

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira de Bejaia



Faculté des sciences de la nature et de la vie

Filière : Sciences Alimentaires

Spécialité : Sciences des Corps Gras

Ref :

Mémoire de fin de cycle
En vue d'obtention du diplôme
MASTER

Thème

**Stabilité oxydative des corps gras au cours de la
friture**

Présenté par :

TIGRINE Kamilia et TAZI Ouardia

Soutenus le : 24/09/2020

Devant les jurys

Melle. MEKHOUKHE A.

Mme BERKATI S.

Mme DEFLAOUÏ L.

Examineur

Président

Promoteur

Année universitaire 2019/2020

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont tout d'abord à Dieu le tout puissant qui nous a donné la santé, la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.

Nous tenons particulièrement à remercier notre promotrice ,M^{me} DEFLAOUI pour avoir accepté la charge d'être rapporteuse de ce mémoire, on la remercie pour sa disponibilité, ses pertinents conseils et de nous avoir guidé durant la préparation de notre mémoire de Master. Qu'elle trouve ici l'expression de notre reconnaissance et de notre respect.

Nous remercions également M^{me} BERKATI d'avoir assuré la présidence du jury de notre soutenance et M^{me} MEKHOUKHE d'avoir accepté d'être l'examinatrice de notre mémoire.

Nos sentiments de reconnaissance et nos remerciements vont à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce modeste travail.

Merci à tous...

Dédicace

Ce modeste travail, achevé avec l'aide de Dieu le tout puissant est dédié à tous ceux que j'aime.

Aux deux êtres les plus chers au monde qui se sont sacrifiés pour m'offrir un climat idéal de travail, qui n'ont jamais cessé de témoigner leurs affections et m'apporter leurs soutiens et encouragements depuis toujours mes très chers parents. Merci pour tout.

À mes chers frères : YACINE et NADJIM pour leur appui et leur encouragement

À ma chère tante : SALIMA pour son soutien et encouragement, tout au long des années

Mes dédicaces à mes chers cousins et cousines et en particulier : SYLIA pour son encouragement permanent, et son soutien moral,

À toute ma famille de proche et de loin.

À tous mes amis (es) et proches : en témoignage de mes sentiments les meilleures, qu'ils trouvent dans ce travail les expressions de dévouement et mon attachement infini.

À tous les enseignants qui m'ont suivies au long de mon parcours éducatif.

Ma camarade Ouardia ainsi qu'à toute sa famille.

À tous ceux qui me connaissent sans oublier la promotion de CG 2019-2020.

Kamilia

Dédicaces

J'ai l'honneur de dédier ce travail

À Mes très chers parents pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de ma vie aux quels je ne rendrai jamais assez ;

À Mes frères a qui je souhaite une vie pleine de bonheur et de joie et à mon cher mari qui ma toujours encourager et me donné de la force à continuer ;

À tous mes amis (es) et proches

À Ma camarade Kamillia et sa famille

Ouardia

Liste d'abréviation

AH : Les antioxydants primaires.

BHA hydroxyanisole butylé.

BHT hydroxytoluène butylé.

PG : gallate de propyle.

TBHQ tert-butylhydroquinone.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Compositions d'acides gras de différentes huiles non modifiées (en %)

Tableau 2 : Principales détériorations de l'huile pendant la friture

Tableau 3 : Effets thérapeutiques des extraits des pépins de raisin sur la santé

Liste des figures

Figure 1 : Structure d'un triglycéride.....	4
Figure 2 : Structure d'un phospholipide.....	4
Figure 3 : Catégories d'huile dans la microstructure du produit après le processus de friture.....	14
Figure 4 : structure chimique de BHA ,BHT,TBHQ.....	20
Figure 5 : Représentation schématique d'une rafle.....	22
Figure 6 : Coupe transversale d'une baie de raisin	22
Figure 7 : Taxonomie de la vigne.....	23
Figure 8 : Variétés de raisin de table.....	24
Figure 9 : Coupe longitudinale d'un pépin de raisin	25

Sommaires

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

Chapitre I : Généralités sur les corps gras

I. Définition.....	3
II. Compositions.....	3
II.1 Constituants majeurs.....	3
II.1.1. Acides gras.....	3
II.1.2. Glycérides.....	3
II.2. Constituants mineurs.....	4
II.2.1. Phospholipides.....	4
II.2.2. Cérides.....	4
II.2.3. Pigments.....	4
II.2.4. Stérols.....	4
II.2.5. Produits d'altération.....	5
III. Intérêt nutritionnel.....	5
IV. Procédés d'extraction des huiles	5
V. Raffinage des huiles.....	6
V.1. But du raffinage.....	6
V.2. Types et étapes du raffinage.....	6
V.2.1. Raffinage chimique.....	7
V.2.2. Raffinage enzymatique.....	7

