). Pendant le chauffage d'une matière grasse, des liaisons sont formé entre les chaines d'AG de triglycérides du même triglycéride et entre les chaines d'AG de triglycérides différents, il peut s'agir de liaison carbonée très polaire (-C-C-), ou de liaison de type éther (-C-O-C-) plus polaire pour former des dimères et polymères cyclique ou acyclique. La formation de dimères et de polymères dépend du type d'huile, la température et le nombre de chauffage (CHOE E, *et al.*, 2007). Lorsque les produits de la polymérisation augmentent dans l'huile à friture, ce dernier devient plus visqueux (Warner, K, 2004).

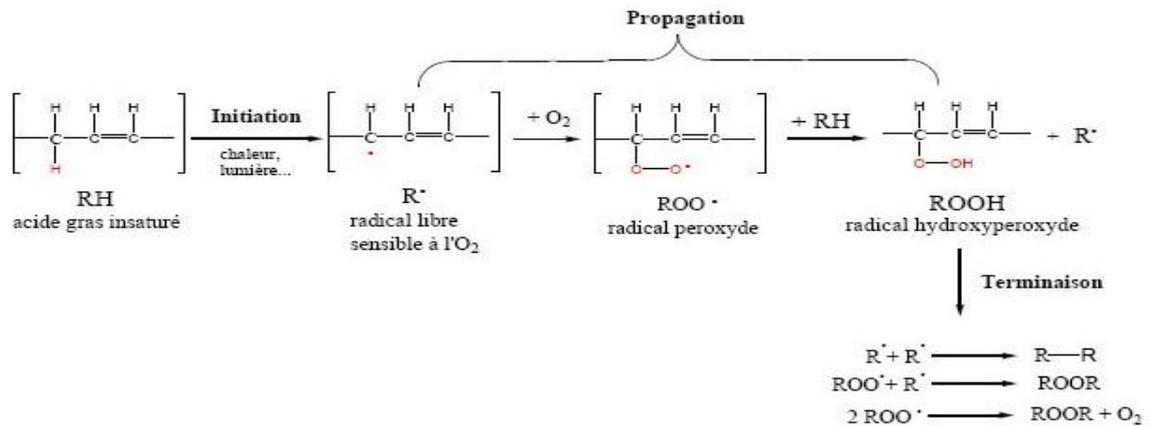


Figure 4 : Oxydation d'un acide gras insaturé (MOLL M, et al., 1998).

III.2.3. Altération oxydative

L'oxydation représente les principales altérations des matières grasses insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. Selon les mécanismes réactionnels mis en œuvre, L'oxydation est subdivisée en auto-oxydation, photo-oxydation et oxydation enzymatique. Les produits de la réaction de l'oxydation sont pratiquement les mêmes et indépendants du mécanisme (RAHMANI, 2007). 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 et les photons. La photo-oxydation, initiée par la lumière en présence des photo-sensibilisateurs. Enfin, l'oxydation enzymatique initiée par la lipo-oxygénase (EYMARD S, 2003).

III.2.3.1. Auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides est une réaction en chaîne radicalaire auto-catalytique. Par conséquent, l'auto-oxydation semble être le principal mécanisme d'oxydation des lipides elle produit principalement des hydro-peroxydes et des composés volatils, généralement par un processus de trois phases (initiation, propagation et terminaison) (LAGUERRE M, 2007).

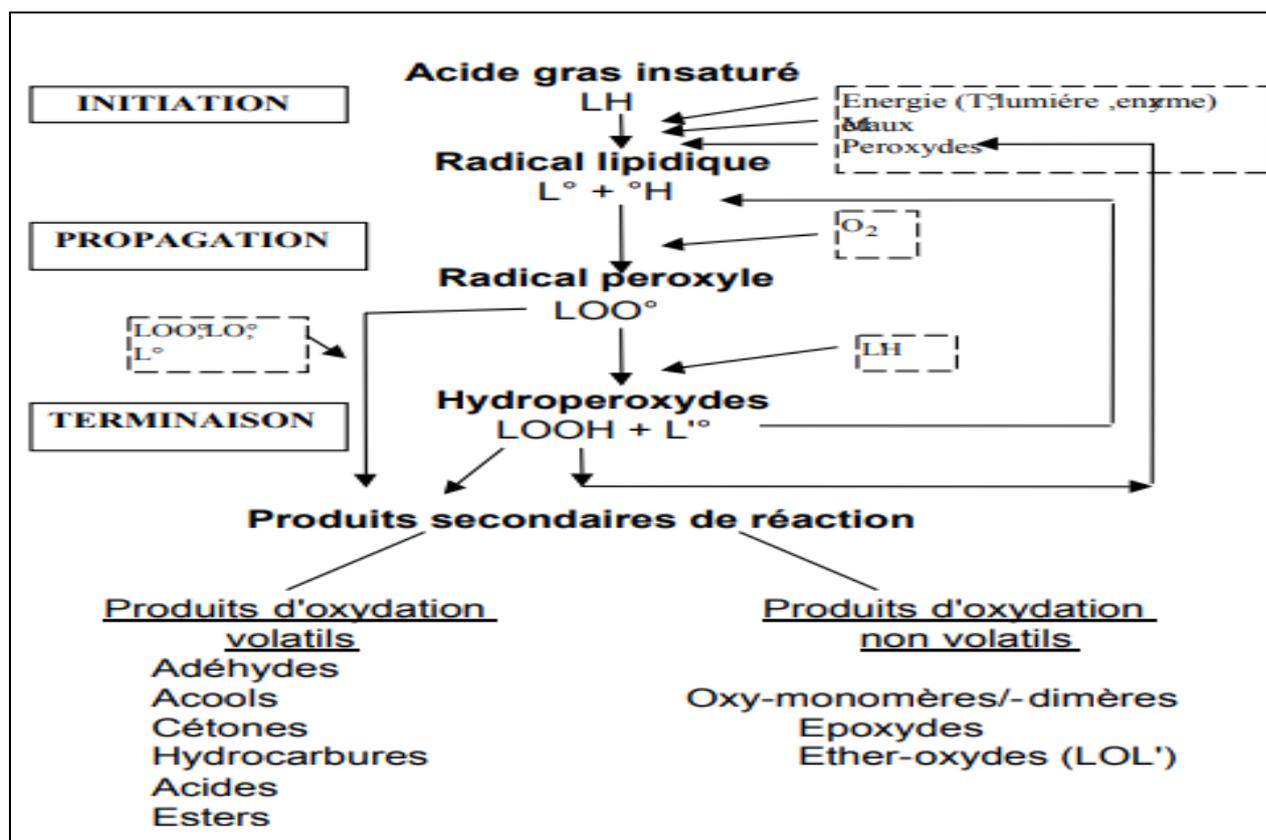


Figure 5 : Schéma général de l'oxydation des lipides (EVRARD, et al., 2007).

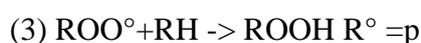
1. Initiation

Cette phase est lente, elle correspond à la formation de radicaux libres (R°), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène en présence de l'initiateur (I) et obtenir la formation de radicaux libres lipidiques (R°). Ce mode de démarrage est fortement favorisé par la présence de : température, qui peut être atteinte par des rayonnements ionisants, des générateurs chimiques, enzymes ou systèmes chimiques qui génèrent des espèces réactives de l'oxygène, ou traces métalliques (ANGELIQUE V, et al., 2006).



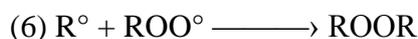
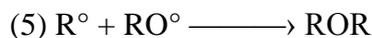
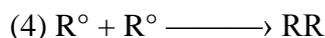
2. Propagation

C'est une réaction radicalaire en chaîne rapide, c'est la phase de la destruction des hydro-peroxydes et l'apparition des composés responsables du goût et de l'odeur de rance. La phase de propagation où l'oxygène fixé donne un radical peroxyde instable qui réagit avec une nouvelle molécule d'acide gras polyinsaturé et conduit à un néo radical libre et un hydro-peroxyde (MARC F, 2004).



3. Terminaison

Les radicaux formés réagissent entre eux afin de conduire à un produit qui n'est pas un radical libre.



Les hydro-péroxydes peuvent aussi se décomposer par scission homolytique de la liaison O-O pour former un radical alcoyl et un radical hydroxyle. Le radical alcoyl réagit avec d'autres AG et propage la réaction en chaîne. Le radical alcoyl peut également subir une scission carbone-carbone de part et d'autre du radical pour former un radical alkyl et vinyl. Le radical alkyl peut réagir avec un hydrogène, un radical hydroxyle ou une molécule d'oxygène engendrant ainsi des hydrocarbures, des alcools et d'autres hydro-péroxydes. Le radical vinyle peut réagir avec un radical hydroxyle, un radical hydrogène ou oxygène moléculaire pour générer des aldéhydes et hydrocarbures (CHIKHOUN A, et *al.*, 2013). Au même temps que les réactions d'initiation et de propagation, des réactions d'arrêts peuvent se produire en entraînant la disparition de certaines proportions des radicaux libres (CHEFTEL J, et *al.*, 1986).

III.2.3.2. Photo-oxydation

La photo oxydation est un moyen important pour produire du d'hydro-péroxyde en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse (UV) et de photo-sensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine (RIAHI, et *al.*, 2000), deux situations peuvent se présenter :

1) Photo-oxydation directe

La lumière accélère les cinétiques des réactions d'oxydation, et les mécanismes chimiques restent les mêmes.

2) Oxydation photo- sensibilisée

A la présence nécessaire d'un agent photo-sensibilisateur (pigment type chlorophylle, certaines vitamines et certains colorants) passent de son état fondamental à un état excité, dans lequel l'oxygène a suffisamment d'énergie pour se fixer directement sur l'acide gras sans passer par l'étape radicalaire, les mécanismes réactionnels sont donc différents (JUDDE, 2004).

III.2.4. Oxydation enzymatique

Le phénomène d’oxydation des acides gras insaturés des fruits oléagineux peut être d’origine enzymatique. L’enzyme principalement impliquée est la lipo-oxygénase (AISSI MV, et al., 2011). La lipo-oxygénase catalyse l’insertion d’une molécule d’oxygène sur un AGI selon une réaction stéréospécifique, et aboutit à la formation d’hydro-péroxyde. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés.

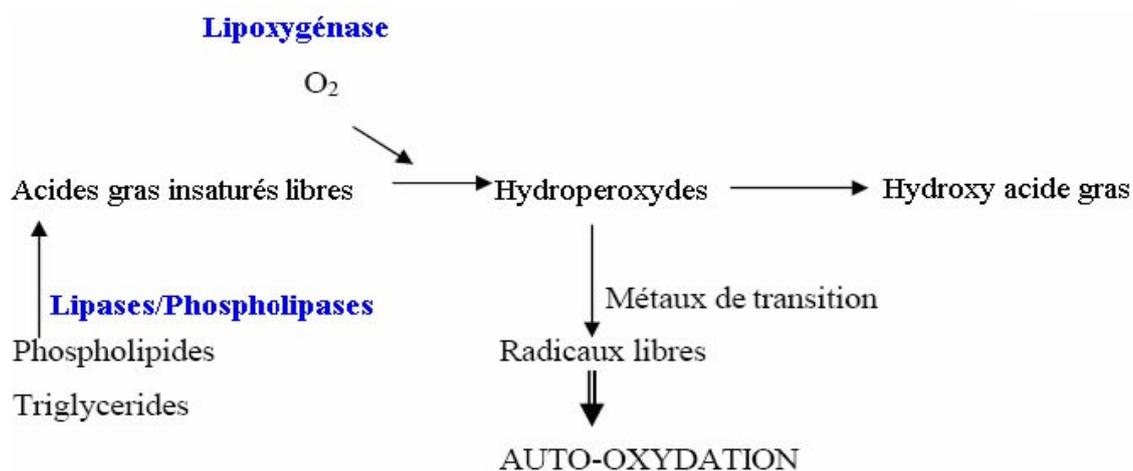


Figure 6: Mécanisme d’initiation de la peroxydase des lipides par l’activité lipoxygénasique (KINSELLA J.E, et al., 1985).

2.5. Altération thermo-oxydative

Les corps gras alimentaires peuvent être soumis à différents types de traitements thermiques, aussi bien au stade de raffinage, qu’au stade de l’utilisation ménagère ou industrielle (friture), en présence d’air, cela se traduit par nombreuses transformations et modifications chimiques. Celles-ci résultent de la destruction des liaisons insaturées, de l’addition d’oxygène aux molécules, de la scission des TG en AGL et en AG à courte chaîne (GRANDGIRARD A, 1992). Les différents produits d’altération au cours d’un traitement thermique d’un CG sont présentés dans le tableau (5).

Tableau 5 : Principaux produits d’altération au cours d’un traitement thermique (SUGAY I.S, et al., 2003).

| Réaction | Description | Les produits formés |
|-----------|--|---|
| Hydrolyse | -La réaction de dés estérification mène au fendage des liaisons entre le glycérol et les AG. | -Di glycérides, mono glycérides, AGL, glycérol. |

| | | |
|--------------------------|--|---|
| Oxydation primaire | -Affectation de la saveur, de goût et de la couleur et de l'huile. | -Formation des hydro peroxydes. |
| Oxydation secondaire | Fusion des hydro peroxydes à températures élevées. | -Formation des produits secondaires : alcools, carbonyle et AGL etc. et des composés polaires et MDA (malonaldehyde). |
| Polymérisation thermique | -Polymérisation des produits secondaires d'oxydation | -Formation des polymères, obscurcissement et augmentation de la viscosité d'huile. |

III.3. Principaux produits d'altération au cours d'un traitement thermique

L'oxydation des lipides se traduit au début par la formation de composés réactifs comme les radicaux peroxydes (GRAILLE J, 2003). Les peroxydes sont peu stables ; ils donnent naissance, par scission, des molécules plus petites : hydrocarbures, aldéhydes, cétones, acides ; celles-ci sont responsables de la détérioration organoleptique (MOLL M, et *al.*, 1998).

III.3.1. Produits primaires

Ce sont les mêmes que ceux de l'auto-oxydation (FRENOT M, et *al.*, 2001), se composent essentiellement d'hydro-peroxydes variés (GRAILLE J, 2003).

III.3.2. Produits secondaires

La scission des produits primaires de l'oxydation conduit à la formation des composés secondaires (EYMARD S, 2003) la température élevée favorise la décomposition de l'hydro-peroxyde d'acide gras en radicaux libres). Le radical libre oxyacide est très instable. Il produit des produits volatils et non volatils (FRENOT M, et *al.*, 2001).

III.3.3. Produits volatiles

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

III.3.4. Produits non volatiles

Ils sont formés à partir des oxy-radicaux (PERRIN JL, 1992). Les molécules, ainsi produites peuvent atteindre 500 espèces chimiques nouvelles (ECN). En général, elles sont formées à l'état de trace. Les ECN ne sont toxiques que lorsque leur concentration augmente

au cours de chauffage à des températures excessivement élevée (220°C) (FRENOT M, et *al.*, 2001). Parmi ces composés, on distingue :

- **Composés polaires**

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

- **Composés non polaires**

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

- ❖ **Monomères cycliques**

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

- ❖ **Polymères thermiques**

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

III.4. Facteurs influençant la détérioration oxydative

III.4.1. Teneur en oxygène

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

III.4.2. Température

Une élévation de la température favorise l'oxydation des lipides. Cette dernière est d'autant plus rapide que la température est importante: l'abstraction des hydrogènes allyliques

et la décomposition des hydroperoxydes en produits secondaires sont favorisés. L'effet de la température sur l'oxydation des lipides est complexe et dépend toutefois de la concentration en oxygène dans le milieu (FRENOT M, et *al.*, 2001).

III.4.3. Présence d'agents antioxydants

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

III.4.4. Teneur en acides gras libres

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

III.4.5. Activité de l'eau

L'eau augmente la vitesse d'oxydation des lipides en augmentant la mobilité des réactants. Elle peut également la ralentir en retardant la décomposition des hydro peroxydes et en diluant les catalyseurs et les inhibiteurs de l'oxydation. La stabilité maximale des lipides observée pour les A_w (activité de l'eau) comprises entre 0,2 et 0,4 au-delà d'une A_w de 0,7, la vitesse d'oxydation des lipides est ralentie en décroît (SEKOUR B, 2012). L'activité anti oxydante de l'eau est expliquée par son aptitude à convertir les sels des métaux lourds en hydrates qui diminue leur solubilité dans les huiles, en outre il ya formation des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les hydroperoxydes (DJIOUA T, et *al.*, 2003).

III.4.6. Présence des traces métalliques

Les métaux de transition jouent un rôle important dans la génération des radicaux libres de l'oxygène, ils sont les premiers activateurs des molécules d'oxygène. L'initiation de l'oxydation lipidique par les métaux peut se faire par le transfert d'électron ou par formation de complexe de transition ou de complexe avec le peroxyde d'hydrogène qui catalysent l'auto-oxydation et la décomposition par la réaction redox. Les traces de métaux pro-oxydants (fer et cuivre sous libre) augmentent les cinétiques de formation des radicaux et de décomposition des hydroperoxydes pour des teneurs faibles (KAHOULI I, 2010).

III.4.7. Effet de la lumière

Les ultraviolets notamment jouent le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation. Elle intervient dans la photo-oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydro peroxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse telle que les hémoprotéines ou la riboflavine (KAHOULI I, 2010). Les pigments ont alors tendance à revenir à leur état fondamental en transformant l'oxygène atmosphérique en oxygène singulet très réactifs. Ce dernier réagit directement sur les acides gras insaturés de l'huile en donnant des hydro-peroxydes (ROOH) très instables qui sont à l'origine du les réactions radicalaires en chaîne de l'auto-oxydation.

III.5. Conséquences de l'oxydation sur la qualité alimentaire

Selon BENJELLOUN N (BENJELLOUN N, 2014), l'oxydation des CG est importante, ses conséquences peuvent se résumer en trois points :

- **Impact nutritionnel et organoleptique** : dégradation des vitamines liposolubles et des AGE ; développement de saveurs anormales, changement de couleur, oxydation de nutriments (disparition des vitamines A, E, C, oxydation d'acides aminés), et enfin, formation des composés toxiques (peroxydes, époxydes, aldéhydes).
- **Impact sanitaire** : les composés secondaires d'oxydation présentent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondialdéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes (cas des monomères cycliques et oxystérols), et aussi l'apparition de maladies cardiovasculaires.
- **Impact économique** : perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit.

III.6. Mesures de prévention contre l'oxydation des corps gras

L'oxydation des lipides est grandement influencée par les antioxydants. Ces derniers sont à proprement dit des inhibiteurs de l'oxydation. Un antioxydant peut être défini comme « toute substance capable de supprimer, retarder ou d'empêcher le rancissement, la décoloration ou l'apparition de saveur indésirable due à l'oxydation » (POISSON J.P, et *al.*, 2003). Les antioxydants de synthèse sont de moins en moins utilisés dans les denrées alimentaires, les antioxydants naturels leur étant préférés. De nombreuses études portent sur la recherche de molécules naturelles ayant des propriétés antioxydants. Ainsi les sources d'antioxydants naturels sont nombreuses et variées : extrait d'herbe, poudre de miel, de légumes, thé ...

(PSZCZOLA DE, 2001). Les antioxydants sont classés en fonction de leurs mécanismes d'action.

Les tocophérols naturels présentent dans les huiles végétales en quantité non négligeable sous différentes formes isométriques α , δ , γ . Les formes α et δ étant les plus fréquentes (α - tocophérols 26-27mg/100 g d'huile de colza) (DOLDE, et *al.*, 1999). Li H et al (2000) ont montré qu'un mélange de tocophérol était efficace vis-à-vis de la peroxydation lipidique que l' α - tocophérol seul.

Les antioxydants synthétiques sont pratiquement tous des composés phénoliques, les plus communs sont le BHT (butyl-hydroxy-toluène), le BHA (butyl-hydroxy-anisol) et la TBHQ (terbutyl-hydroxy-quinone). Ils peuvent être utilisés en général en concentration de l'ordre de 0,02% par rapport à la matière grasse. Néanmoins les composés synthétiques sont suspectés de toxicité par les consommateurs (SHAHIDI F, et *al.*, 1992) . Ce type d'antioxydants prévient la formation des radicaux libres et peut intervenir par différents mécanismes. Certains chélatent les ions métalliques réduisant l'effet prooxydant des ions, c'est le cas des acides phosphorique et citrique. D'autres comme l'acide ascorbique ont une activité antioxydante à des concentrations supérieures à 0,5 % tandis qu'il possède un effet prooxydant à faible concentration : 0,02-0,03 % (DECKER, et *al.*, 1998).

Les agents synergiques sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants, ce qui se traduit souvent par un accroissement de la période de protection. Parmi eux se trouvent : les acides lactiques, tartriques et orthophosphoriques et leurs sels de sodium, potassium ou calcium. Il a été montré que l'efficacité des antioxydants peut être augmentée par l'utilisation d'un mélange d'antioxydants de type I et II. L'association de ces deux types d'antioxydants permet d'inhiber les phases d'initiation et de propagation de l'oxydation des lipides (FRANKEL E.N, 1998).



**MATERIEL ET
METHODES**

CHAPITRE IV

MATERIELS ET METHODES

IV. 1. Contexte et démarche

La présente étude consiste à évaluer les paramètres physico-chimiques, les éléments bioactifs, les propriétés antioxydantes des extraits méthanoliques. Ces derniers sont obtenus à partir des huiles alimentaires destinées au consommateur Algérien.

Les huiles subissent un traitement thermique à 180C° dans une étuve et dans une plaque chauffante pendant 10heures.

Dans notre recherche, le but principal est d'évaluer le degré de résistance des composés phénoliques de ces huiles végétales après un traitement thermique. Quatre huiles ont été sélectionnées :

- « Elio » fabriquée par : *spa* Cévital Bejaïa, Algérie.
- « Fleurial » fabriquée par : *spa* Cévital Bejaïa, Algérie.
- « Héritage » fabriquée par : Ifri-olive Bejaïa, Algérie.
- « Ram-olive » fabriquée par : Tri-stars Blida, Algérie.

Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes focalisés sur les deux sous objectifs suivants :

- Détermination de l'effet de traitement thermique sur les paramètres physicochimiques, les composés phénoliques des quatre huiles végétales ainsi que leur activité anti-oxydante.
- Identification des composés phénoliques et des acides gras.

IV.2. Lieux de travail

La présente étude a été réalisée au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico Chimiques CRAPC de Bou- Ismail, Tipaza.

IV. 3. Matériel**III.3.1. Matériel végétal**

Notre choix d'échantillon d'huile s'est porté sur les huiles les plus répandues sur le marché et les plus utilisées dans la cuisson par les ménagères algériennes (**annexe 6**).

Ces huiles ont été achetées chez la superette située à Kolea (wilaya de Tipaza). Les caractéristiques portées sur les étiquettes des emballages de chaque huile sont intégrées dans le tableau 1

Tableau 6 : Les caractéristiques portées sur les étiquettes des emballages de chaque huile.

| Echantillon | Nature de l'huile | de Entreprise | Conditionnement | Délai de conservation | de Numéro du lot |
|------------------|---------------------------|---------------|---|--------------------------|------------------|
| Fleural | 100% Tournesol | Cevital | Bouteille en plastique transparente 1.8L. | 30-03-2022 29-03-2024 | A |
| Elio | 100 % Soja | Cevital | Bouteille en plastique transparente 2L. | 22-03-2022 21-03-2024 | C |
| Ram-olive | Les olives multi-variétés | Tri-stars | Bouteille en verre fumé 1L. | 27-01-2022 26-01-2024 | I 01 |
| Héritage | Les olives multi-variétés | Ifri-olive | Bouteille en verre fumé 50 ml. | 16-01-2022 15-06-2023 | 168 V |

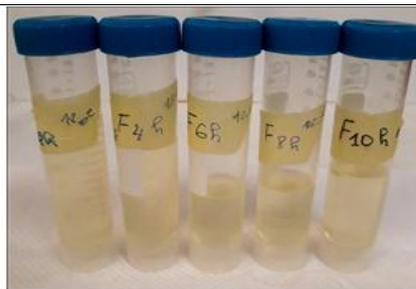
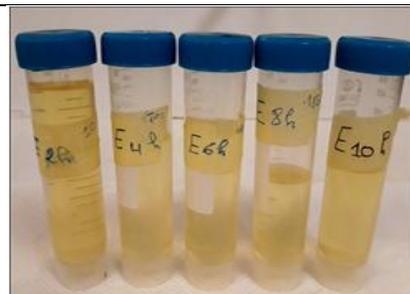
IV.3.2. Procédure de chauffage

On a procédé notre expérimentation à l'aide d'une étuve et une plaque chauffante. On a commencé en premier lieu par réglé l'étuve à 180°C et mettre nos échantillons dedans et on récupère nos huiles après chaque deux heures de chauffage (**annexe 7**). En deuxième lieu, on a chauffé les huiles dans une plaque chauffante et à l'aide d'un thermomètre pour vérifier notre température pour qu'elle ne dépasse pas 180°C, en récupérant chaque deux heures de chauffage nos huiles (**annexe 8**). Les huiles récupérées vont subir plusieurs analyses physico-chimiques.

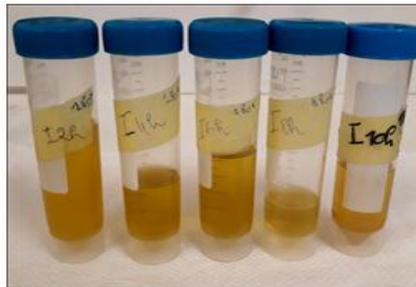
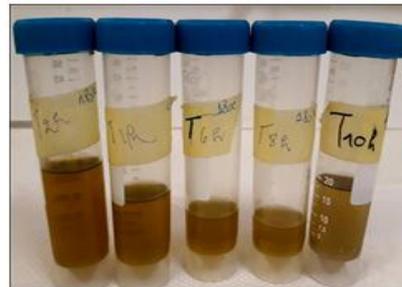


Echantillons des huiles étudiées avant traitement thermique

E : Elio, F : Fleurial, I : Ifri, T : Tristars



Echantillons des huiles étudiées après traitement thermique dans l'étuve à différentes températures : 2H, 4H, 6H, 8H et 10H



Echantillons après traitement thermique dans la plaque chauffante. à différentes températures : 2H, 4H, 6H, 8H et 10H

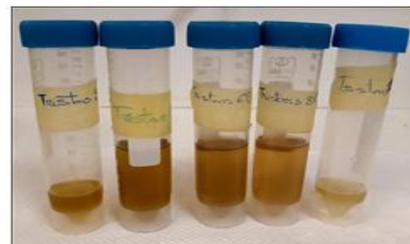
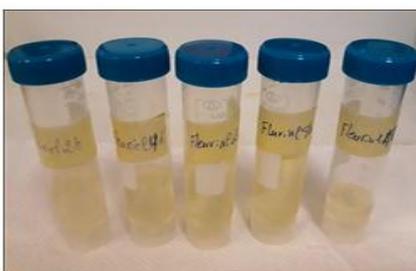
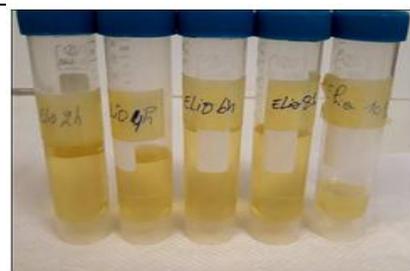


Figure 7: Echantillons après traitement thermique dans la plaque chauffante.

IV.4. Méthodes

1. Une caractérisation physicochimique a été effectuée sur quatre huiles étudiées (deux échantillons de l'huile de table et deux échantillons de l'huile d'olive vierge) et une évaluation de l'activité antioxydante de ces extraits méthanoliques afin de sélectionner l'extrait à fort pouvoir anti oxydant avant et après le traitement thermique.
2. Analyse des acides gras par la GC/MS.
3. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

IV.4.1-Analyses physico-chimiques

IV.4.1.1-Analyses physiques

IV.4.1.1.1-La densité relative

a. Définition

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température.

b. Principe

À l'aide d'une balance analytique, effectuer de pesées successives de volume égal d'huile et d'eau à la température de 20°C.

c. Mode opératoire

- ✓ Nettoyer soigneusement le pycnomètre et le sécher.
- ✓ Déterminer la masse m_0 du pycnomètre vide.
- ✓ Remplir le pycnomètre avec de l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge et laisser 30 mn dans un bain marie à 20°C.
- ✓ Déterminer la masse m_1 de pycnomètre rempli d'eau distillée.
- ✓ Nettoyer et sécher le pycnomètre.
- ✓ Remplir le pycnomètre avec de l'huile jusqu'à le trait de jauge.
- ✓ Déterminer la masse m_2 de pycnomètre contenant l'huile.

d. Méthode de calcul :

- La densité relative est donnée par la formule ci-dessous.

$$d_{20}^{20} = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)$$

Où :

- ❖ m_0 : Masse (g) du pycnomètre vide.
- ❖ m_1 : Masse (g) du pycnomètre rempli d'eau.
- ❖ m_2 : Masse (g) du pycnomètre rempli d'huile d'olive.

III.4.1.1.2. Humidité

Cette méthode consiste en une dessiccation du produit après chauffage à une température de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ dans une étuve isotherme et à pression atmosphérique jusqu'à obtention d'une masse constante.

Les échantillons séchés sont refroidis dans un dessiccateur puis pesés. Le taux d'humidité est exprimé en pourcentage selon la formule suivante :

$$H (\%) = (P1 - P2) \times 100 / (P1 - P)$$

Où :

- ❖ $H (\%)$: l'humidité est exprimée en pourcentage de masse.
- ❖ P : le poids de la capsule vide (g).
- ❖ $P1$: le poids de la capsule et la prise d'essai avant séchage (g).
- ❖ $P2$: le poids de la capsule et la prise d'essai après le séchage (g).

IV.4.1.2. Analyses chimiques

IV.4.1.2.1. Détermination de l'acidité

a. Principe

Il consiste à mettre en solution une prise d'essai dans un mélange de solvants, puis titrage des acides gras libres présents à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (ISO 660, 2012) selon la réaction suivante :



b. Mode opératoire

Dans une fiole (250ml), on introduit une prise d'essai (P) de 2,5 g de l'huile d'olive dissoute successivement dans 50 ml du mélange d'oxyde di éthylique/éthanol (25 ml di éthylique : 25 ml éthanol), préalablement neutralisé. On ajoute ensuite quelques goûtes de phénolphtaléine et on titre sous agitation avec la solution d'hydroxyde de potassium à 0,1 mole par litre jusqu'au virage de l'indicateur (coloration rose de la phénolphtaléine persistant durant au moins 10 secondes). En parallèle, on réalise un essai à blanc dans les mêmes conditions en absence de l'huile d'olive.

c. Expression des résultats

L'acidité d'une huile est exprimée en gramme d'acide oléique par 100g d'huile, selon l'équation suivante :

$$A\% = \frac{V \cdot C \cdot M}{10 \cdot P}$$

Où :

- ❖ **V** : Volume en millilitre de la solution titrée de KOH utilisée pour l'échantillon.
- ❖ **C** : Concentration en moles/litre, de la solution titrée de KOH utilisée à 0,1 N.
- ❖ **M** : Masse molaire de l'acide oléique (282 g/mole).
- ❖ **P** : Prise d'essai en grammes.
- ❖ **10** : Facteur de conversion.

IV.4.1.2.2. Détermination de l'indice de peroxyde

a. Principe

L'indice de peroxyde représente la quantité des substances de l'échantillon (exprime en milliéquivalents d'oxygène actif par Kg de matière grasse) qui oxydent l'iodure de potassium. Indice de peroxyde est déterminé selon la méthode décrite dans le règlement CEE/2568/91. Le principe repose sur la prise d'essai est traitée par l'iodure de potassium en présence de chloroforme et acide acétique. L'iode libéré est titré en retour par une solution de thiosulfate de sodium.

b. Protocole expérimental

La méthode utilisée est celle d'**ISO 3960, 2007** :

- 5g d'huile pesées dans une fiole et mélangés avec 12ml de chloroforme ; le tout est agité.
- 18ml d'acide acétique glacial ainsi que 1ml d'Iodure de potassium (KI) (solution aqueuse saturée) sont ajoutés.
- Le mélange est agité pendant 1mn et laissé reposer pendant 5mn à l'abri de la lumière et à une température de 15 à 25°C.
- 75ml d'eau distillée sont additionnés suivi d'un titrage de l'iode libéré avec une solution de thiosulfate de sodium [C (Na₂S₂O₃)] à 0,01N en agitant vigoureusement et en employant la solution d'amidon (1g/100ml) comme indicateur jusqu'à disparition de la couleur.
- Un essai à blanc est effectué simultanément.

c. Expression des résultats

L'indice de peroxyde en milieu équivalent d'O₂/kg est calculé selon l'équation :

$$\text{Indice de peroxyde} = N (V-V_0) * 1000 / m$$

Où :

- ❖ **N** : Normalité de thiosulfate de sodium (0.01).
- ❖ **V, V₀** : Volume en ml de Na₂S₂O₃ nécessaire pour li titrage de l'échantillon et de l'essai à blanc respectivement.
- ❖ **m** : masse en gramme de la prise d'essai.

IV.4.1.2.3. Analyse des pigments

C'est la détermination de la teneur en pigments (chlorophylle et caroténoïde).

a. Le protocole expérimental

Le protocole du dosage des caroténoïdes et de la chlorophylle utilisée est celui de (MINGUES M.I, et al., 1995) qui consiste à une prise d'essai de 3 g d'huile est ajustée jusqu'à 10 ml de cyclohexane dans une fiole jaugée.

Les absorbances maximales à 670 nm et à 470 nm nous renseignent sur la fraction chlorophyllienne et les caroténoïdes respectivement. La valeur du coefficient d'extinction spécifique utilisée :

- E₀= 613 pour la Phéophytine (composant majeur des chlorophylles).

$$\text{Chlorophylle (mg/kg)} = \frac{A_{670} * 10^6}{613 * 100 * T}$$

- E0= 2000 pour la Lutéine (composant majeur des caroténoïdes).

$$\text{Caroténoïdes (mg/kg)} = \frac{A_{470} * 10^6}{2000 * 100 * T}$$

Où :

- ❖ A : absorbance.
- ❖ T : trajet optique (épaisseur de la cuve 1 cm).

IV.4.1.2.4. Absorbance dans l'ultraviolet

Les extinctions spécifiques mesurées par spectrophotométrie aux longueurs d'ondes 230 nm et 270 nm nous renseigne sur la possibilité de détérioration d'huile par le phénomène d'oxydation (**annexe 9**). Ce dernier engendre des systèmes diéniques et triéniques dont les maximums d'absorption sont aux alentours de 230 nm et 270 nm respectivement.

L'absorbance, exprimée comme extinction spécifique, est déterminée selon la méthode décrite par le COI. (1996). Une masse de 0,25g d'huile filtrée est diluée dans 25ml du cyclohexane. L'absorbance est mesurée aux deux longueurs d'ondes 232 nm et 270 nm. Les extinctions spécifiques à ces longueurs d'ondes sont exprimées comme suit :

$$E = A_{\lambda} / C \times L$$

Où :

- ❖ E : Extinction spécifique à la longueur d'onde λ .
- ❖ A_{λ} : la densité optique à la longueur d'onde λ .
- ❖ C : la concentration de la solution en g/100ml.

IV.4.1.2.5. Dosage des composés phénoliques

a. Préparation des extraits

La méthode adoptée est basée sur l'extraction liquide-liquide décrite par (PIRIS , et *al.*, 2000). Une masse de 4 g d'huile est solubilisée dans un mélange constitué de 4 ml de n-hexane et 4 ml du méthanol 60%. Après agitation pendant 2 min, le mélange est centrifugé

(3000 rpm/5 min). Les deux solvants se séparent et la phase méthanolique est récupérée ; l'opération est répétée deux fois et les extraits méthanoliques ainsi obtenus sont combinés.

b. Dosage des polyphénols

Le dosage des polyphénols totaux dans les huiles amère a été effectué par colorimétrie en utilisant le réactif de Folin – Cicalteu.

c. Principe

Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) de couleur jaune. Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxyde bleu de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}).

La coloration produite est proportionnelle à la quantité de polyphénols présente dans l'huile d'olive.

d. Mode opératoire

- Diluer une prise de 1ml de chaque échantillon des huiles dans 5ml de méthanol;
- Peser 200mg d'acide gallique, les dissoudre dans 100ml d'éthanol, soit une solution (S1) avec une concentration de 2mg/ml.
- Diluer la solution mère comme suit :

Prélever 5ml de la solution mère puis ajouter 5ml d'eau distillée et l'on obtient la dilution (S/2). Prélever 5ml de la solution (S/2) puis rajouter 5ml d'eau distillée et soit la dilution S/4. Refaire la même procédure pour les autres dilutions.

- **Dosage proprement dit**

- Prélever 0.5 ml de chaque dilution d'échantillon dans les tubes à essais, ajouter 5ml d'eau distillée dans chaque tube.
- Ajouter 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. Après 3mn, ajouter 0.5ml de carbonate de sodium à 20%.
- Laisser incuber pendant 1h à température ambiante et à l'abri de la lumière.
- Mesurer la densité optique de ces solutions avec un colorimètre à 760 nm contre un blanc.

Le blanc est représenté par 5ml d'eau distillée, additionnée de 0.5ml de folin et 0.5ml de carbonate de sodium à 20%.

- Effectuer les mêmes opérations pour réaliser une gamme d'étalonnage utilisant l'acide gallique à des concentrations de 0 à 2 mg/ml.

La lecture des absorbances est faite à partir d'un spectrophotomètre à 760nm.

IV.4.1.2.6. Détermination de l'activité antioxydante

Le réactif DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est un composé chimique qui fut l'un des premiers radicaux libres utilisés pour étudier la relation structure-activité antioxydant des composés phénoliques. Il est réduit par un transfert d'hydrogène qui provient des différents antioxydants qui se trouvent dans le milieu réactionnel à la forme d'hydrazine (non radical) en acceptant un atome d'hydrogène.

La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration bleue, due à une recombinaison des radicaux DPPH, mesurable par spectrophotométrie à une absorbance de 517 nm.

Un volume 0,975 ml de la solution méthanolique de DPPH fraîche (0,0024g/100 ml méthanol) est ajouté à 0,25 ml de l'extrait méthanolique de chaque échantillon à différentes concentrations (2 - 100 µg/ml).

Le mélange est fortement agité, incubé pendant 30 min à l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à 517 nm contre un blanc méthanol avec un spectrophotomètre UV-visible. Le contrôle négatif est composé de 0,25 ml d'éthanol et de 0,975 ml de la solution de DPPH•. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard.

Le pourcentage d'activité anti radicalaire (I%) est calculé selon la formule suivante :

$$AA\% = \frac{A_0 - A_S}{A_0} * 100$$

Où :

- ❖ AA : activité anti-oxydante (%).
- ❖ A₀ : densité optique du contrôle (nm).
- ❖ A_S : densité optique de l'échantillon (nm).

Les antioxydants synthétiques, le BHT (hydroxytoluène butylé) et la vitamine C (acide ascorbique) sont utilisées comme standards à différentes concentrations. Le résultat est exprimé en mg de vitamine C équivalent (mg E VC) par ml de l'extrait.

IV.4.2. Analyse des acides gras par GC-MS

Le spectromètre de masse, HP 5973A à quadripôle est couplé à un chromatographe en phase gazeuse HP 6890 SERIES. La colonne capillaire 5 % Phényl Méthyl Siloxane possède les caractéristiques suivantes (longueur : 30 m ; diamètre interne : 0,25 mm ; épaisseur du film : 0,25 µm).

Les conditions opératoires sont : Mode d'injection : splitless 1/20, Température de l'injecteur : 250 °C ; Programmation de température : 60°C (8 min), puis élévation jusqu'à 250°C à raison de 2 °C/min et en isotherme (250°C) pendant 10 min. Gaz vecteur : He à 0,5 ml/min ; Volume injecté : 0.2µl ; Vitesse de balayage : 2,83 scan/s. Les températures de la source et du quadripôle sont fixées à 230 °C et 150 °C respectivement ; énergie d'ionisation 70 eV, gamme de masse m/z: 29 à 550.

IV.4.3. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un aliment ; il s'agit d'un outil indispensable au suivi des modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques en fonction de la nature chimique du composé.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque Alpha de la maison Bruker. L'interprétation des spectres est effectuée dans la zone 400-4000 cm⁻¹ de nombre d'onde (64 scans, résolution 1cm⁻¹).



**RESULTATS ET
DESCUSSION**

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de cette présente étude ainsi que les interprétations et discussion feront l'objet de ce chapitre.

V.1. Résultats de la caractérisation physicochimique

V.1.1. Evaluation des résultats physiques

V.1.1.1. La densité relative

La densité de l'huile est en fonction de l'instauration, état d'oxydation ou de polymérisation. Elle dépend de sa Température et sa composition chimique. La densité des acides gras (AG) et des glycérides diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire diminue et que le degré d'insaturation augmente (WOLF J.P, 1968). Selon le CODEX ALIMENTARIUS (1999) (CODEX ALIMENTARIUS, 1999), La densité des huiles végétales se situe entre 0.909 et 0.916. Ces valeurs diffèrent d'une huile à une autre selon la composition physico-chimique. Les résultats de l'évaluation de la densité au cours de chauffage (étuve et plaque chauffante) sont portés dans **l'annexe 10 et 11**.

Les valeurs de densité trouvées dans cette étude avant traitement thermique sont de l'ordre Elio : 0.936, Fleurial : 0,910, Tristar : 0.912 et Ifri : 0.945 sont tous conformes aux normes données par le Conseil Oléicole International (COI, 2019), et le Codex Alimentarius 1999 ce qui signifie que nos huiles étudiées sont pure ou à faible impuretés.

Résultats et discussions

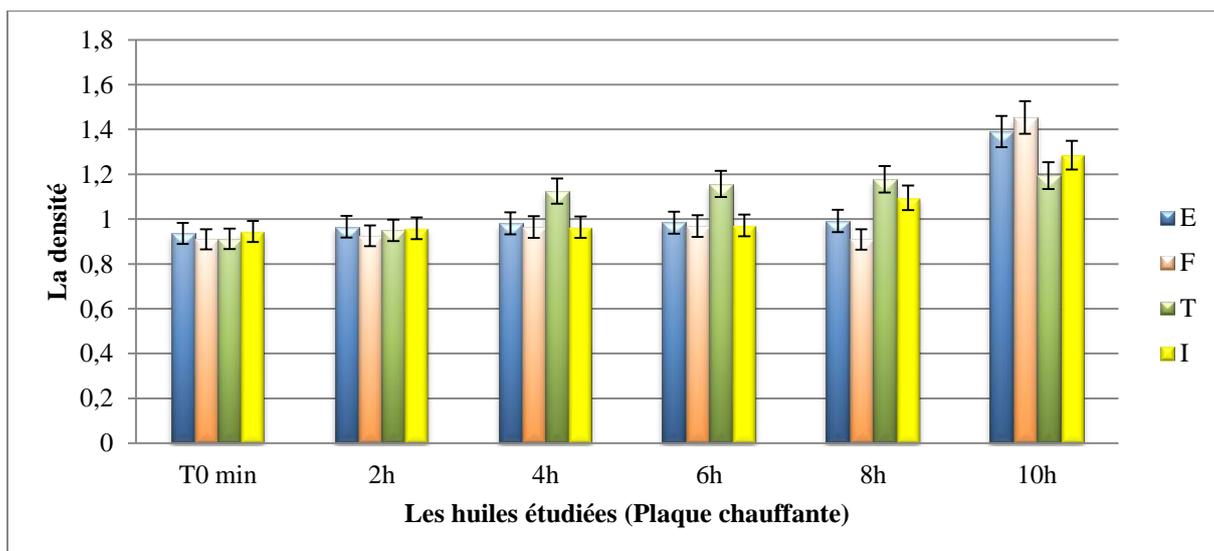


Figure 8: Evolution de la densité des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage

(**Bécher**), E: Elio, F: Fleuriel, T: Tristars, Ifri, COI: Conseil Oléicole International, CA: Codex Alimentarius.

Les valeurs de densité obtenues après un traitement thermique à l'étuve à 180 C° sont inférieures à celles de la plaque chauffante à la même température, Une élévation a été notée pour les huiles testées Elio, Fleurial, Tristar et Ifri après 2h jusqu'au 10h de chauffage dont est respectivement de 1.391, 1.454, 1.914 et 1.285 enregistrées après 10h de traitement thermique sur une plaque chauffante et 0.952, 1.192, 1.028 et 1.178 respectivement enregistrées après 10h de traitement thermique dans l'étuve.

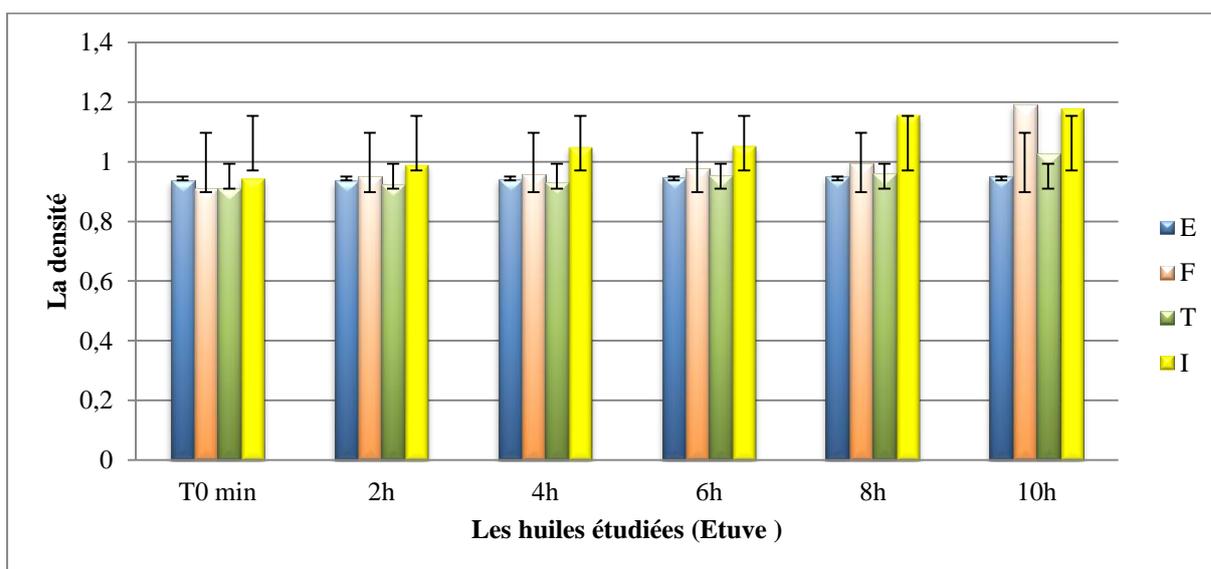


Figure 9: Evolution de la densité des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage

(**Etuve**), E : Elio, F : Fleuriel, T : Trstars, I : Ifri, COI : Conseil Oléicole International CA ; Codex Alimentarius.

Résultats et discussions

V.1.1.2. Humidité

Les huiles raffinées fraîches ne doivent pas contenir de traces d'eau (CODEX ALIMENTARIUS, 1999). Les valeurs de l'humidité des huiles fraîches Elio, Fleurial, Tristar et Ifri testées dans notre étude expérimentale sont respectivement de 0.73%, 0.3%, 0.3% et 1.2% avant le traitement thermique. Ces valeurs sont supérieures à la norme établie par le Codex Alimentarius (1999) qui exige un taux d'humidité inférieur à 0.2% pour les huiles raffinées et le **COI (2019)** dont fixe une humidité inférieure à 0.2% pour une huile d'olive vierge.

L'huile Elio analysée dans notre expérimentation à une humidité supérieure à celle utilisée par KHALIFA et AMARI (KHELIFA, et al., 2017) pour laquelle une valeur de 0.057% a été notée ; de même par HIDEUR et CHIBANE (CHIBANE, et al., 2015) ayant enregistré les résultats suivants 0.02% à 170 C° et 0.02% à 190C°.

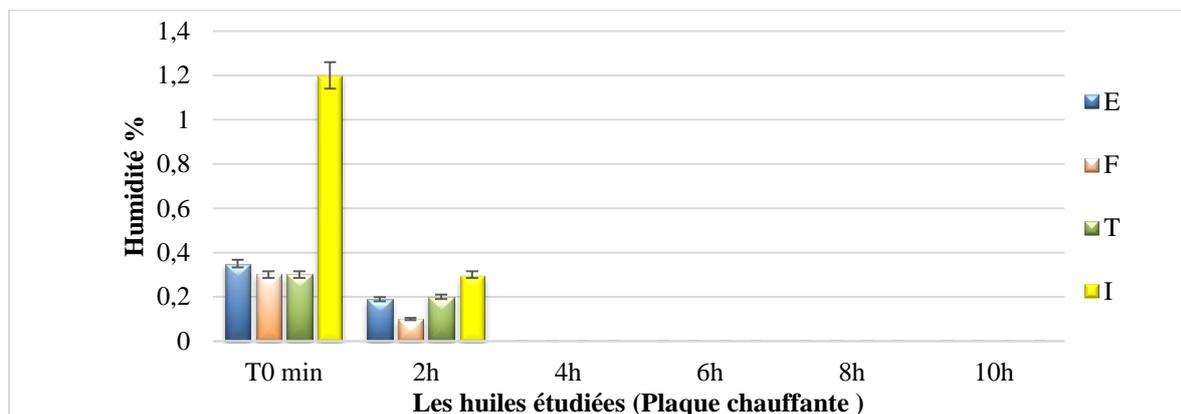


Figure 10: Evolution l'humidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage

(Plaque chauffante), E : Elio, F : Fleurial, T : Tistars, I : Ifri, COI : Conseil Oléicole International CA : Codex Alimentarius.

AIT GANA et AZZOUNE (AIT, et al., 2019) ayant travaillé sur la même huile Elio et Fleurial ont obtenu respectivement une humidité de 0.085% et 0.036%. Après 2h d'un traitement thermique à 180C° dans une étuve, une diminution des valeurs d'humidité des huiles analysées dont est de 0.35%, 0.1%, 0.1% et 0.19%. Ces valeurs ont resté stables à un taux de 0% après 4h, 6h, 8h et 10h de chauffage.

Les résultats obtenus et illustrés dans **les annexes 12 et 13** ont montré que l'huile d'olive Ifri est une huile vierge lampante et Tristars une huile vierge extra. L'humidification des huiles chauffées serait due à la formation d'eau et des matières volatiles au cours des

Résultats et discussions

réactions terminales d'oxydation par la décomposition des hydro peroxydes. Ainsi qu'elle est liée au système d'extraction et de décantation qui n'élimine pas complètement l'eau végétale notamment pour l'huile d'olive.

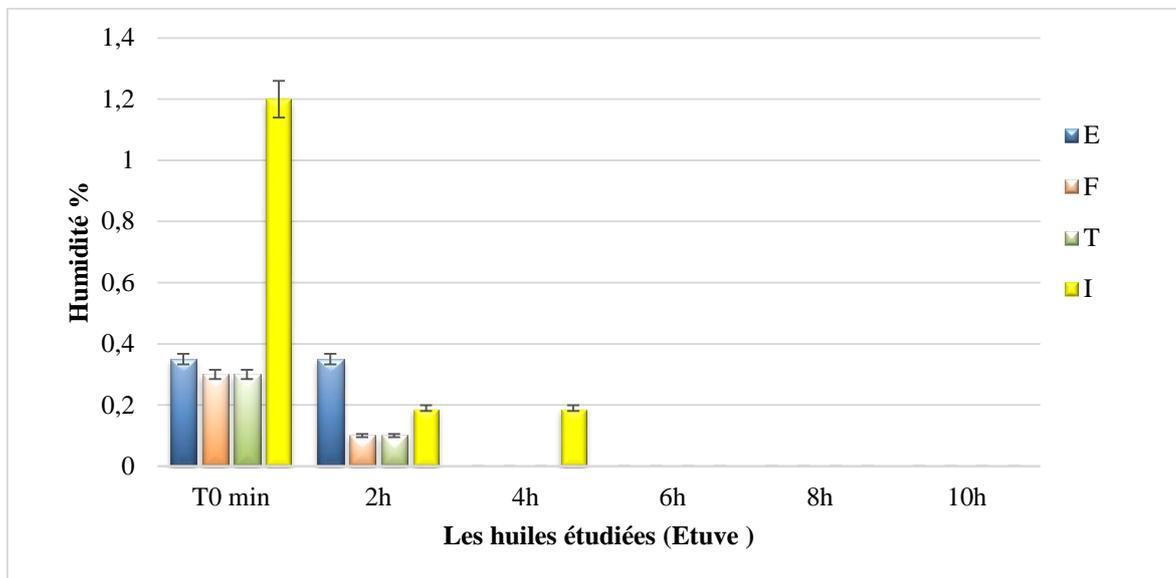


Figure 11: Evolution l'humidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Etuve), E : Elio, F : Fleurial, T : Tristars, I : Ifri, COI : Conseil Oléicole International CA : Codex Alimentarius.

V.1.2. Evaluation des analyses chimiques

V.1.2.1. L'acidité

L'acidité des huiles analysées avant traitement thermique est de 0.3%, 0.27%, 0.55% et 4.23% respectivement pour Elio, Fleurial, Tristar et Ifri. La valeur d'acidité de l'huile Elio est supérieure de celle obtenue par AIT GANA et AZZOUNE (AIT, et *al.*, 2019) et CHIBANE et HIDEUR (CHIBANE, et *al.*, 2015) et proche de celle analysée par KHALIFA et AMARI (KHELIFA, et *al.*, 2017). La marque Fleurial a une valeur inférieure à celle testée par AIT GANNA et AZZOUNE (AIT, et *al.*, 2019) pour laquelle une valeur enregistrée est de 0.317%.

D'après les résultats, les huiles Elio, Fleurial sont conformes à la norme imposée par le Codex Alimentarius qui exige un taux d'acidité inférieur à 3.3% pour les huiles comestibles. Contrairement à l'huile d'olive Ifri dont à une acidité supérieure à 3.3%.

Résultats et discussions

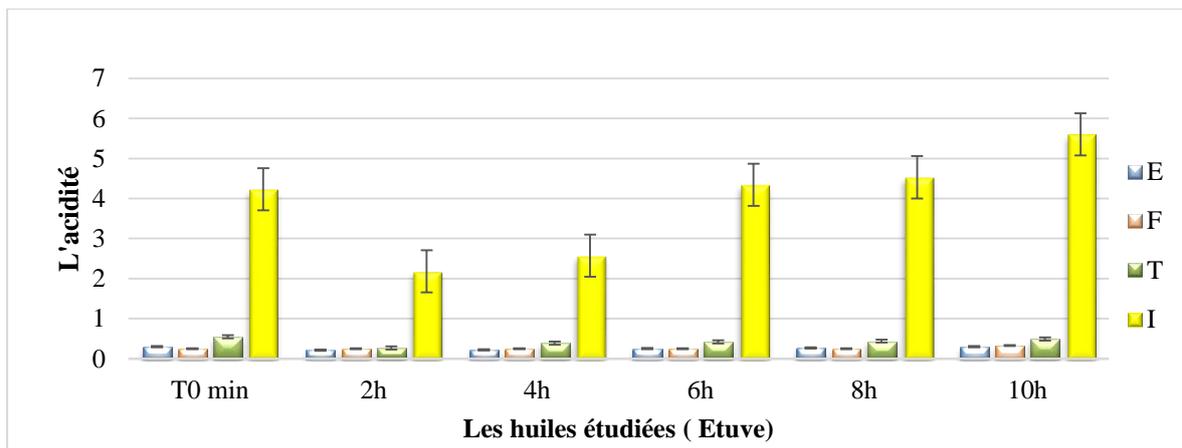


Figure 12 : Evolution de l'acidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

Après 2h, 4h, 6h, 8h de chauffage dans l'étuve, on a noté une diminution d'acidité des huiles Elio et Tristar. Une stabilité de l'huile Fleurial à une valeur de 0.25%. Après 8h de chauffage un taux d'acidité maximale de 5.6% a été enregistré pour l'huile d'olive Ifri les résultats sont représentés dans les **annexes 14 et 15**.

Après 2h, 4h, 6h, 8h et 10h de traitement thermique à 180C° sur une plaque chauffante, on a remarqué une élévation légère des valeurs d'acidité et proches de celles trouvées après chauffage dans l'étuve. L'acidité de l'huile Elio est inférieure à celle trouvée par KHALIFA et AMARI (KHELIFA , et *al.*, 2017) après 8h de chauffage. Une augmentation notamment pour les huiles Tristar et Ifri au fur et à mesure que le processus de chauffage avance.

Résultats et discussions

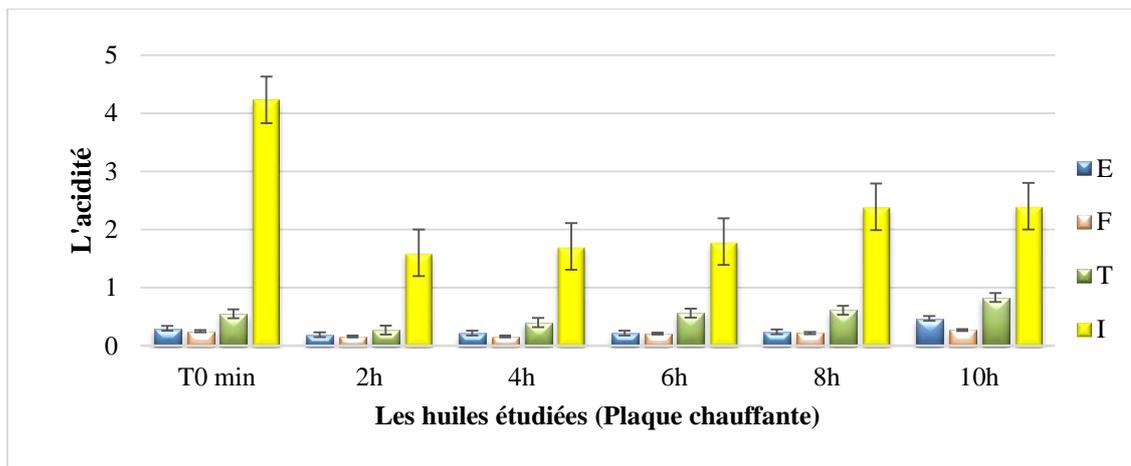


Figure 13: Evolution de l'acidité % des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

L'acidification d'une huile peut-être expliquée par le déroulement du processus hydrolytique des triacylgérols qui est favorisé par l'eau contenue dans l'huile. Ainsi que l'accumulation des AGL libérés. Une acidité élevée des huiles alimentaires dépend de la qualité des graines oléagineuses, le transport, conditions de stockage, mode d'extraction et le conditionnement.

L'indice d'acidité augmente dans l'huile d'olive plus que l'huile raffinée et cette augmentation est due à la formation des AG polyinsaturée au cours du processus d'hydrolyse; une des formes de dégradation de l'huile d'olive vierge. C'est une rupture des triglycérides (acides gras +glycérol). L'acide oléique est l'acide gras majoritaire que l'on retrouve dans l'huile d'olive, quand ce dernier se dégrade, il libère des acides gras libres. Plus grande est l'acidité, plus grande est la rupture et la dégradation des huiles ; cette analyse est un paramètre révélateur de fraîcheur et de qualité de l'huile. Un taux d'acidité faible démontre que la fabrication a été réalisée dans des conditions optimales et dans un délai très court entre la récolte et la pression/extraction, et on doit dire que les quatre huiles ont plus au moins respecté les normes fixées par le COI.

IV.1.2.2. L'indice de peroxyde

Les résultats d'avant traitement thermique (**annexe 16 et 17**) montrent que les indices de peroxydes sont conformes aux normes, COI 2019 pour les huiles d'olives qui sont inférieurs à 20 meq d'O₂/ Kg et CODEX 210/1999 concernant les huiles raffinées de tournesol et de soja où les normes sont fixées à 10 Meq d'O₂/Kg.

Résultats et discussions

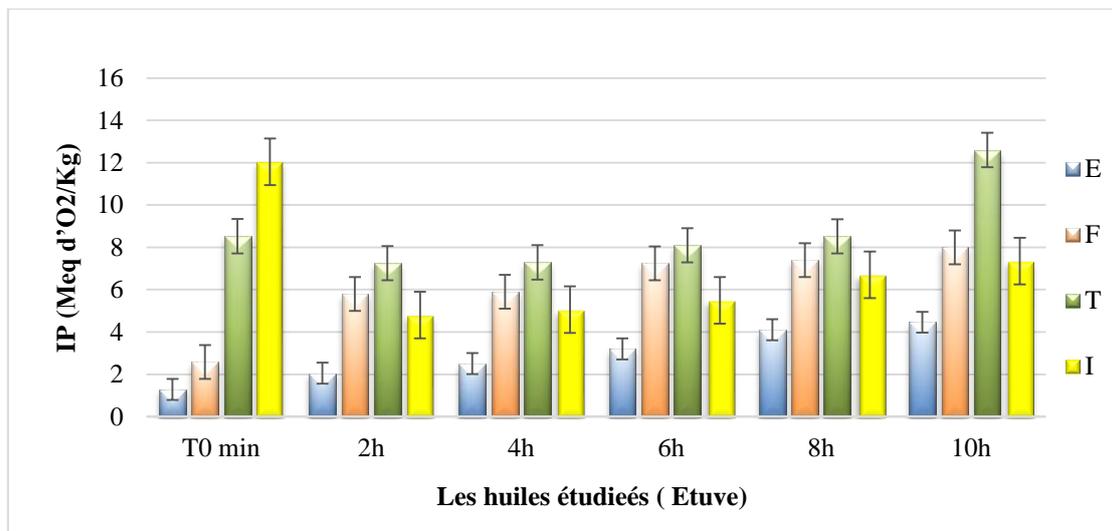


Figure 14 : Evolution l'indice de peroxyde des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

Après deux différents types de traitement thermique, on remarque une augmentation de l'indice de peroxyde dans tous les échantillons étudiés. L'augmentation est moins remarquable et reste dans les normes après le traitement thermique dans l'étuve où on remarque une faible augmentation chez Elio et Ifri avec une légère accélération chez Fleurial qui présente après 10h de chaleur une valeur de 8 meq d'O₂/Kg et Tristar 12.6 meq d'O₂/kg, contrairement au traitement thermique dans la plaque chauffante, les deux huiles raffinées Elio et Fleurial subissent un changement brusque juste après 4h de chaleur où l'indice de peroxyde dépasse largement les normes avec les valeurs 19.4 meq d'O₂/Kg et 15.8 meq d'O₂/Kg, pour les huiles d'olives on trouve que Tristar a gardé plus au moins sa qualité jusqu'à 8h de traitement par contre Ifri se dégrade plus rapidement juste après 6h de chaleur et ses valeurs sont extrêmement élevées (10 h de traitement présente 88.12 meq d'O₂/Kg).

Résultats et discussions

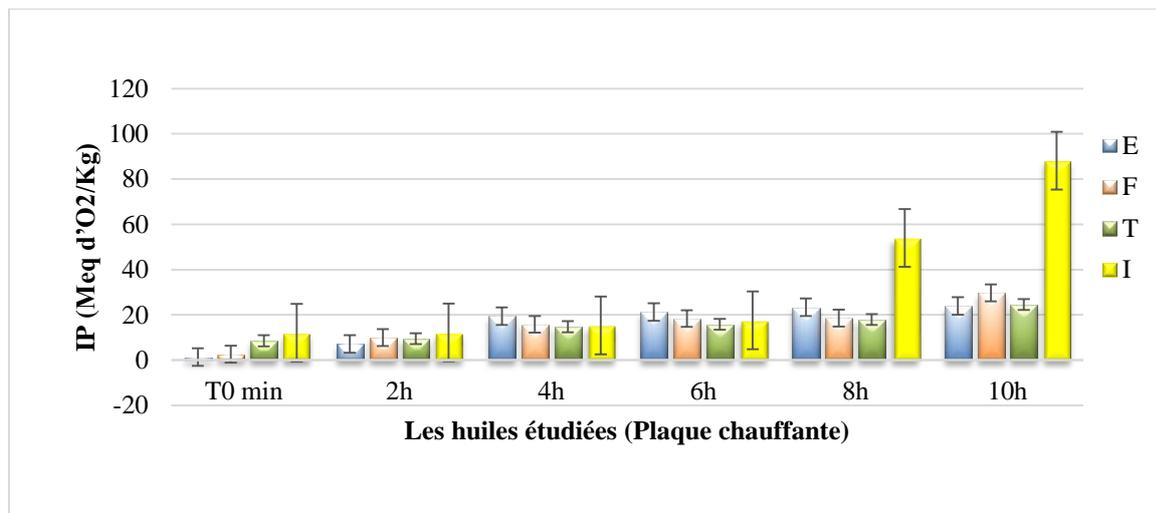


Figure 15 : Evolution de l'indice de peroxyde des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

L'indice de peroxyde sert à déterminer le nombre d'oxygène actif dans les chaînes des corps gras, ces valeurs peuvent être expliquées par une forte oxydation des acides gras insaturés ce qui permet la formation des hydro-péroxydes.

Ces derniers ont été peu présents après le traitement thermique dans l'étuve à l'opposé du traitement thermique dans la plaque chauffante où les hydro-péroxydes sont plus présents, cela est dû à l'exposition de notre huile où dans l'étuve, les huiles sont à l'abri de la lumière et d'oxygène et du contact indirect des échantillons avec la chaleur, par contre dans la plaque chauffante, ces derniers sont exposés à ces facteurs et avec un contact direct avec la chaleur où elle est plus efficace.

L'indice de peroxyde renseigne sur la formation et l'accumulation des produits primaires d'oxydation, cet indice augmente continuellement lors de traitement thermique, et atteint des valeurs supérieures à la norme fixée par le codex alimentarius et on peut dire que les deux huiles d'olive sélectionnées ont été affectées plus que les huiles raffinées plus précisément l'huile de Ifri. Étant donné que cet indice renseigne sur les produits primaires d'oxydation, on a continué notre énoncé par la mesure des extinctions spécifiques qui nous ont permis de savoir le degré d'oxydation car ils informent sur la présence non seulement des produits primaires d'oxydation mais notamment des produits secondaires de cette dernière. On a conclu que l'huile de Tristars est classée dans la catégorie de l'huile extra vierge selon les normes du COI (2015). Et aussi par l'analyse de la densité qui diminue grâce à la

Résultats et discussions

formation des AGL de poids moléculaire bas, et des composés primaires d'oxydation a des chaines plus au moins courtes.

V.1.2.3. L'absorbance dans l'ultraviolet

L'absorbance dans l'ultraviolet est un moyen d'évaluation de l'état de conservation de l'huile. C'est également un indicateur sur la douceur de la méthode d'extraction et sur l'oxydation par surexposition de l'huile à l'air lors de la trituration, (TANOUTI K, et *al.*, 2010). L'extinction spécifique des huiles dans l'ultraviolet (K232 et K270) constitue un paramètre important de leur qualité. En effet, Les valeurs de l'indice de peroxyde inferieur ou égale à 20 meq O₂/Kg d'huile ne signifient pas toujours que l'absence du phénomène d'oxydation mais aussi la présence ou l'absence de produits d'oxydation secondaire dans l'huile. Les hydro-peroxydes des premiers stades de l'oxydation absorbent à 232 nm, alors que les produits d'oxydation secondaires tels que les cétones insaturées-dicétones absorbent au voisinage de 270 nm.

1. L'extinction spécifique K232

L'oxydation d'un corps gras conduit à la formation des hydro-peroxydes qui absorbent la lumière au voisinage de 232nm. Les absorbances à 266nm et à 274nm renseignent sur les huiles ayant subi un processus de raffinage, à partir de ses valeurs on détermine la variation d'extinction spécifique. D'après CODEX ALIMENTARIUS, 1999, l'huile d'olive doit avoir le coefficient d'extinction K232 inférieur à 2,50 (**annexe 18 et 19**).

Résultats et discussions

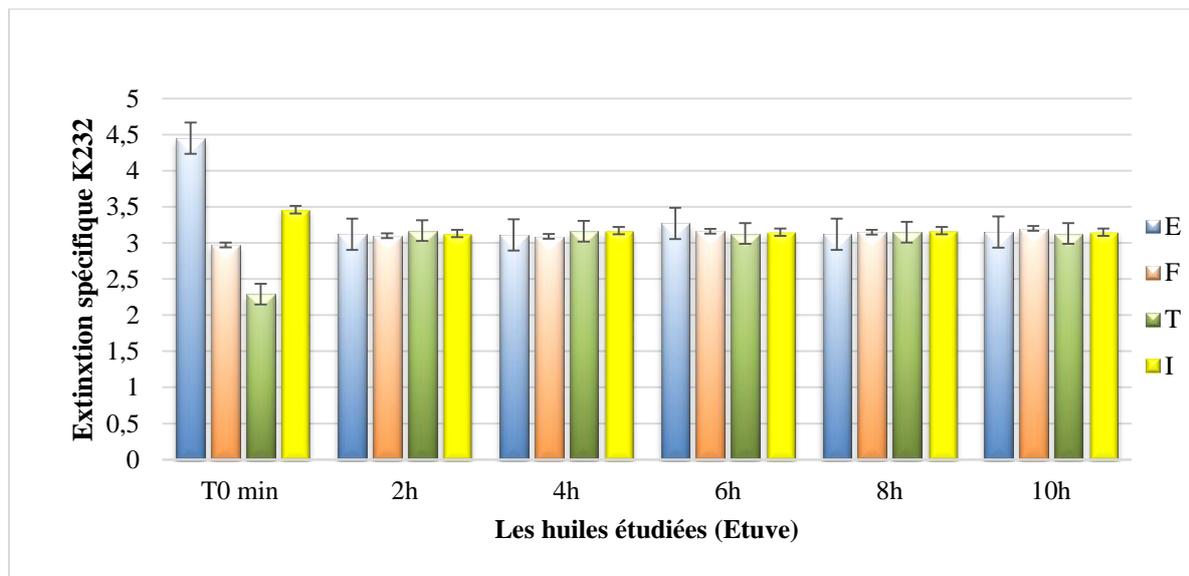


Figure 16 : Evolution de l'extinction spécifique K232 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

On remarque que les valeurs d'avant le traitement thermique nos huiles dépassent la limite fixée sauf l'huile de Tristar qui est représentée sous la valeur de 2.29, en ce qui concerne les autres huiles l'augmentation de leurs valeurs se traduit par l'oxydation de ces dernières, ce qui signifie l'augmentation des produits primaires d'oxydation, les hydroperoxydes, cette analyse suit la même évolution que l'indice de peroxyde, la seule différence est la durée de conservation où l'analyse de l'indice de peroxyde de nos échantillons est faite au début de notre étude, par contre les extinctions sont faites après 2 mois de conservation de ces derniers.

Résultats et discussions

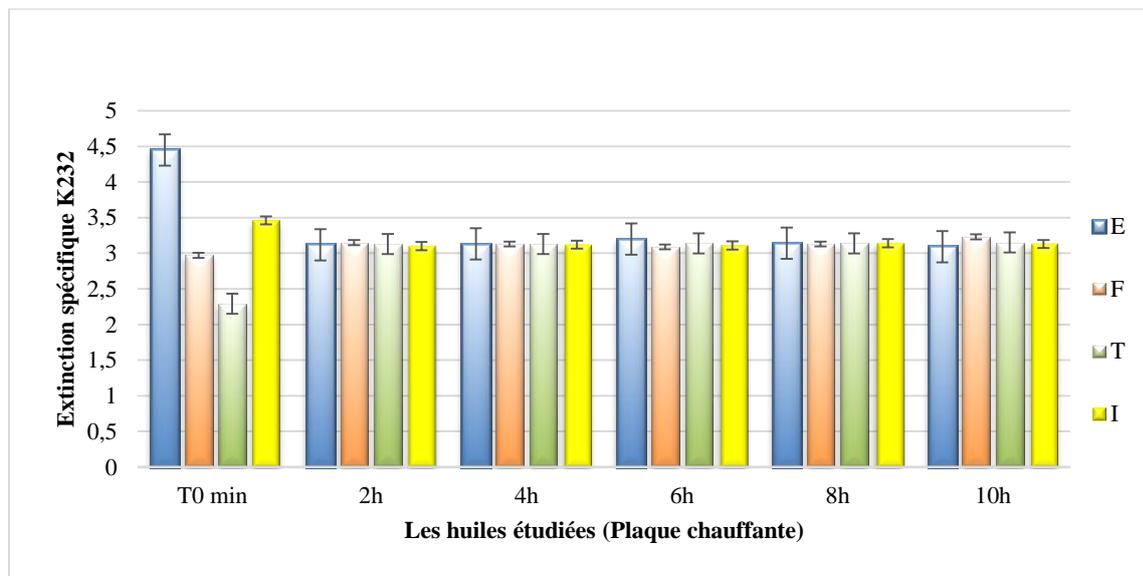


Figure 17 : Evolution de l’extinction spécifique K232 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

Après les deux différents traitements thermiques, toutes les huiles ont subi un changement que se traduit par une oxydation et l’apparition des hydro-péroxydes, les valeurs restent plus au moins les mêmes dans les deux traitements.

2. L’extinction spécifique K270

Si l’oxydation se poursuit, il se forme des produits secondaires d’oxydation, en particulier des dicétones et des cétones insaturées qui absorbent la lumière vers 270nm (BENRACHOUN, 2013). Les résultats de l’avant traitement thermique ne se situent pas tous dans les limites de la norme du C.O.I (2015) ($K270 \leq 0,22$) sauf Tristar, qui est toujours dans les normes (**annexe 20 et 21**).

Résultats et discussions

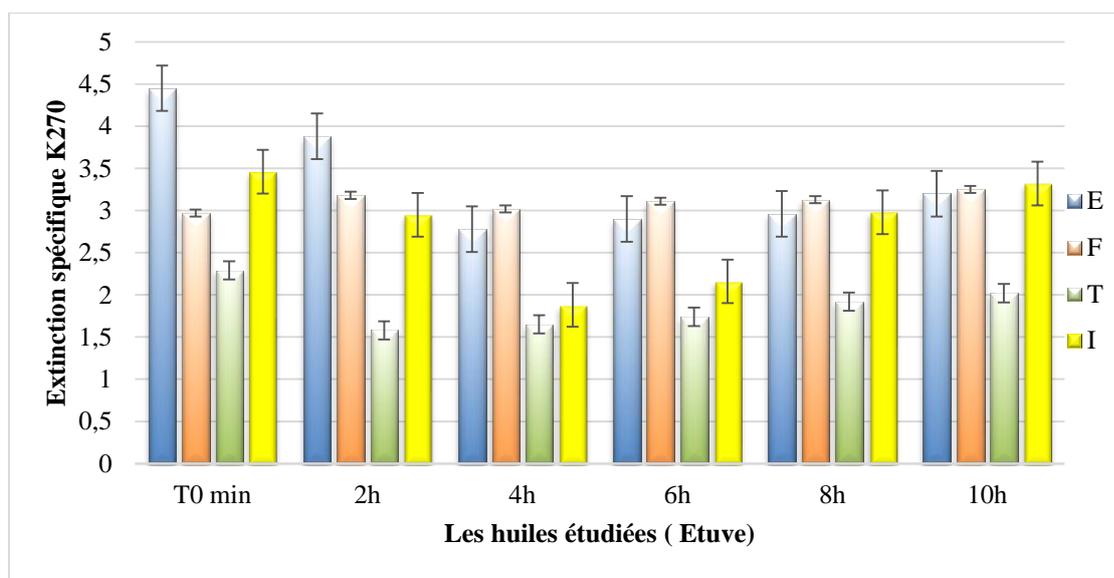


Figure 18 : Evolution de l'extinction spécifique K270 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

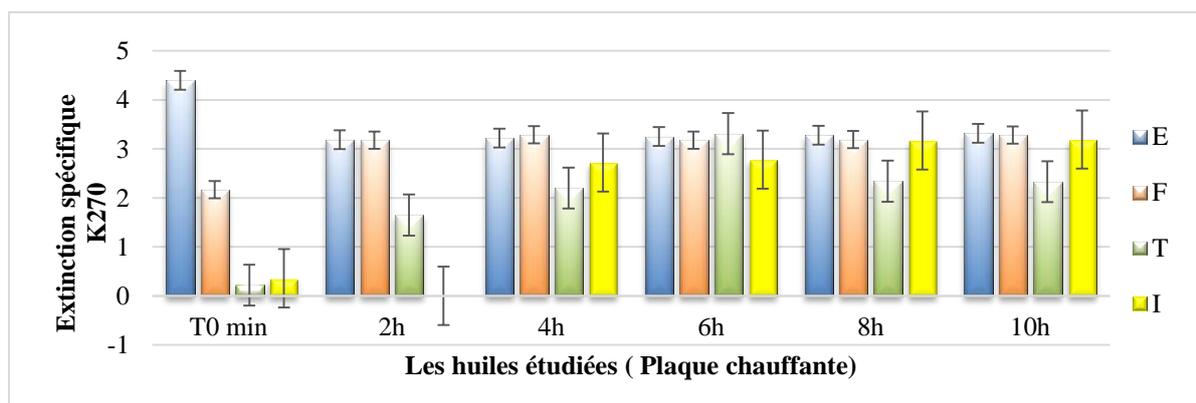


Figure 19 : Evolution de l'extinction spécifique K270 des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

En effet, l'extinction à 270 nm d'un corps gras brut peut être considérée comme une image de son état d'oxydation, plus l'huile est peroxydée et plus l'extinction à 270 nm est forte, plus elle est forte, c'est ce qu'on remarque dans les échantillons qui ont subis un traitement thermique dans l'étuve et dans la plaque chauffante, les résultats montrent que l'oxydation s'est poursuivie ce qui traduit la présence des produits secondaires de cette dernière.

Résultats et discussions

IV.2. Résultats de la caractérisation nutritionnelle des huiles étudiées

IV.2.1. Analyses des pigments

L'huile contient des composés mineurs qui lui confèrent ses qualités organoleptiques et nutritionnelles. Parmi ces composés mineurs ; les pigments ; qui en raison de leur caractère antioxydant dans l'obscurité et pro-oxydant dans la lumière semblent jouer un rôle dans la stabilité oxydative de l'huile au cours de son stockage et dans la préservation sa la qualité (TANOUTI K, et *al.*, 2010).

Avant le traitement, on note que les chlorophylles et les caroténoïdes sont très présents sur tout dans les deux huiles d'olive étudiés (ALILECHE , et *al*), les valeurs les plus élevées sont : 6.46 et 2.79 (respectivement) obtenues par l'huile de Tristars et on trouve aussi l'huile de Ifri représentée sous les valeurs de 1.38 pour les chlorophylles et 0.81 pour les caroténoïdes. Les résultats des chlorophylles sont conformes aux normes de COI (1-27 ppm) dans les deux huiles mais Ifri n'est pas dans les normes de COI qui caractérisent les caroténoïdes entre (2-14ppm). Concernant les deux huiles raffinées Elio et Fleurial la quantité de chlorophylles et caroténoïdes présente est plus élevé que les résultats trouvés par IGHIL et MANI (IGHIL , et *al.*, 2016) sur l'huile de table Afia ayant enregistré les valeurs de (0.39 ppm et 0.13ppm respectivement). Les résultats sont raisonnables puisqu'il est connu que l'huile d'olive est très riche en pigments que les huiles raffinées. (Annexe 19 et 20)

1. Teneur en chlorophylles

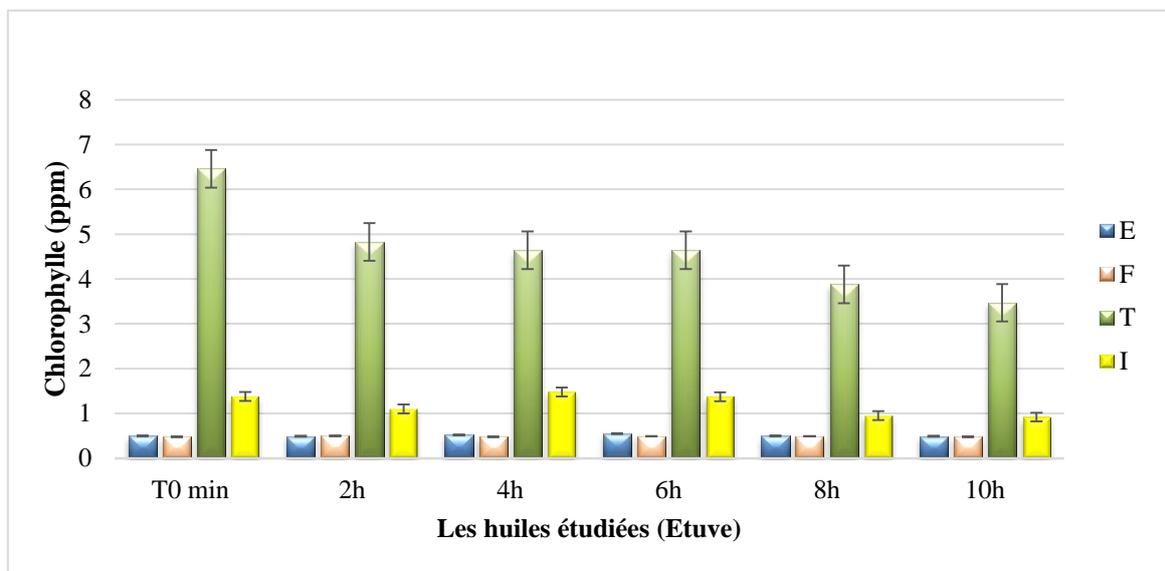


Figure 20 : Evolution des Chlorophylles des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

Résultats et discussions

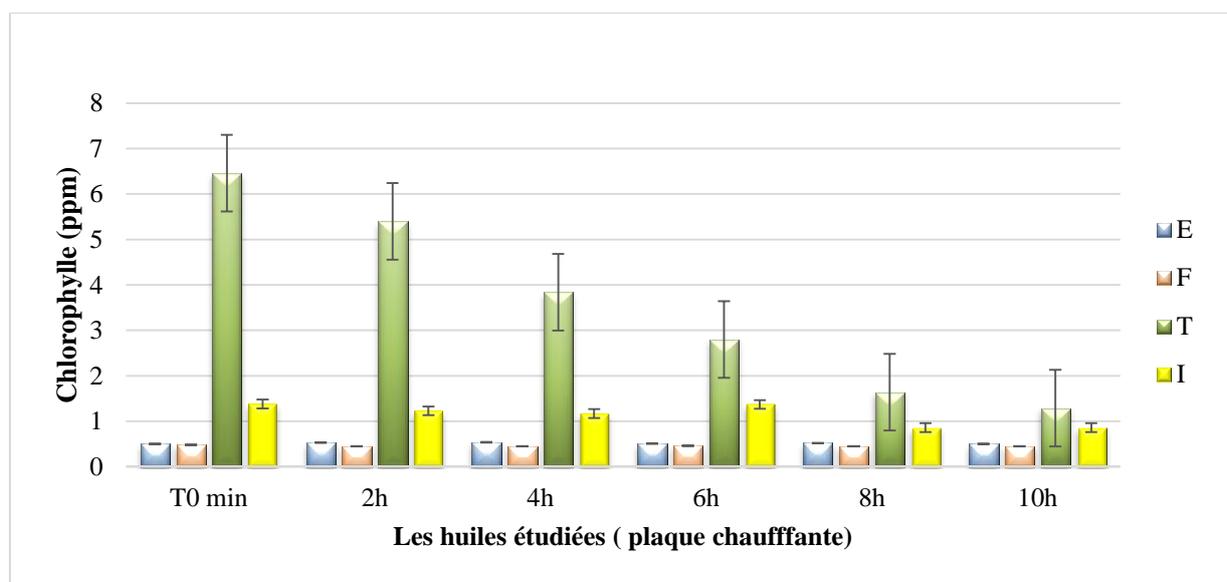


Figure 21 : Evolution des Chlorophylles des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

Après 10 heures sous la température de 180°C dans l'étuve on observe que les valeurs de chlorophylle de nos quatre échantillons diminuent au fur et à mesure que le traitement thermique avance, mais reste dans les normes fixées par COI sous les valeurs de (1-27 ppm).

Après le traitement thermique sur la plaque chauffante le niveau a connu une détérioration sur tout l'huile d'olive de Tristars ayant la valeur d'avant traitement thermique (6.46ppm) jusqu'à la valeur de (1.29 ppm) et de (1.38 ppm) pour huile de Ifri à (0.86ppm). Et concernant les deux huiles de table, on note que le niveau de paramètre de chlorophylle reste toujours avec le même niveau d'avant le traitement thermique (**annexe 22 et 23**).

La différence entre les différentes valeurs obtenues peut être due à, la durée de stockage de notre l'huile d'olive, selon Rahmani M (RAHMANI M, 1989) le contenu en pigments chlorophyllien diminue de plus de 30% et se dégradent au cours de stockage et quelques recherches montrent que les pigments de chlorophylles sont facilement dégradés en présence de la lumière et de températures élevées.

2. Teneur en caroténoïdes

Les carotènes sont des substances chimiques naturelles, elles présentent une action vitaminique et anti-oxydante et impliquées dans les mécanismes d'oxydation de l'huile, leur présence en quantité suffisante dans l'huile permet de retarder le phénomène de la photo oxydation et de préserver les paramètres de qualité de l'huile au cours du stockage, (BENRACHOUN, 2013).

Résultats et discussions

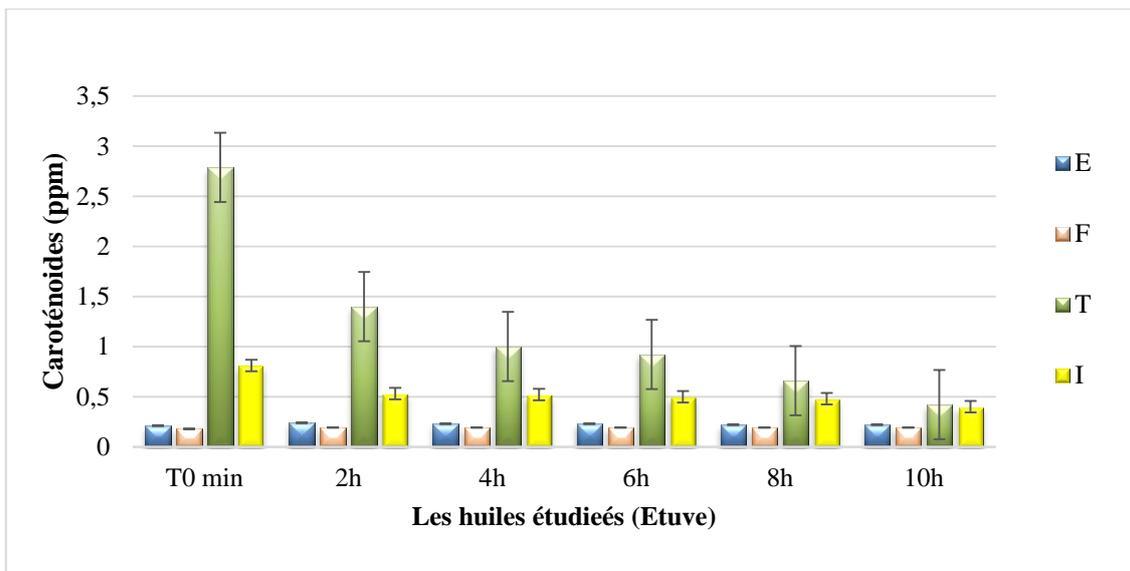


Figure 22 : Evolution des Caroténoïdes des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

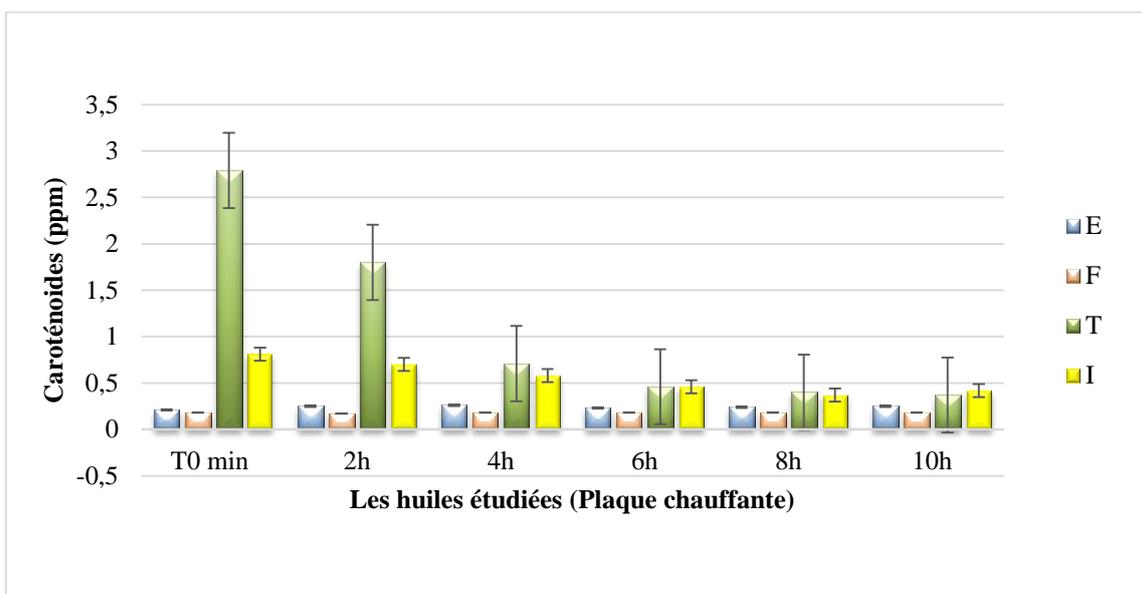


Figure 23 : Evolution des Caroténoïdes des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage.

Sous l'action de traitement thermique, tous les échantillons ne sont pas conformes aux normes de COI qui a fixé la valeur des caroténoïdes entre (2-14 ppm). Cette diminution est aperçue chez les deux huiles d'olive. Pour les huiles raffinées après 10 heures de traitement les valeurs sont supérieures à ceux de (IGHIL et MANI) (IGHIL , et *al.*, 2016) sur l'huile Afia avec la valeur de 0.06ppm (annexe 24 et 25).

Résultats et discussions

IV.2.2. Analyses des composés phénoliques

Les polyphénols contenus dans les corps gras jouent un rôle antioxydant ; ils préviennent leur détérioration oxydative, ce qui permet de maintenir leur qualité organoleptique (RICHARD H, 1992) et augmentent sa résistance à l'auto-oxydation durant son stockage (GUTIERREZ , et *al.*, 2003). Dans notre étude, avant de déterminer la teneur en phénols dans les huiles à l'état frais et pendant leur chauffage, on a tracé la courbe d'étalonnage en utilisant l'acide gallique comme composé de référence comme indiqué dans l'**annexe 26**. Les valeurs des composés phénoliques obtenues dans notre étude sont intégrées dans l'**annexe 27-28** et illustrées dans la figure 24 et 25.

D'après ces résultats, on remarque une variation de composés phénoliques des différentes huiles raffinées fraîches ; les teneurs enregistrées sont de 16.22 et 17.1 ppm respectivement pour « Elio » et « Fleurial ». Ainsi, l'huile la plus riche est l'huile « Fleurial », tandis que la plus pauvre est l'huile « Elio ». Ces valeurs sont nettement inférieures à celles des huiles d'olives vierges, pour lesquelles une teneur est comprise entre 20 à 500 ppm (PERRIN J.L, 1992). Néanmoins, les huiles d'olives fraîches analysées dans notre étude sont plus riches en ces molécules anti-oxydantes que les huiles raffinées analysées les résultats enregistrés sont de 290.67 et 210.03 ppm respectivement pour « Tristars » et « Ifri ».

Selon les figures 24 et 25, la teneur en composés phénoliques est inversement proportionnelle à la durée du traitement thermique. Elle diminue rapidement avec le déroulement de ce processus thermique après 10h heures de chauffage en chutant des valeurs de 16.22 et 17.1 ppm dans les huiles fraîches pour atteindre des minimums de 4.16 et 5.06 ppm dans l'étuve respectivement pour les huiles « Elio » et « Fleurial » et dans la plaque on enregistre des valeurs beaucoup plus faibles jusqu'à 2.22 et 4.93 ppm respectivement. La même chose pour les deux huiles d'olive qui ont subi un déclin remarquable durant les 10h de chauffage dans l'étuve en chutant des valeurs 290.67 et 210.03 ppm respectivement pour « Tristars » et « Ifri » afin d'arriver à 193.16 et 163.72. Dans la plaque chauffante les valeurs ont connu un affaiblissement pesant, en arrivant jusqu'à 140.2 et 114.16 ppm.

Résultats et discussions

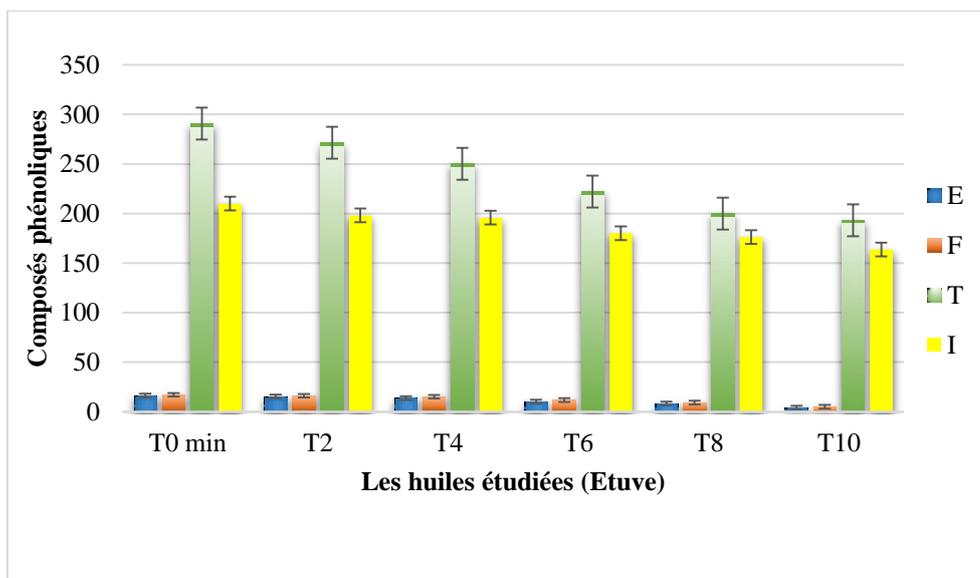


Figure 24 : Evolution des composés phénoliques des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Etuve).

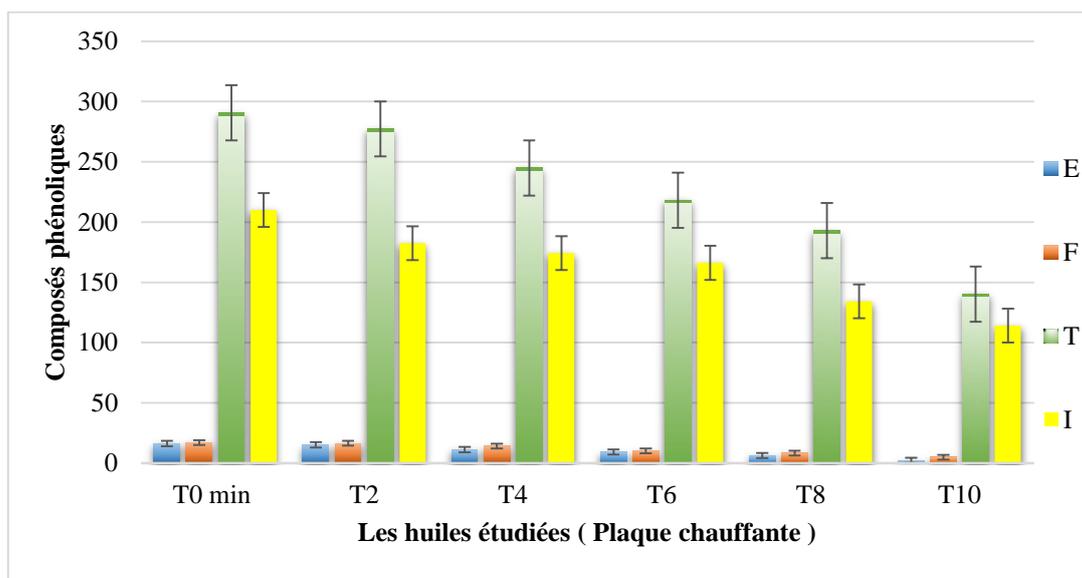


Figure 25 : Evolution des composés phénoliques des huiles étudiées en fonction du temps de chauffage (Plaque chauffante).

La diminution du nombre de molécules de polyphénols est liée à leur utilisation dans le processus de lutte contre les radicaux libres, catalyseurs des réactions d'oxydation des acides

Résultats et discussions

gras polyinsaturés des huiles chauffées. Ces molécules inhibent la réaction d'initiation en réagissant avec un radical ou inhibe la propagation (2ème étape du mécanisme d'oxydation) et la réaction de β -scission en réagissant avec un des radicaux peroxydes ou alkoxydes.

IV.2.3. Evolution de la capacité antioxydante

Les pourcentages de neutralisation de radical DPPH avant et après 10 h du traitement sont indiqués dans le tableau dans les **annexes 29 et 30**, illustrées dans les figures.

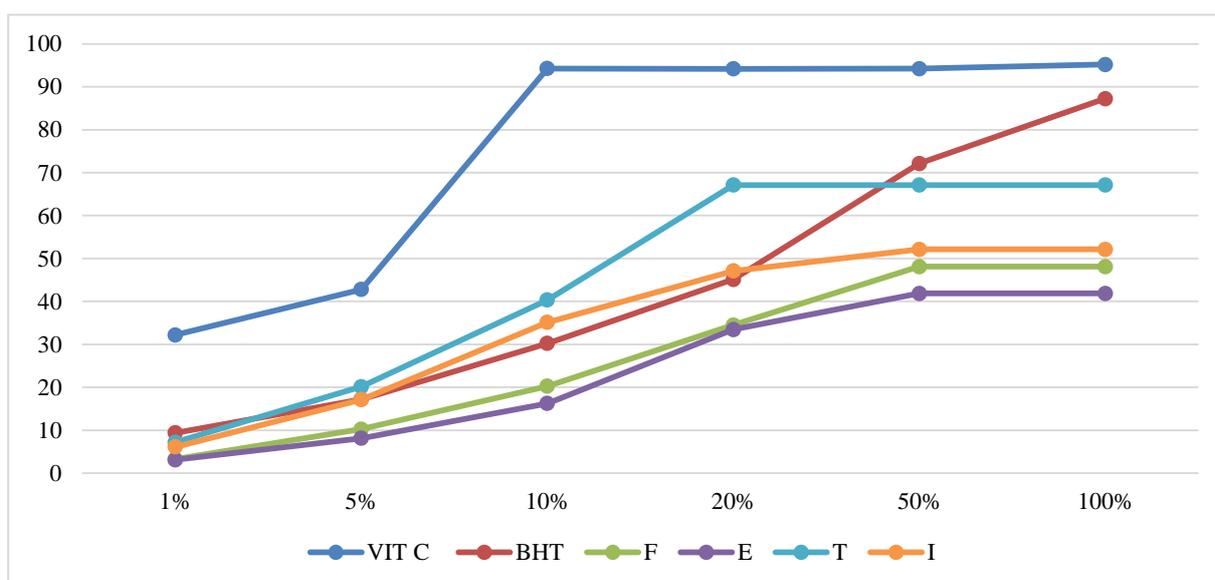


Figure 26 : Evolution de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration des huiles étudiées Avant le traitement thermique.

La capacité antioxydante initiale de d'olive (**Tristars et Ifri**) est plus élevée que celle de l'huile de **table (Elio et Fleurial)**, ceci peut s'expliquer par la présence de composés phénoliques et des chlorophylles. ESPIN et al. (2000) ont supposé que la capacité antiradicalaire de l'huile d'olive soit assurée aussi par les tocophérols qui montrent une synergie d'action avec les phénols. (GOMEZ ALONSO S, et al., 2007) ont rapporté que les chlorophylles agissent comme pro oxydants en présence de la lumière et comme antioxydant à l'obscurité.

Résultats et discussions

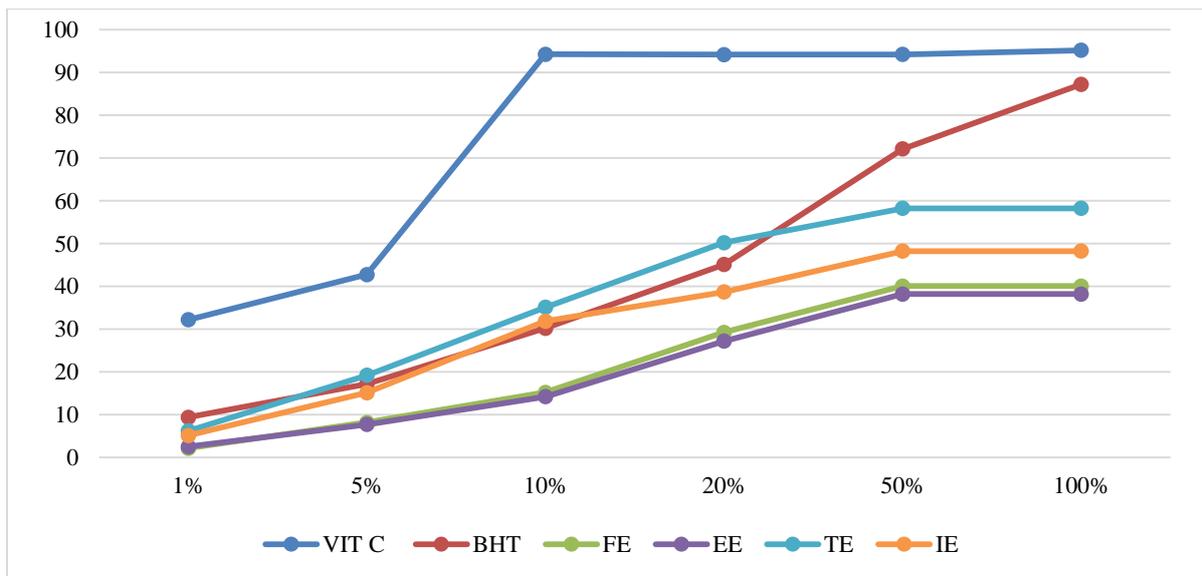


Figure 27 : Evolution de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration des huiles étudiées après le traitement thermique dans l'étuve.

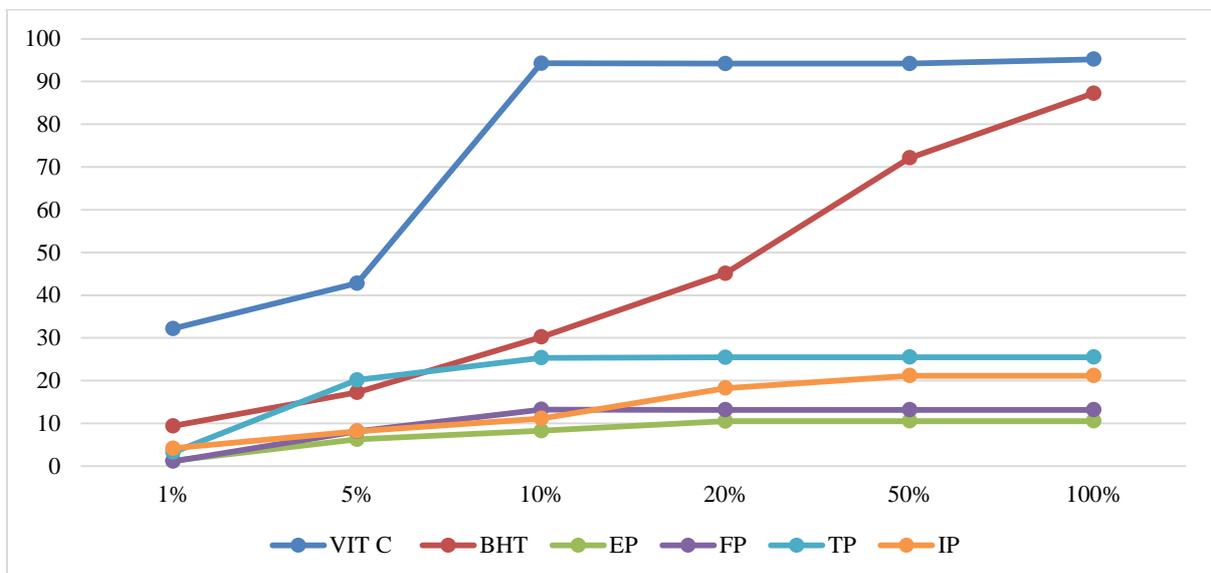


Figure 28 : Evolution de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration des huiles étudiées après le traitement thermique dans la plaque chauffante.

Résultats et discussions

L'activité antioxydante des échantillons, déterminée par le test de DPPH, diminue durant le traitement thermique. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par (GOMEZ ALONSO S, et *al.*, 2007). La capacité antioxydante des deux huiles augmente, les pourcentages d'inhibition des huiles raffinées fraîches sont 41.12% et 48.12% pour « Elio » et « Fleurial », celle des huiles d'olive fraîches est représentée dans l'ordre de 67.12% et 52.12% pour « Tristars » et « Ifri » respectivement. Après traitement thermique dans l'étuve, les valeurs deviennent 38.21% pour « Elio » et 40.09% pour « Fleurial », les huiles d'olive ont enregistré les valeurs de 58.24% pour « Tristars » et 48.23% pour « Ifri ». Ces activités pourraient être liées aux molécules anti-oxydantes telles que l'acide ascorbique, tocophérol, flavonoïdes et les tanins qui réduisent et décolorent le DPPH en raison de leur capacité à céder l'hydrogène. Les polyphénols contenus dans les huiles sont également responsables de l'activité anti-oxydante de ces extraits.

La présence de composés phénoliques peut expliquer la différence de l'activité antioxydante dans les huiles d'olive en la comparant avec les huiles raffinées.

IV.3. Résultats d'identification par chromatographie

IV.3.1. Analyse spectrale et identification

Les annexes 27-28 montrent le spectre IR obtenu pour les huiles étudiées avant et après le traitement thermique, avec l'interprétation spectrale. En effet, le spectre est caractéristique des huiles végétales dans IR. Pour vérifier l'effet du traitement thermique sur les huiles commerciales, il faut faire une comparaison entre les spectres IR avant et après le traitement. La figure 4 montre les spectres IR de l'huile d'Elio avant et après le traitement pendant respectivement (2H, 4H, 6H, 8H et 10H).

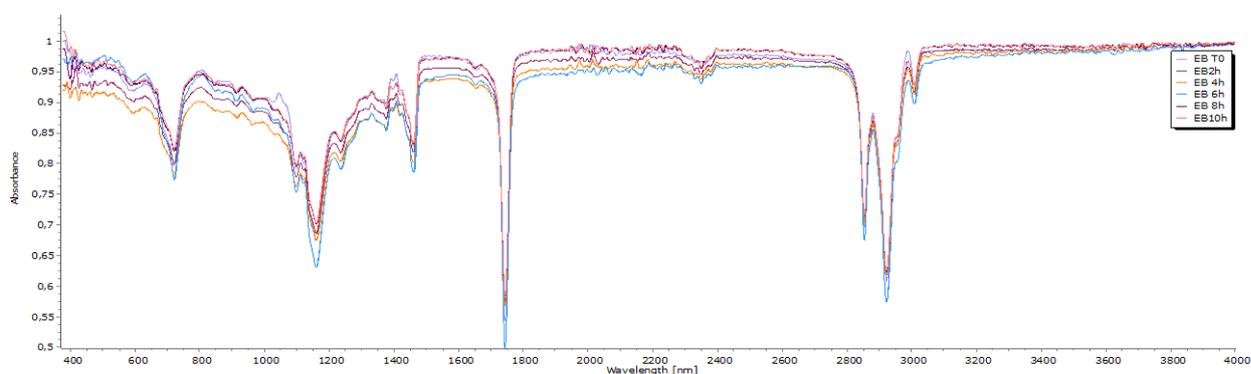


Figure 29 : Superposition des spectres IR de l'huile Elio : avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C plaque chauffante pendant (2H, 4H, 6H, 8H et 10H).

Résultats et discussions

Les spectres (**Annexes 31-37**) montrent les bandes suivantes :

1 : Bande vers 3005-3010 cm⁻¹, élongation du groupement -CH- de la liaison -C=C- , l'intensité de cette bande nous informe sur le degré d'insaturation de l'huile. Ainsi, plus elle est intense plus l'indice de l'insaturation de l'huile est grand. Elle présente une valeur nutritive meilleure.

2 et 3 : Des bandes d'absorption fortes et intenses, **situées vers 2925 et 2850 cm⁻¹**. Ces dernières sont allouées à l'élongation de la liaison C-H des groupements $\text{-CH}_2\text{-}$ et $\text{-CH}_3\text{-}$. Les fortes intensités sont dues à l'abondance de ces groupements dans l'huile. En effet, ils font partie de toutes les structures des AG composant les triglycérides.

4 : Le spectre contient également une bande d'absorption intense **vers 1740-1750 cm⁻¹** **caractéristique** du groupement carbonyle des esters. Ces derniers sont formés via l'estérification des AG avec le glycérol pour former les triglycérides.

5 : Une bande d'absorption relativement faible **vers 1700-1710 cm⁻¹** caractéristique du groupement carbonyle des acides gras libres.

6 : Bande de vibration hors plan des groupements trans -HC=CH- , située vers 960-970 cm⁻¹.

7 : Bande de vibration hors plan des groupements Cis -HC=CH- , située vers 720 cm⁻¹.

8 : Bande située autour de 1160 cm⁻¹, caractéristique de la liaison C-O. La grande partie de ces nouvelles liaisons C-O se présentent en forme d'éther et contribuent fortement à la réticulation des chaînes d'acides gras.

On peut déduire que : Les spectres obtenus après les chauffages se superposent pour chaque chauffage avec le spectre de l'huile fraîche, mais il y a des différences notables en termes d'absorbance qui sont observées. Les différences en absorption sont dues aux variations du degré de stabilité de l'huile qui diminue avec le chauffage répété.

D'autre part pour comparer, il fallait faire une soustraction de spectre pour déduire la variation des pics qui caractérise principalement les formes cis et trans. En effet, on peut constater qu'après le traitement les formes -HC=CH- cis diminuent (vers 730 cm⁻¹), par contre les forme -HC=CH- trans augmentent (vers 915 cm⁻¹). En conclusion, le traitement thermique favorise la formation des acides gras trans qui sont très nuisible pour la santé humaine d'où il faut toujours compléter ce travail par l'analyse GC-FID pour identifier les acides gras insaturés les plus vulnérable au traitement thermique.

Résultats et discussions

IV.3.2. Analyse des acides gras par GC-MS

Tableau 7 : Analyse des acides gras par GC-MS avant le traitement thermique

| Pic | Acides gras | Acides gras | T (%) | I(%) | F(%) | E(%) |
|-----|-------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | C16 | Acide palmitique | 12.897 | 11.259 | ND | 9.734 |
| 2 | C16:1 ω -7 | Acide palmitoléique | 0.088 | 4.212 | ND | 0.058 |
| 3 | C16:1 ω -9 | Acide | 0.183 | ND | ND | ND |
| 4 | C17 | Acide margarique | 0.342 | 2.829 | ND | 0.614 |
| 5 | C17:1 | Acide margaroléique | 0.092 | ND | ND | ND |
| 6 | C18:0 | Acide stéarique | 0.185 | ND | ND | 0.004 |
| 7 | C18:1 ω -9 | Acide oléique | 78.196 | 80.513 | 70.91 | 57.71 |
| 9 | C18:2 ω -6 | Acide linolique | 3.189 | 0.377 | 23.842 | 25.746 |
| 10 | C18:3 ω -3 | Acide α-linoléique | 2.437 | 0.118 | 4.101 | 4.755 |
| 11 | C20 | Acide arachidique | 0.159 | 0.474 | 0.107 | 0.189 |
| 12 | C20:1 ω -9 | Acide gadoléique | 0.086 | ND | 0.206 | 0.343 |
| 13 | C22:0 | Acide béhénique | 0.43 | ND | 0.65 | 0.353 |
| 14 | C22:1 ω -9 | Acide erucique | 0.466 | ND | 0.184 | 0.39 |
| 15 | C24:0 | acide lignocérique | 0.352 | ND | ND | ND |
| 16 | C26 | Acide cerotique | 0.643 | ND | ND | ND |

Tableau 8 : Analyse des acides gras par GC-MS après le traitement thermique dans la plaque chauffante.

| Pic | Acides gras | Acides gras | EP | FP | IP | TP |
|-----|-------------------|---|---------------|--------------|---------------|---------------|
| 1 | C16 | Acide palmitique | 0.021 | 5.33 | 0.815 | 0.635 |
| 2 | C16:1 ω -7 | Acide palmitoléique | 0.137 | ND | ND | ND |
| 4 | C17 | Acide margarique | 0.08 | ND | ND | ND |
| 5 | C17:1 | Acide margaroléique | 0.017 | ND | ND | ND |
| 6 | C18:0 | Acide stéarique | 11.643 | 6.05 | 12.498 | 6.411 |
| 7 | C18:1 ω -9 | Acide oléique | 49.898 | 59.01 | 67.16 | 74.678 |
| 9 | C18:2 ω -6 | Acide linolique | 31.272 | 29.52 | 15.863 | 14.14 |
| 10 | C18:3 ω -3 | Acide α-linoléique | 6.588 | 0.34 | 3.23 | 3.609 |
| 11 | C20 | Acide arachidique | 0.544 | 0.03 | 0.06 | 0.127 |
| 12 | C20:1 ω -9 | Acide gadoléique | 0.011 | 0.05 | 0.045 | 0.172 |
| 13 | C22:0 | Acide béhénique | 0.01 | 0.06 | 0.236 | 0.003 |
| 14 | C22:1 ω -9 | Acide erucique | 0.027 | 0.03 | 0.094 | 0.038 |
| 15 | C24:0 | acide lignocérique | 0.007 | ND | ND | 0.199 |
| 16 | C26 | Acide cerotique | 0.206 | ND | ND | ND |

Tableau 9 : analyse des acides gras par GC/MS après traitement thermique dans l'étuve

| Pic | Acides gras | Acides gras | EP | FP | IP | TP |
|-----|-------------|------------------|-------|------|-------|-------|
| 1 | C16 | Acide palmitique | 0.011 | 5.85 | 0.819 | 0.695 |

Résultats et discussions

| | | | | | | |
|----|-------------------|---|---------------|--------------|---------------|---------------|
| 2 | C16:1 ω -7 | Acide palmitoléique | 0.132 | ND | ND | ND |
| 4 | C17 | Acide margarique | 0.07 | ND | ND | ND |
| 5 | C17:1 | Acide margaroléique | 0.012 | ND | ND | ND |
| 6 | C18:0 | Acide stéarique | 10.214 | 7.09 | 13.214 | 7.023 |
| 7 | C18:1 ω -9 | Acide oléique | 50.120 | 60.11 | 68.02 | 75.032 |
| 9 | C18:2 ω -6 | Acide linolique | 32.121 | 30.21 | 16.84 | 14.49 |
| 10 | C18:3 ω -3 | Acide α-linoléique | 7.421 | 0.54 | 4.08 | 4.021 |
| 11 | C20 | Acide arachidique | 0.587 | 0.02 | 0.07 | 0.123 |
| 12 | C20:1 ω -9 | Acide gadoléique | 0.012 | 0.06 | 0.045 | 0.172 |
| 13 | C22:0 | Acide béhénique | 0.01 | 0.06 | 0.236 | 0.005 |
| 14 | C22:1 ω -9 | Acide erucique | 0.012 | 0.04 | 0.087 | 0.047 |
| 15 | C24:0 | acide lignocérique | 0.009 | ND | ND | 0.199 |
| 16 | C26 | Acide cerotique | 0.106 | ND | ND | ND |

L'analyse chromatographique permet d'identifier les acides gras qui composent les huiles végétales testées dans notre étude. Les résultats du tableau (7) tiré du profil chromatographique des acides gras avant traitement thermique (**Annexe 38**) montrent que les principaux acides gras (AG) des huiles raffinées Elio, Fleurial, Tristars et Ifri se caractérisent par des teneurs élevées en acide oléique dont respectivement : 57.71%, 70.91%, 80.513 et 71.196%. Au contraire, pour l'acide linolique un taux qui atteint les 27.746 %, 23.842% pour les huiles raffinées Elio et Fleurial contre 3.189, 0.377% chez l'huile d'olive Tristars et Ifri, tandis que l'huile Elio, Tristars et Ifri comprenaient respectivement 9.734%, 12.897% et 11.259% d'acide palmitique (C 16). L'huile Elio contient environ 4.755% d'acide α linoléique, ce qui était significativement plus élevé que les huiles d'olive est légèrement supérieure à celle de Fleurial (4.101 %). Après un traitement thermique pendant 10h dans une étuve, une diminution marquée dans les teneurs en acide gras des huiles végétales analysées dont les valeurs de 49,898%, 59,01%, 74,678% et 67,16% respectivement pour les huiles Elio, Fleurail, Tristars et Ifri. Les teneurs d'acide linolique ont augmenté dans les différentes huiles testées. Ainsi qu'une élévation notée en acide α linolique des huiles Elio, Tristars et Ifri qui atteint un taux de 6,588 %, 3.609%, 3.23% contrairement à l'huile Fleurial (0.34%). La présence d'acide stéarique dans les huiles Elio, Fleurial, Tristar et Ifri mais à faible pourcentage. Les résultats obtenus après un chauffage dans la plaque chauffante sont approximativement identiques à celles trouvées après un traitement thermique dans l'étuve, un taux en acide oléique de 50.120%, 60.11%, 75.032% et 68.02% respectivement pour les huiles Elio, Fleurial, Tristar et Ifri.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'influence de la température élevée sur les acides gras des huiles végétales, c'est le cas de notre étude expérimentale qui consiste à évaluer le degré de résistance des quatre huiles ; deux huiles raffinées Elio et Fleurial et deux huiles d'olive ; Tristars et Ifri ; aux cours de deux traitements thermiques, le premier est appliqué dans l'étuve et le deuxième dans une plaque chauffante à l'aide d'un thermomètre.

Notre travail a été consacré en deux parties:

- L'effet d'un temps de chauffage prolongé de (2h, 4h, 6h, 8h, 10h) à température 180°C dans l'étuve et dans la plaque chauffante.
- L'évaluation des paramètres qualitatifs et quantitatifs lors de la dégradation des quatre huiles étudiées.

L'évaluation des paramètres de qualité des huiles analysées a été déterminée par les analyses suivantes : l'indice de peroxyde, de l'acidité, la densité, l'humidité et le coefficient d'extinction dans l'UV à 232nm et à 270nm qui permet une meilleure appréciation de l'aptitude d'une huile lors de son usage. Pour bien évaluer nos échantillons on a commencé d'abord par appliquer les analyses citées auparavant sur les quatre huiles avant le traitement thermique, et le reste des échantillons ont subi les traitements thermiques.

Les résultats obtenus après le traitement thermique ont révélé plusieurs modifications dans la composition des huiles aux cours des traitements, dans la plaque chauffante plus que dans l'étuve, celles-ci dues à l'action combinée du contact direct d'huile avec la chaleur appliquée, et la présence d'oxygène ce qui traduit une dégradation plus prononcée que dans l'étuve. Le niveau d'altération des huiles augmente avec l'avancement de traitement thermique, cette altération est le résultat de la détérioration de certains critères chimiques notamment l'indice de peroxyde et l'indice d'acidité.

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

Conclusion

la fin du traitement thermique appliqué, Par conséquent, la capacité antiradicalaire mesurée en utilisant le radical DPPH a diminué.

Le traitement thermique favoriser la formation des acides gras trans qui sont très nuisible pour la santé humaine d'où il faut toujours compléter ce travail par l'analyse GC-FID pour identifier les acides gras insaturés les plus vulnérable au traitement thermique

Dans cette étude, le traitement thermique appliqué à plusieurs reprises à l'huile a provoqué une détérioration de haut niveau avec développement de la rancidité oxydante et il peut résulter des composés ou sous-produits nocifs présentant un risque potentiel pour les systèmes du corps humain, tels que les composés volatils (alcool, aldéhyde et cétone), les composés polaires (monoacylglycérade, diacylglycérade et glycérade), les composés non polaires (trans, acides gras) et composé toxique (acrylamide). Ces molécules dues de plusieurs processus de réaction de chauffage, notamment le processus d'hydrolyse, de polymérisation et d'isomérisation de l'huile.

Il serait judicieux de compléter cette étude en tentant, dans un premier temps, de confirmer les résultats obtenus dans la présente, et réaliser d'autres analyses, la perte en tocophérols alpha et bêta, principaux composés mineurs antioxydant, le teste de stabilité oxydative (Rancimat au 1 ATG) afin de déterminer la durée de validité des huiles raffinées largement utilisées par les ménages Algériennes.

Les références bibliographiques

Les références bibliographiques

1. **ADERIAN J, Potus J et Frangne R.** La science alimentaire de A à Z. 3.Tec et Doc, Lavoisier. 2003. 2-7430-0568-8 :07_11.
2. **AISSI MV, et al.** Effet des prétraitements post-récolte des amandes de *Pentadesma butyracea* (Sabine) Oléagineux, Corps Gras,. 2011. pp. 384-392.
3. **AIT, GANA et AZZOUNE, CYLIA.** Etude comparative de la stabilité des huiles de table (Afia, Elio et Fleurial) lors des fritures répétées.En vue de l'obtention du diplôme de Master en Sciences de la Nature et de la Vie.Université « MOULOUD MAMMARI » de Tizi-Ouzou. 2019.
4. **AL-AZZAWIE HF, ALHAMDANI MS et HASAN FAYADH.** Hypoglycemic and antioxydant effect of oleuropein in alloxia-diabetic rabbits (Life Sci). 2006. pp. 7-1371. Vol.78.
5. **Alileche, Khoukha,** Analyse des caractéristiques physicochimiques et de l'activité antimicrobienne et des antioxydants des figues sèches seules et imprégnées dans l'huile d'olive, mémoires de magister, université de Blida 1, Saad Dahleb, Alger, 2014, 216P.
6. **Alileche, Khoukha,** Contribution à l'étude des mécanismes de transfert de matière entre les figues sèches et l'huile d'olive en mélange: caractérisation et évaluation des intérêts nutritionnels et thérapeutiques, thèse de doctorat, université de Blida 1, Saad Dahleb, Alger, 2021, 216P.
7. **Alileche Khoukha,** Hadj-ziane-zafour Amel . Megatli Smail . Djeziri Mourad . Ouali Abdelkrim , effect of impregnation of two varieties of dry figs (abrkané and taamrioute) in olive oil to improve their physicochemical and biological properties, AGROBIOLOGIA, Volume 10, Numéro 3, pp2236-2249, 2021
8. **ANGELIQUE V et CLAUDE G.** Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation. 2006.
9. **BAUER W.J, BADOUD R et LOLIGER J.** Science et technologie des aliments. Press polytechnique et universitaire romandes. 2010. pp. 144-190.
10. **BENJELLOUN N.** Huile d'argan : propriétés pharmacologiques et mise en place d'un processus de contrôle. Thèse de doctorat. Pharmacie. Université de Limoges, France. 2014.

Les références bibliographiques

11. **BENRACHOUN.** Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huiles d'olive issue de trois cultivars de l'Est algérien. Thèse de Doctorat en Biochimie Appliquée. Université Badji Mokhtar Annaba. 2013.
12. **BOULGHITI OUMAR et HACHEMI ABDLMALEK.** PRODUCTION DE BIODIESEL À PARTIR DE L'HUILE DE COTON Au sud-ouest de l'Algérie. Mémoire de Fin d'Etude En vue de l'obtention du diplôme de master académique. Université Ahmed Draïa. Adrar : s.n., 2019.
13. **BOYELDIEU J.** Le tounesol. In: Produits des grains oléagineux et protéagineux. Tec et doc, Lavoisier. Paris : s.n., 1991. pp. 67-112.
14. **CAUSER J.** Chauffage des corps gras et risques de toxicité. Cah. Nutri. Diet. 1982. pp. 19-33. Vol. 17.
15. **CHEFTEL J et CHEFTEK H.** Graisses et huiles. In : introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Tec et Doc: Lavoisier. Paris : s.n., 1986. p. 381. Vol. 1. 2-85206-071-X.
16. **CHIBANE, ZEHIRA et HIDEUR, NABILA.** Effet de la température de friture sur la stabilité thermo-oxydative de l'huile « elio ». Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master. Université Mouloud Mammeri. 2015.
17. **CHIKHOUN A, et al.** Tetraclinis articulata (Vahl) Masters essential oils : Chemical composition and biological activities. Journal of Essential Oil Research. 2013. pp. 300-307.
18. **CHOE E et MIN D. B.** Chemistry of deep-Fat Frying Oils. Journal of food science. 2007. pp. 77-85. Vol. 72.
19. **CODEX ALIMENTARIUS.** Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. Actualité en chimie. 1993.
20. **CODEX ALIMENTARIUS.** Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique. FAO/OMS. Rome : s.n., 1999. p. 14.
21. **Conseil Oléicole International. COI.** Norme Commercial applicable aux l'huiles d'olive et aux l'huiles de grignons d'olives conseil oléicole international, COI/T.15/NC n°3/ Rév. 8 février 2015. 2015.
22. **De Catrina R, Cybulsky M.I et Clinton S.K.** The omega-3 fatty acid docosahexaenoate reduces cytokine-induced expression of proatherogenic and proinflammatory proteins in human endothelial cells. ArteriosclerThromb. 1994. pp. 1829-1836. 14.
23. **DECKER, E et WELCH, B.** Role of ferritin as a lipid oxidation catalyst in muscle food. Journal of Agricultural and food chemistry. 1998.

Les références bibliographiques

24. **DELPLANQUE**. Intéret nutritionnel des huiles de tournesols: tournesol linoléique et tournesol à haute teneur oléique. O.C.L. 2000. pp. 467-472. Vol. 7. 06.
25. **DEYMIE, MULTON J.L et SIMON D.** Analyse des constituants alimentaires. Techniques d'analyse et de controle des industries agro-alimentaires. Tec et Doc, Lavoisier. 1998. pp. 114-147.
26. **DJIOUA T et HADOUCHI S.** Stabilité de l'huile de tournesol à différentes conditions de stockage et d'emballage. Mémoire d'ingénieur en Technologie Alimentaire. Université Mouloud Mammerie de Tizi Ouzou (UMMTO). 2003. p. 49.
27. **DOLDE, DAVID, VLAGAKIS, CHRIS et HAZEBROE, JAN.** Tocopherols in Breeding Lines and Effects of Planting Location, Fatty Acid Composition, and Temperature During Development. Pioneer Hi-Bred International, Inc., Johnston, Iowa 50131-1004. 1999.
28. **DUPIN, et al.** Alimentation et nutrition humaine. ESF. 1992. pp. 866-907.
29. **EL SOHAIMY S.** Functional foods and nutraceuticals-modern approach to food science. World Appl Sci J. 2012. pp. 691–708. 20(5).
30. **EVARD, PAGES X et PARES X.** Huile et santé. Cahiers de nutrition et de diététique. 2007. pp. 13-23.
31. **EYMARD S.** Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de transformation du chinchard: choix des procédés. Thèse de doctorat: Nantes: Université de Nantes: Ecole doctorale mécanique, thermique et Génie civil. IFREMER. 2003. p. 126.
32. **FARHOOSH R et TAVASSOLI-KAFRANI M.H.** Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by insaponifiable matters of Bene hull oil (BHP) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. Food chemistry. 2009. pp. 381-385. Vol. 122.
33. **FRANCOIS.** Les industries des corps gras: Biochimie, Extraction, Raffinage et nuisance et réglementation. Lavoisier. Paris : s.n., 1974.
34. **FRANKEL E.N.** Lipid oxidation. The Oily Press. Dundee, Scotland : s.n., 1998. Vol. 10.
35. **FREDOT.** Connaissance des aliments: base alimentaire et nutritionnelle de la diététique. Lavoisier. Paris : Tec et Doc, 2005. pp. 196-197.
36. **FREDOT.** Connaissance des aliments: base alimentaire et nutritionnelle de la diététique. Tec et Doc, Lavoisier. Paris : s.n., 2012. pp. 417-488.
37. **FRENOT M et VIERLING E.** Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant. Doin éditeurs. Bordeaux : s.n., 2001. p. 297.

Les références bibliographiques

38. **GOMEZ ALONSO S, HERMOSIN-Gutierrez I. et GARCIA-ROMERO E.** Simultaneous HPLC analysis of biogenic amines, amino acids, and ammonium ion as aminoenone derivatives in wine and beer samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007. 55: 608-613..
39. **GRAILLE J.** Lipides et corps gras alimentaires. Tec et Doc. 2003.
40. **GRANDGIRARD A.** Transformation des lipides au cours des traitements thermiques, effet nutritionnels et toxicologiques. In: aspect nutritionnel des constituants des aliments influence des technologies. Tec et Doc. Paris : s.n., 1992. pp. 49-63.
41. **GUIRAUD J.P.** Microbiologie alimentaire. Dunod. Paris : s.n., 2003. p. 143.
42. **GUTIERREZ , F, VILLAFRANCA M.J et CASTELLANO J.M.** Changes in the main components and quality indices of virgin olive oil during oxidation. *Journal of American Oil Chemist's*. 2003. 79 (7): 669-676.
43. **HASHEMPOUR, F., et al.** "Vegetable oil blending: a review of physicochemical, nutritional and health effects," *Trends in Food Science and Technology*. 2016. pp. 52-58. Vol. 57.
44. **M. JAWAD, et al.** 1984. pp. 17, 155-159.
45. **IGHIL , FARIDA et MANI, DALILA.** Evolution de la fraction saponifiable et insaponifiable d'une huile végétale raffinée « Afia » au cours des fritures répétées. Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en management de la qualité totale. Université Mouloud Mammeri. 2016.
46. **JEANTET R, et al.** Science des aliments: Biochimie-Microbiologie-Procède-Produits. Tech et Doc, Lavoisier. Paris : s.n., 2006. pp. 95-120.
47. **JUDDE.** Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications. 2004.
48. **KAHOULI I.** Effet antioxydant d'extrait de plantes (*Laurus nobilis* L, *Rosmarinus officinalis*, *Origanum majorana*, *Oléa europea* L.) dans l'huile de canola chauffée. Thèse de master, Université Laval Québec. 2010. pp. 16-52.
49. **KARLESKIND A, WOLFF J.P et GUTHSMAN J.F.** Manuel des corps gras. Tec et Doc, Lavoisier. 1992.
50. **KELLENS M.** Oil Modification Processes. In: Hamm W, hAMILTON RJ. *Edible Oil processing* Sheffield Academic Press. 2000. pp. 72-129.
51. **KHELIFA , CHAHRAZAD et AMARI, SABRINA.** Effet du traitement thermique sur la stabilité de trois huiles raffinées: « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Mémoire de

Les références bibliographiques

fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master. Université MOULOUD MAMMERI. 2017.

52. **KINSELLA J.E, GERMAN B et SHETTY J.** Uricase from fish liver: isolation and some properties. *Comp. Biochem. Physiol. Part B: Comp. Biochem.* 82 (4): 621-624. 1985.
53. **LAGUERRE M.** Evaluation of the stability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing method, new trends and challenges. *Progress in lipide research.* 2007. pp. 244-282.
54. **LECERF J-M.** Les acides gras du lait au-delà des clichés. *Revue Litière Française* (688). 2009. pp. 14-19.
55. **LECERF J-M.** Les huiles végétales particularités et utilités. *Médecine des maladies Métaboliques.* 2011. pp. 257-262.
56. **LEGRAND P.** Les acides gras. *Revue Litière Française* . 2009. pp. 14-19. 688.
57. **M. RAHMANI, A. SAAN et J.A M.** *Oil Chem. Soc.* 1998. pp. 75, 837, 841.
58. **MARC F.** Méthodes de réévaluation du potentiel antioxydant dans les aliments. . 2004.
59. **MINGUES M.I et M, JAREN-GALAN.** Kinetics of the decolouring of carotenoid pigments. *J Sci Food Agric* 67: 153-61. 1995.
60. **MOLL M et MOLL N.** Les additifs alimentaires et auxiliaires technologiques (Technique et ingénierie, série Agro-alimentaire). Dunod. Paris : s.n., 1998.
61. **MORIN et PARES.** Huiles et corps gras végétaux: ressources fonctionnelles et interet nutritionnel. *OCL.* 2012. pp. 45-55. 4(1).
62. **MORIN O et PAGES-XATART-PARES X.** Huiles et corps gras végétaux: ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. 2012. pp. 19(2): 63-75.
63. **MOUNTASSER A et EL HADEK .** Optimisation des facteurs influançant l'extraction de l'huile par presse. *OCL.* 1999. pp. 273-279. 06(03).
64. **NAUDET, M.** Principeaux constituants chimiques des corps gras. *Tec et Doc, Lavoisier.* Paris : s.n., 1992. pp. 65-90.
65. **NORRIS S.** Les gras trans : Le fardeau pour le santé. *Library Bibliothèque of Parliament.* 2005. pp. 1-9. PRB 05-21F.
66. **NOVIDZRO et MAWUENA, KOSAI.** Etude de quelques paramètres physicochimiques et analyse des éléments minéraux, des pigments chlorophylliens et caroténoïdes de l'huile de graines de *Griffonia simplicifolia*. 2019. pp. 2363-2373.

Les références bibliographiques

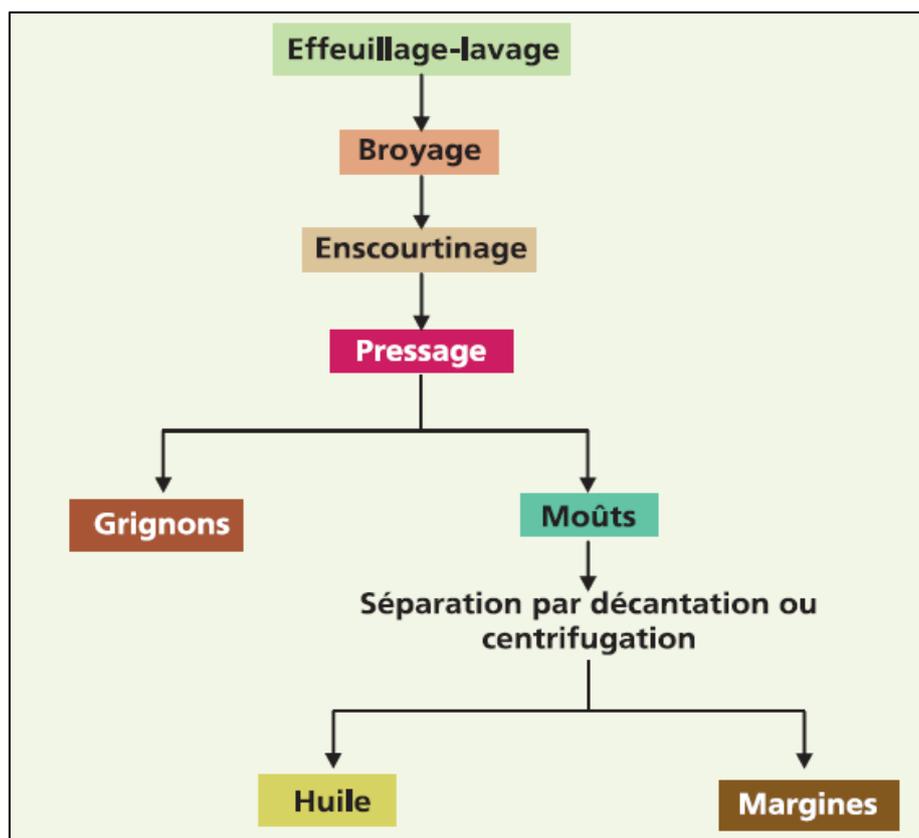
67. **PERRIN J.L.** Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. Etude et recherche. 1992. pp. 4 : 25-31.
68. **PERRIN J.L.** Analyse des corps gras. Détermination de l'altération. In: Manuel des corps gras. Tec et Doc: Lavoisier. Paris : s.n., 1992. pp. 1198-1216. Vol. 2.
69. **PIRIS , F. M, et al.** Phenolic compounds in virgin oil. 2.Reappraisal of the extraction HPLC separation, and quantification procedures. 2000. pp. 1191–1196.
70. **POISSON J.P et NARCE N, [éd.].** Corps gras alimentaires : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels. In : Lipides et corps gras alimentaires. Tec et Doc, Lavoisier. 2003. pp. 1-47.
71. **PSZCZOLA DE.** Antioxidants: from preserving food quality to quality of life. Food Technolog. 2001. pp. 51-99.
72. **RAHMANI M.** Mise au point sur le role des pigments chlorophylliens dans la photo-oydation de l'huile d'olive vierge. *Olivae Revus Corps Gras.* 1989. 36: 355-60.
73. **RAHMANI.** Méthode d'évaluation de la stabilité oydativ des lipides. Institut Agronomique et vétérinaire Hassan 2 département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles: les techniques de laboratoire. 2007. pp. 18-20.
74. **RASTOIN J.L et BENABDERRAZIKE.H.** Céréales et oléo protéagineux au Maghreb. Pour un co-developpement de filière territorialisées construire la Méditerranée. Division de la statistique 2013/21 aout 2013 Algérie. Paris : IPEMED- Institue de prospective économique du monde méditerranéen. 2014. pp. 23-33.
75. **RIAHI et MARZOUKI.** Effects of light on somme vegetal oils quality and stability. Preliminary not. *Rivista Italian all sostanze Grasse.* 2000. pp. 25-30. 77.
76. **RICHARD H.** Epices et Aromates. Technologie et documentation Lavoisier. 1992. p. 339.
77. **ROGIS.** Huile de tournesol. 2002.
78. **SALAS, JOAQUIN J. et BOOTELLO, MIGUEL A.** Tropical vegetable fats and butters: properties and new alternatives. 2009. pp. 254-258. Vol. 16.
79. **SCHLIENGER J. -L.** Histoire chimique, sociale, et clinique des graisses. 2019. Vol. 13.
80. **SEGHIER et BENAHMED.** Raffinage de l'huile de soja et élimination des acides gras libres au niveau de l'usine d'afia. Mémoire de projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master en hénie des procédés.Université des sciences et de technologie d'ORAN MOHAMED BOUDIAF. 2014. pp. 6-16.

Les références bibliographiques

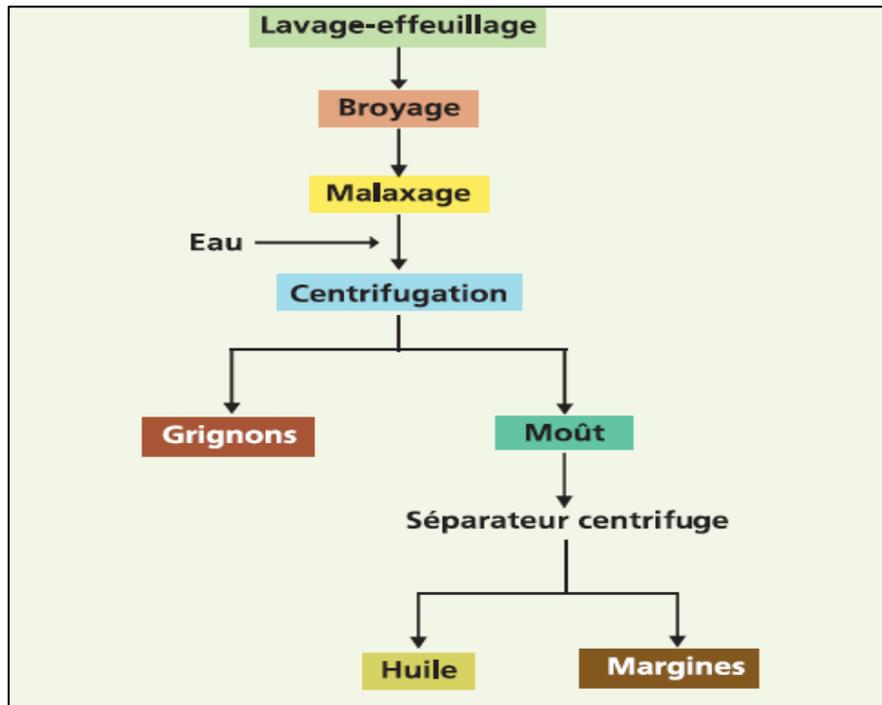
81. **SEKOUR B.** Phytoprotection de l'huile d'olive vierge (HOV) par ajout des plantes végétales (thym, ail, romarin), thèse d'ingénieur, université M'Hemed Bougara, Boumerdes. 2012. pp. 36-62.
82. **SHAHIDI F, JANITHA P.K et WANASUNDARA P. D.** Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 1992. pp. 36, 67-103.
83. **SUGAY I.S et DANA D.** Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of Food Engineering*. 2003.
84. **T. VERLEVEN, et al.** Identification of tocopherol oxidation products in triolein at elevated temperatures, *J. Agric. Food Chem.* 2001. pp. 49, 1508-1511.
85. **TANOUTI K, et al.** Caractérisation d'huile d'olive produites dans des coopératives pilotes (lakrama et kenine) au niveau du marok oriental. *Les technologie de laboratoire*. 2010. Vol. 5.
86. **TREMOLIERES, J et al.** Manuel d'alimentation humaine. E.S.F. Paris : s.n., 1980. p. 553. Vol. Les bases d'alimentation.
87. **TREMOLIERES J, et al.** Manuel d'alimentation humaine. Les ALIMENTS. E.S.F Lavoisier. 1984. pp. 217-232.
88. **TRITIAUX et GIBON.** La désodorisation. OCL. 1997. pp. 45-55.
89. **UZZAN A.** Propriétés et emploi des huiles et graisses. In: Manuel d'alimentation humaine. ESF. Paris : s.n., 1984. pp. 226-230. Vol. 2.
90. **UZZAN, A.** Olive et huile d'olive. In: Manuel des corps gras. Tec & Doc. Paris : Lavoisier, 1992. pp. 221-228.
91. **VIERLING, E.** Aliments et boissons: Filières et produits. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine. 2003. p. 271.
92. **Warner, K.** Chemical and Physical Reactions in Oil during Frying. In Gupta, M. k., White, P. J (Ed.). *Frying technology and practices*. US: AOCS press. . 2004.
93. **WEIL JH.** Biochimie générale. 7ème édition. Paris : s.n., 1995. p. 239.
94. **WIBOUT.** Les produits alimentaires. MAX BREZOL. 1986.
95. **WILLIAMS, M.A.** Extraction of lipids from natural sources, dans Gunstone. F.D., *Lipid technologies and applications*. 1997. pp. 23-65.
96. **WITHNEY M et ROLFES K.L.** Understanding nutrition. The lipids: triglycerides, phospholipids and sterols. West Publisher. 1993. pp. 131-168. Vol. 6.
97. **WOLF J.P.** Manuel d'analyse des corps gras. Paris, Azoulay : s.n., 1968. p. 517.
98. **WOLF J.P.** Manuel des corps gras. Lavoisier. Paris : s.n., 1992.

Les annexes

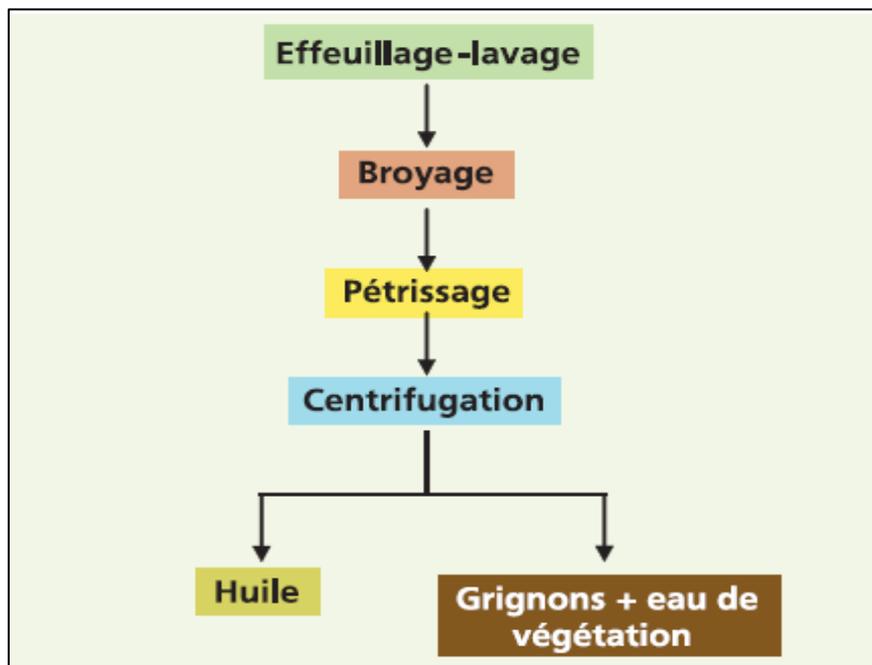
Annexe 1 : Système discontinu d'extraction par presse.



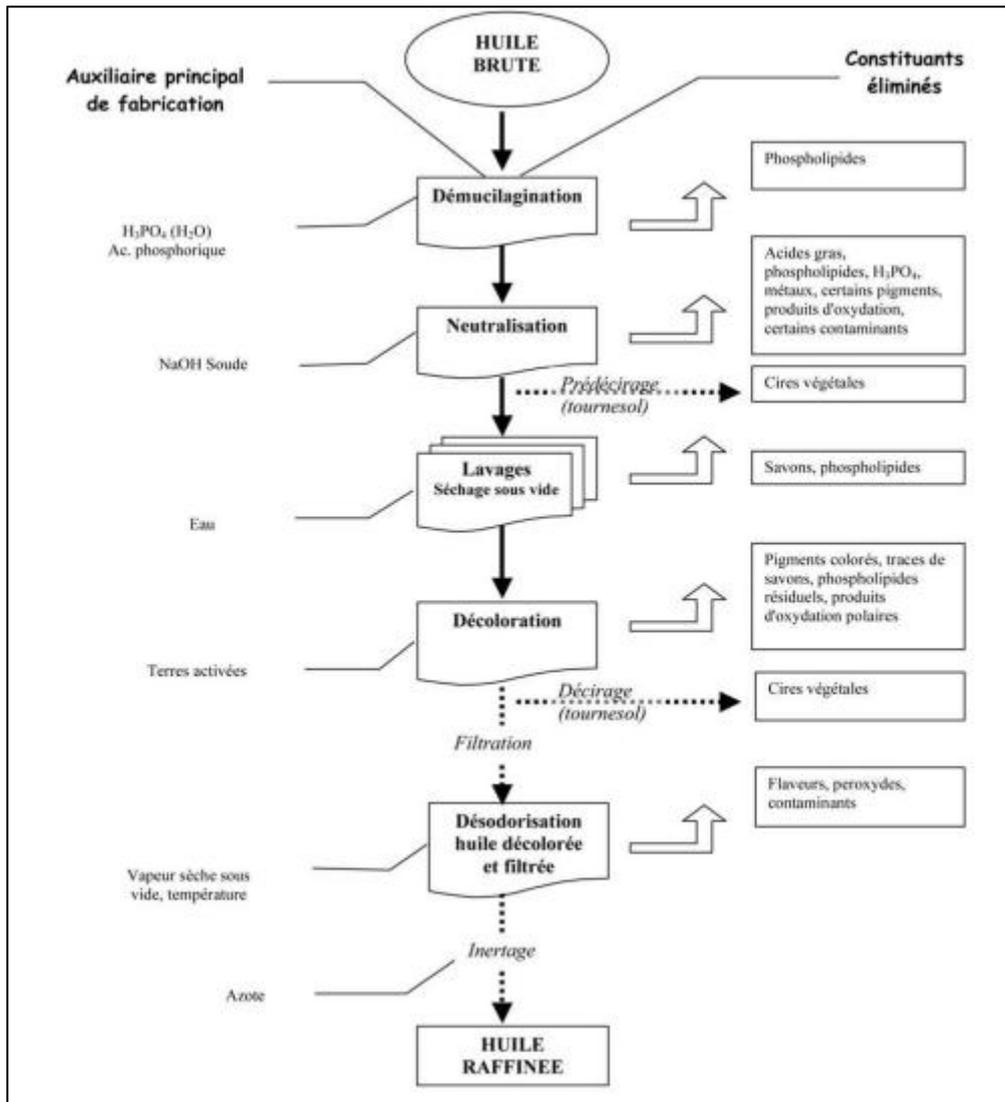
Annexe 2 : Système continu d'extraction avec centrifugation.



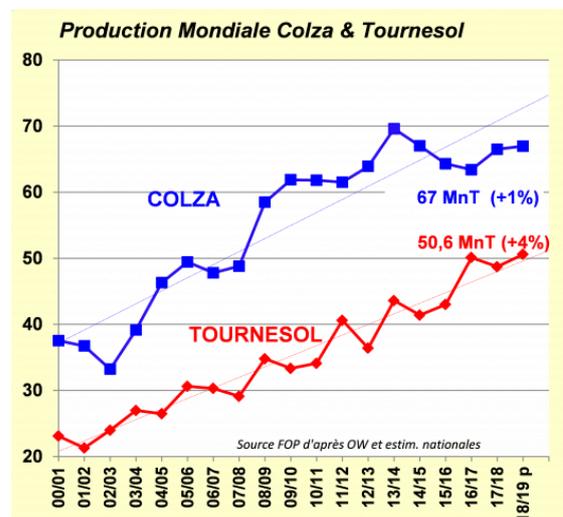
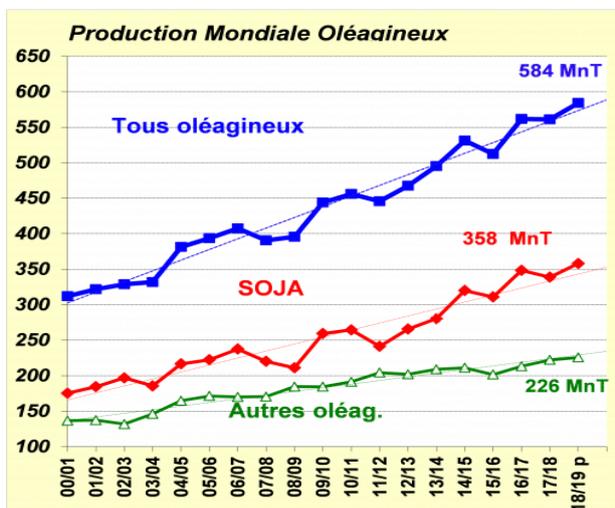
Annexe 3 : Système continu d'extraction avec centrifugation à 2 phases.



Annexe 4 : Etapes de raffinage chimique.



Annexe 5 : Production mondiale des oléagineux.



Les annexes

Annexe 6 : Les quatre huiles sélectionnées.



Annexe 7 : Etuve réglée à 180 °C avec les échantillons dedans.



Les annexes

Annexe 8 : Traitement thermique dans la plaque chauffante à l'aide d'un thermomètre.



Annexe 9 : Spectroscopie.



Annexe10 : La densité relative après traitement thermique dans l'étuve.

Les annexes

| | E | F | T | I |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| T0 | 0,936 | 0,91 | 0,912 | 0,945 |
| 2h | 0,938 | 0,951 | 0,923 | 0,99 |
| 4h | 0,942 | 0,957 | 0,932 | 1,049 |
| 6h | 0,947 | 0,978 | 0,954 | 1,053 |
| 8h | 0,95 | 0,995 | 0,961 | 1,157 |
| 10h | 0,952 | 1,192 | 1,028 | 1,178 |

Annexe11 : La densité relative après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| T0 | 0,936 | 0,91 | 0,912 | 0,945 |
| 2h | 0,966 | 0,925 | 0,95 | 0,959 |
| 4h | 0,981 | 0,965 | 1,125 | 0,964 |
| 6h | 0,984 | 0,969 | 1,157 | 0,972 |
| 8h | 0,992 | 0,909 | 1,178 | 1,095 |
| 10h | 1,391 | 1,454 | 1,194 | 1,285 |

Annexe 12 : L'humidité d'après traitement thermique dans l'étuve.

| | E | F | T | I |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| T0 | 0,35 | 0,3 | 0,3 | 1,2 |
| 2h | 0,35 | 0,1 | 0,1 | 0,19 |
| 4h | 0 | 0 | 0 | 0,19 |
| 6h | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8h | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10h | 0 | 0 | 0 | 0 |

Annexe 13 : L'humidité d'après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| T0 | 0,35 | 0,3 | 0,3 | 1,2 |
| 2h | 0,19 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| 4h | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6h | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8h | 0 | 0 | 0 | 0 |

Les annexes

| | | | | |
|-----|---|---|---|---|
| 10h | 0 | 0 | 0 | 0 |
|-----|---|---|---|---|

Annexe 14 : L'acidité après traitement thermique dans l'étuve.

| | E | F | T | I |
|------------|------|------|------|------|
| T0 | 0,3 | 0,25 | 0,55 | 4,23 |
| 2h | 0,21 | 0,25 | 0,27 | 2,18 |
| 4h | 0,22 | 0,25 | 0,39 | 2,57 |
| 6h | 0,25 | 0,25 | 0,42 | 4,34 |
| 8h | 0,27 | 0,25 | 0,44 | 4,53 |
| 10h | 0,3 | 0,33 | 0,49 | 5,6 |

Annexe 15 : L'acidité après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|------------|------|------|------|------|
| T0 | 0,3 | 0,25 | 0,55 | 4,23 |
| 2h | 0,19 | 0,16 | 0,27 | 1,6 |
| 4h | 0,22 | 0,16 | 0,4 | 1,71 |
| 6h | 0,22 | 0,21 | 0,56 | 1,79 |
| 8h | 0,24 | 0,22 | 0,61 | 2,39 |
| 10h | 0,47 | 0,27 | 0,83 | 2,4 |

Annexe 16 : L'indice de peroxyde après traitement thermique dans l'étuve.

| | E | F | T | I |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| T0 | 1,29 | 2,58 | 8,528 | 12,04 |
| 2h | 2,05 | 5,8 | 7,25 | 4,8 |
| 4h | 2,5 | 5,9 | 7,29 | 5,05 |
| 6h | 3,2 | 7,25 | 8,1 | 5,5 |
| 8h | 4,1 | 7,39 | 8,52 | 6,7 |
| 10h | 4,46 | 8 | 12,6 | 7,35 |

Annexe 17 : L'indice de peroxyde après traitement thermique dans la plaque chauffante.

Les annexes

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| T0 | 1,29 | 2,58 | 8,528 | 12,04 |
| 2h | 7,05 | 9,9 | 9,39 | 12,14 |
| 4h | 19,4 | 15,8 | 14,73 | 15,35 |
| 6h | 21,2 | 18,33 | 15,84 | 17,5 |
| 8h | 23,33 | 18,54 | 17,9 | 53,92 |
| 10h | 23,9 | 29,71 | 24,6 | 88,12 |

Annexe 18 : L'extinction spécifique k232 après traitement thermique dans l'étuve.

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 4,45 | 2,97 | 2,29 | 3,46 |
| 2h | 3,12 | 3,1 | 3,17 | 3,13 |
| 4h | 3,11 | 3,09 | 3,16 | 3,17 |
| 6h | 3,27 | 3,16 | 3,13 | 3,15 |
| 8h | 3,12 | 3,15 | 3,15 | 3,17 |
| 10h | 3,15 | 3,2 | 3,13 | 3,15 |

Annexe 19 : L'extinction spécifique k232 après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 4,45 | 2,97 | 2,29 | 3,46 |
| 2h | 3,12 | 3,15 | 3,13 | 3,1 |
| 4h | 3,13 | 3,13 | 3,13 | 3,12 |
| 6h | 3,2 | 3,09 | 3,14 | 3,11 |
| 8h | 3,14 | 3,13 | 3,14 | 3,14 |
| 10h | 3,09 | 3,23 | 3,15 | 3,13 |

Annexe 20 : L'extinction spécifique k270 après traitement thermique dans l'étuve.

Les annexes

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 4,45 | 2,97 | 2,29 | 3,46 |
| 2h | 3,88 | 3,18 | 1,58 | 2,95 |
| 4h | 2,78 | 3,02 | 1,65 | 1,88 |
| 6h | 2,9 | 3,11 | 1,74 | 2,16 |
| 8h | 2,96 | 3,13 | 1,92 | 2,98 |
| 10h | 3,2 | 3,25 | 2,02 | 3,32 |

Annexe 21 : L'extinction spécifique k270 après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 4,4 | 2,17 | 0,22 | 0,36 |
| 2h | 3,19 | 3,18 | 1,65 | 2,21 |
| 4h | 3,22 | 3,29 | 2,2 | 2,72 |
| 6h | 3,25 | 3,18 | 3,31 | 2,78 |
| 8h | 3,28 | 3,19 | 2,34 | 3,17 |
| 10h | 3,32 | 3,28 | 2,33 | 3,19 |

Annexe 22: La teneur en chlorophylle après traitement thermique dans l'étuve.

| | E | F | T | I |
|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 0,5 | 0,48 | 6,46 | 1,38 |
| 2h | 0,49 | 0,5 | 4,83 | 1,1 |
| 4h | 0,52 | 0,48 | 4,64 | 1,48 |
| 6h | 0,55 | 0,49 | 4,64 | 1,37 |
| 8h | 0,5 | 0,49 | 3,88 | 0,95 |
| 10h | 0,49 | 0,48 | 3,47 | 0,92 |

Annexe 23: La teneur en chlorophylle après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 0,5 | 0,48 | 6,46 | 1,38 |
| 2h | 0,53 | 0,45 | 5,4 | 1,23 |
| 4h | 0,54 | 0,45 | 3,84 | 1,17 |
| 6h | 0,51 | 0,46 | 2,8 | 1,37 |
| 8h | 0,52 | 0,45 | 1,64 | 0,86 |
| 10h | 0,5 | 0,45 | 1,29 | 0,86 |

Les annexes

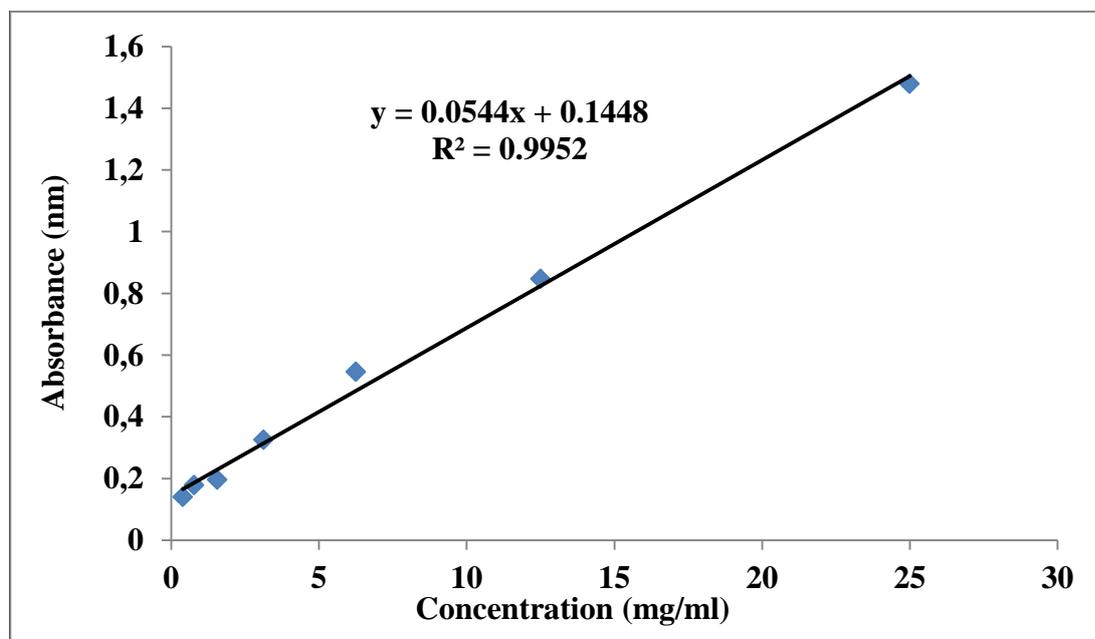
Annexe 24 : La teneur en caroténoïdes après traitement thermique dans l'étuve.

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 0,21 | 0,18 | 2,79 | 0,81 |
| 2h | 0,24 | 0,19 | 1,4 | 0,53 |
| 4h | 0,23 | 0,19 | 1 | 0,52 |
| 6h | 0,23 | 0,19 | 0,92 | 0,5 |
| 8h | 0,22 | 0,19 | 0,66 | 0,48 |
| 10h | 0,22 | 0,19 | 0,42 | 0,4 |

Annexe 25 : La teneur en caroténoïdes après traitement thermique dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T0 | 0,21 | 0,18 | 2,79 | 0,81 |
| 2h | 0,25 | 0,17 | 1,8 | 0,7 |
| 4h | 0,26 | 0,18 | 0,71 | 0,58 |
| 6h | 0,23 | 0,18 | 0,46 | 0,46 |
| 8h | 0,24 | 0,18 | 0,4 | 0,37 |
| 10h | 0,25 | 0,18 | 0,37 | 0,42 |

Annexe 26 : La courbe d'étalonnage de l'acide gallique.



Annexe 27 : Les composés phénoliques après traitement thermique dans l'étuve.

Les annexes

| | E | F | T | I |
|-----|-------|-------|--------|--------|
| T0 | 16,22 | 17,1 | 290,67 | 210,03 |
| T2 | 15,28 | 16,18 | 271,32 | 198,06 |
| T4 | 13,67 | 15,22 | 250,22 | 195,78 |
| T6 | 10,25 | 11,77 | 222,16 | 180,16 |
| T8 | 8,18 | 9,29 | 200,01 | 176,27 |
| T10 | 4,16 | 5,06 | 193,16 | 163,72 |

Annexe28 : Les composés phénoliques après traitement dans la plaque chauffante.

| | E | F | T | I |
|-----|-------|-------|--------|--------|
| | 16,22 | 17,1 | 290,67 | 210,03 |
| T2 | 15,13 | 16,38 | 277,3 | 182,36 |
| T4 | 11,16 | 14,19 | 244,9 | 174,26 |
| T6 | 9,22 | 10,23 | 218,16 | 166,18 |
| T8 | 6,23 | 8,26 | 192,93 | 134,23 |
| T10 | 2,22 | 4,93 | 140,2 | 114,16 |

Annexe 29 : L'activité anti-oxydante des échantillons avant traitement thermique.

| | 1% | 5% | 10% | 20% | 50% | 100% |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| VIT C | 32,190 | 42,780 | 94,270 | 94,200 | 94,211 | 95,211 |
| BHT | 9,380 | 17,210 | 30,210 | 45,121 | 72,120 | 87,250 |
| F | 3,25 | 10,23 | 20,25 | 34,51 | 48,12 | 48,12 |
| E | 3,11 | 8,12 | 16,24 | 33,45 | 41,85 | 41,85 |
| T | 7,21 | 20,13 | 40,32 | 67,12 | 67,12 | 67,12 |
| I | 6,12 | 17,14 | 35,12 | 47,12 | 52,12 | 52,12 |

Annexe 30 : l'activité anti-oxydante des échantillons après traitement thermique.

Les annexes

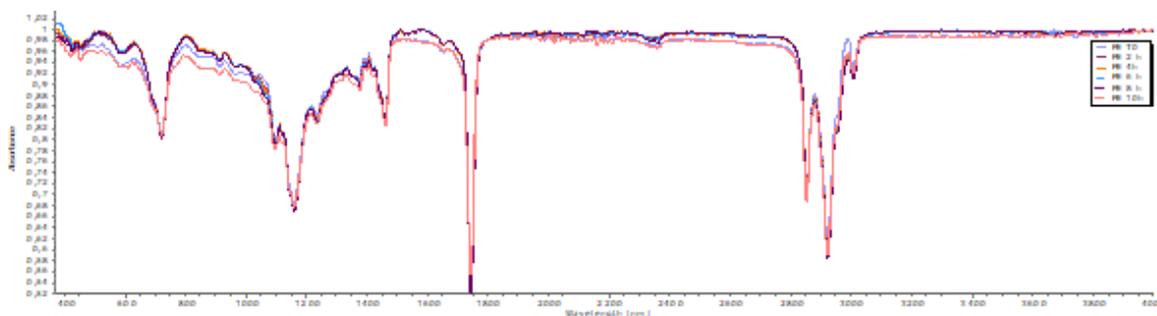
Dans l'étuve

| | 1% | 5% | 10% | 20% | 50% | 100% |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| VIT C | 32,190 | 42,780 | 94,270 | 94,200 | 94,211 | 95,211 |
| BHT | 9,380 | 17,210 | 30,210 | 45,121 | 72,120 | 87,250 |
| FE | 2,15 | 8,22 | 15,23 | 29,25 | 40,09 | 40,09 |
| EE | 2,54 | 7,71 | 14,21 | 27,19 | 38,21 | 38,21 |
| TE | 6,21 | 19,22 | 35,11 | 50,23 | 58,24 | 58,24 |
| IE | 5,13 | 15,14 | 31,85 | 38,68 | 48,23 | 48,23 |

Dans la plaque

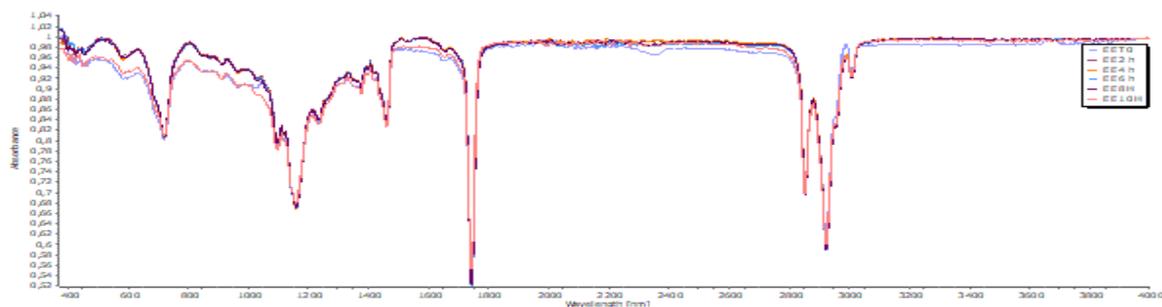
| | 1% | 5% | 10% | 20% | 50% | 100% |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| VIT C | 32,190 | 42,780 | 94,270 | 94,200 | 94,211 | 95,211 |
| BHT | 9,380 | 17,210 | 30,210 | 45,121 | 72,120 | 87,250 |
| EP | 1,25 | 6,23 | 8,25 | 10,51 | 10,53 | 10,53 |
| FP | 1,11 | 8,12 | 13,24 | 13,14 | 13,17 | 13,17 |
| TP | 3,21 | 20,13 | 25,32 | 25,46 | 25,47 | 25,47 |
| IP | 4,15 | 8,14 | 11,13 | 18,24 | 21,16 | 21,16 |

Annexe 31 : Superposition des spectres IR de l'huile fleurial: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans l'étuve pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).

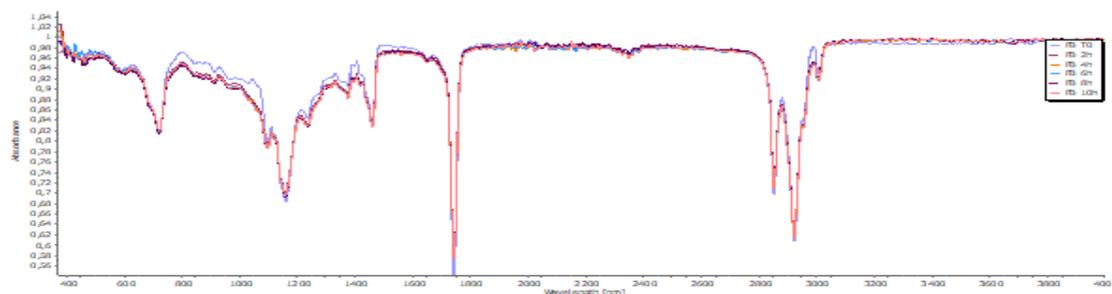


Annexe 32 : Superposition des spectres IR de l'huile Tristars: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans l'étuve pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).

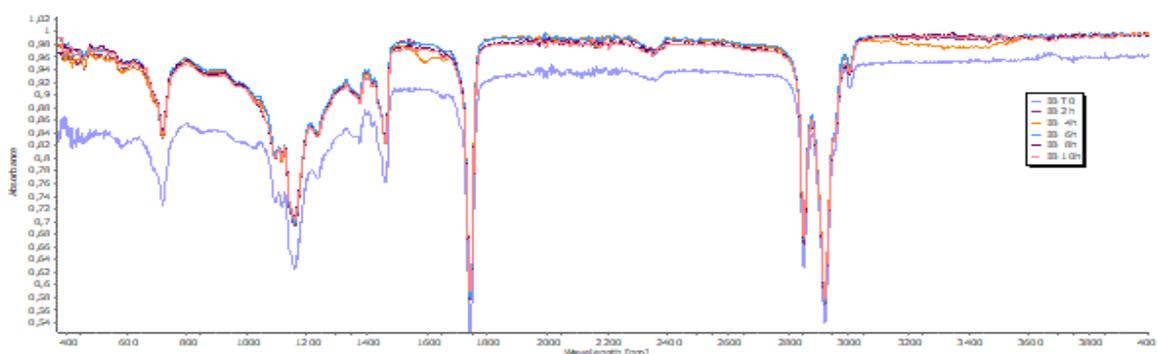
Les annexes



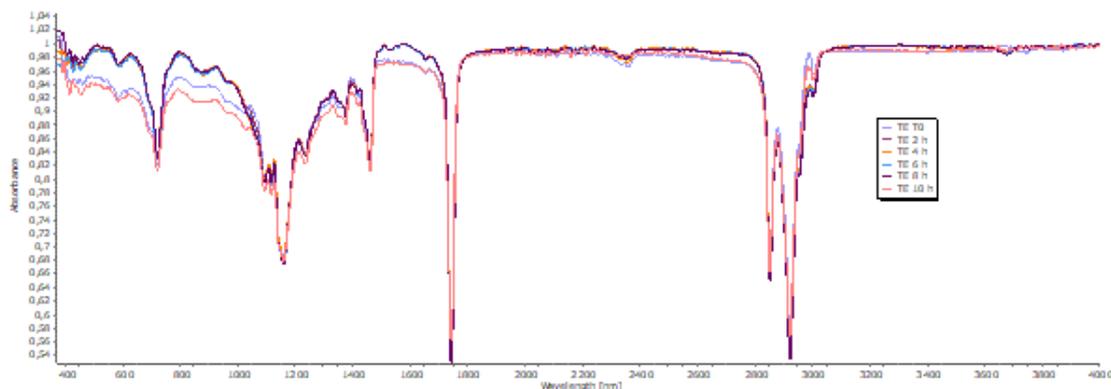
Annexe 33 : Superposition des spectres IR de l'huile Ifri: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans l'étuve pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).



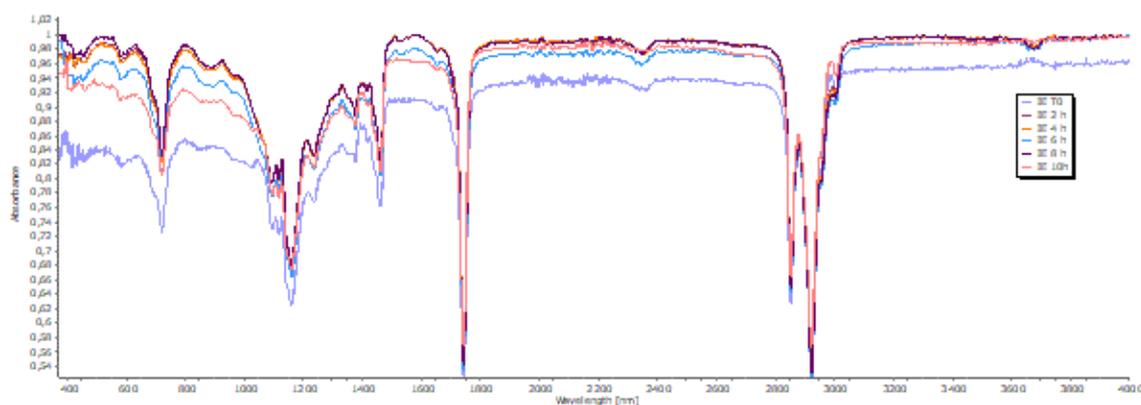
Annexe 34 : Superposition des spectres IR de l'huile Elio: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans la plaque chauffante pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).



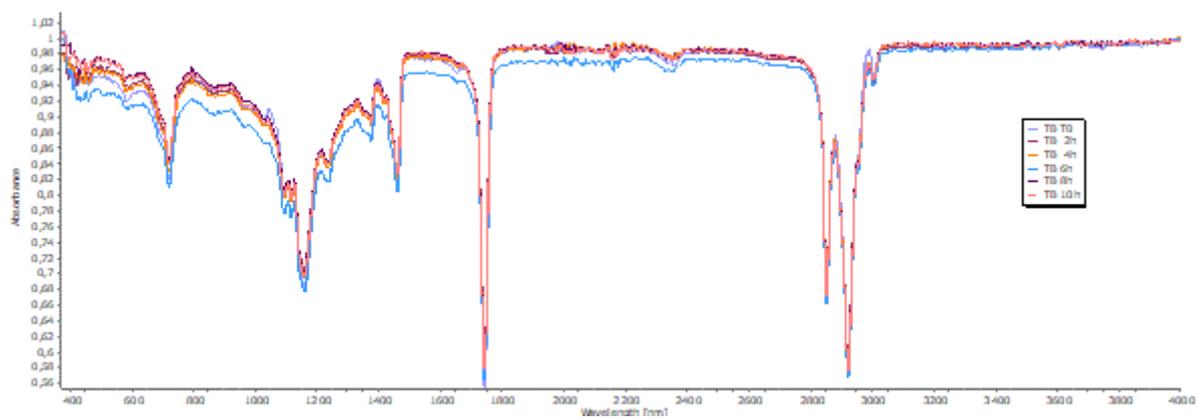
Annexe 35 : Superposition des spectres IR de l'huile fleurial: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans la plaque chauffante pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).



Annexe 36 : Superposition des spectres IR de l'huile Tristar: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans l'étuve pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).

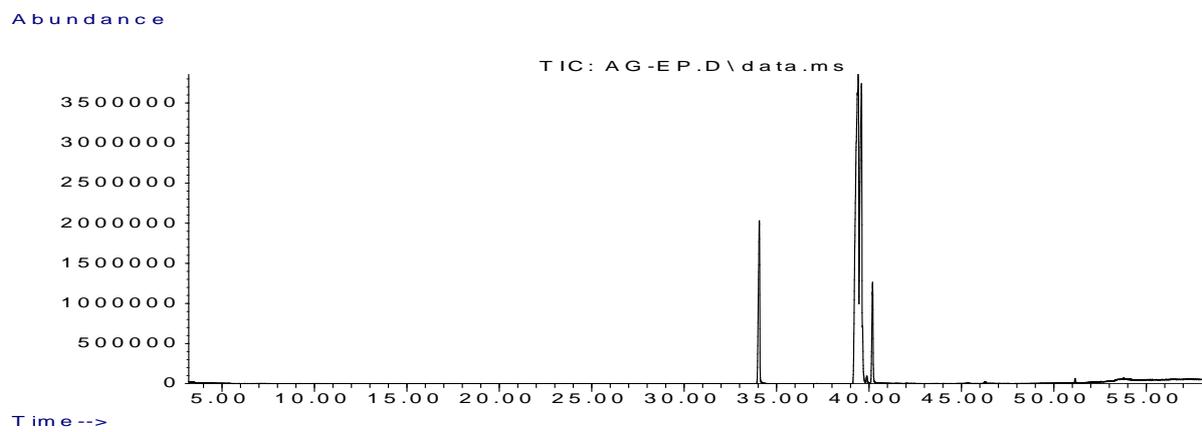
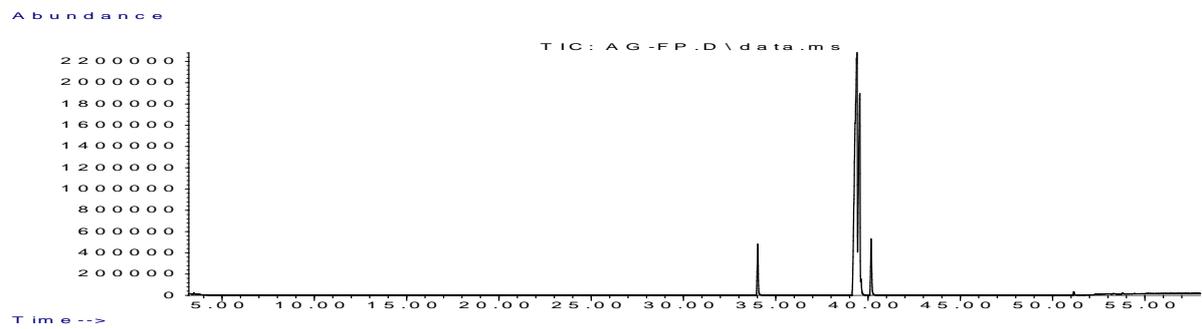
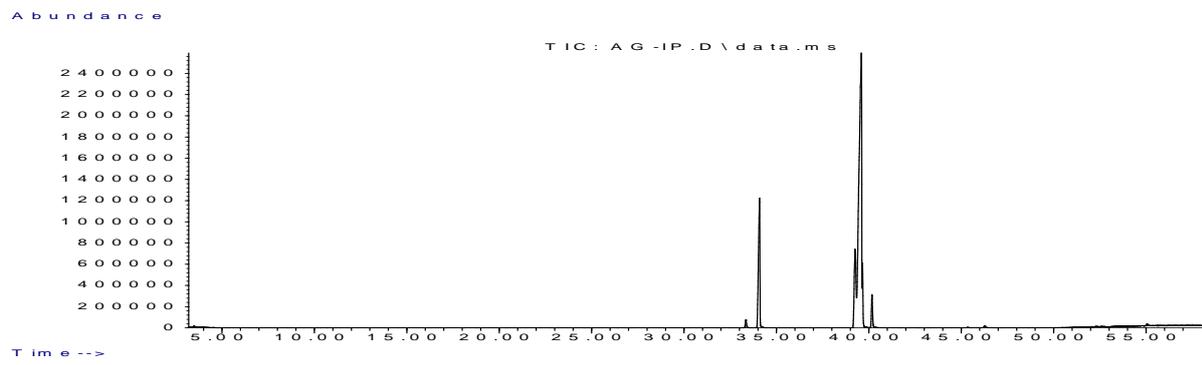
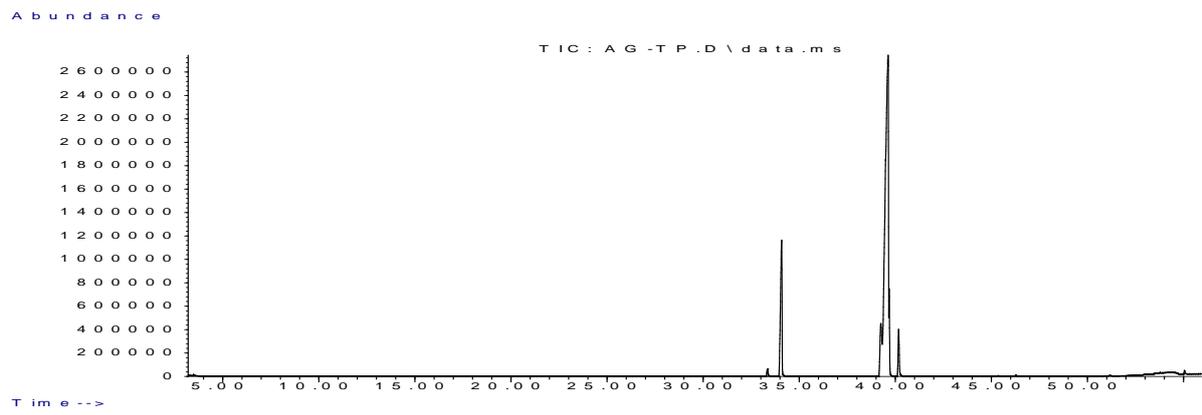


Annexe 37 : Superposition des spectres IR de l'huile Ifri: avant traitement (T0), et après le traitement à 180 °C dans l'étuve pendant (2H,4H,6H,8H et 10H).



Annexe 38 : Chromatogramme de la GCMS des échantillons étudiés.

Les annexes



Les annexes