Chapitre II : Généralités sur la friture

I. Généralités.....	9
II. Définition.....	9

III. Différents types de friture.....	9
IV. Choix des huiles de friture.....	10
IV.1. Huile d'olive.....	10
IV.2. Huile de palme.....	10
IV.3. Huile de coco.....	11
IV.4. Huile d'arachide.....	11
IV.5. Huile de coton.....	11
IV.6. Huile de pépins de raisin.....	11
IV.7. Huile de maïs.....	11
IV.8. Suif et saindoux.....	12
V. Cuissons.....	12
V.1. Evaporation d'eau.....	12
V.2. Texture.....	12
V.3. Température et temps de friture.....	12
V.4. Ratio produit /huile.....	13
V.5. Traitement post –friture (refroidissement).....	13
V.6. Vieillessement.....	14
VI. Réactions de dégradation des huiles de friture.....	14
VI.1. Réactions d'oxydation.....	15
VI.2. Réactions de polymérisations.....	16
VI.3. Réactions d'hydrolyse.....	16

Chapitre III : oxydation et antioxydants : cas des pépins de raisin

I. Oxydation et antioxydants.....	17
I.1. Radicale libre.....	17
I.2.Oxydation.....	17
I.2.1.Auto-oxydation.....	17
I.2.2.Photo-oxydation.....	19
I.2.3. Oxydation enzymatique.....	19
I.3.Antioxydants.....	19

I.3.1. Classe d'antioxydants.....	19
I.3.1.1. Antioxydants primaires.....	19
I.3.1.2. Antioxydants secondaires.....	20
I.3.1.3. Antioxydants synthétiques.....	20
I.3.1.4. Antioxydants naturels.....	20
II.3.2. Polyphénols.....	21
II. Exemple d'antioxydants naturels.....	21
II.1. Raisin.....	21
II.1.1. Généralité sur le raisin.....	21
II.1.2. Structure.....	21
II.1.3. Classification.....	23
II.1.4. Différents types de variété.....	23
II.1.5. Utilisations.....	24
II.1.6. Situation socio-économique du raisin.....	24
II.2. Graine de raisin.....	25
II.2.1. Morphologie et microstructure.....	25
II.2.2. Composition chimique.....	26
II.2.3. Composés phénoliques.....	26
II.2.4. Propriétés des composés phénoliques.....	28
II.2.5. Effets thérapeutiques.....	29
Conclusion.....	31
Références bibliographiques	
Annexes	
Résumé	

Introduction

Introduction

Les huiles et les corps gras sont utilisés par l'homme depuis l'antiquité. Les technologies dans ce domaine n'ont pratiquement pas changé depuis des siècles. En effet, l'histoire des corps gras ne peut pas se dissocier de l'histoire des sciences et notamment de celle de la chimie (**Kartika, 2005**).

Les huiles végétales sont chimiquement instables en raison de la sensibilité à l'oxydation de leurs acides gras insaturés. Les mécanismes oxydatifs reposent sur des réactions complexes qui se traduisent toujours par une perte significative de la qualité de l'huile tant en valeur sensorielle (rancissement) qu'en valeur nutritionnel. Le suivi de l'état d'oxydation de l'huile peut être effectué à l'aide de différents marqueurs, chacun apporte une information partielle sur l'ensemble du phénomène, mais incapable de prédire à lui seul la stabilité future de l'huile. La dégradation oxydative de l'huile pendant le stockage peut être retardée en la protégeant de la lumière, de la chaleur, de l'oxygène et des métaux. (**Cuvelier et Maillard, 2012**).

Une grande proportion de graisses est utilisée dans les processus de friture (**Maskanet al., 2003**). L'huile de friture est un moyen de transfert de chaleur dans les aliments frits. Pendant le processus, des réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de polymérisation ainsi que d'autres réactions chimiques se produisent. Les produits de ces réactions s'accumulent et détériorent l'huile et peuvent développer une toxicité dans les aliments frits (**Ghazali et al., 2007**). Pour contrôler la qualité de l'huile de friture, des directives ont été établies dans de nombreux pays (**Tekinet al., 2009**).

La stabilité oxydative des huiles dépendra en particulier de leur teneur et de leur composition en acides gras insaturés, ainsi les huiles les plus insaturées seront les moins stables à l'oxydation. Cette stabilité sera également dépendante de la teneur en tocophérols dans l'huile, susceptibles d'exercer une action protectrice antioxydante (**Cuvelier et Maillard, 2012**).

Ceci dit, la qualité et la stabilité des huiles comestibles influencent leur acceptabilité et leur aptitude à la consommation. La stabilité à l'oxydation de l'huile peut être améliorée par modification de la composition en acides gras et addition d'antioxydants (**Chung et al., 2004 ; Cuvelier et Maillard, 2012**).

Les antioxydants synthétiques (BHT, BHA) sont efficaces, mais leur utilisation est de plus en plus controversée. Il convient donc d'étudier avec attention les antioxydants naturels des végétaux (**Rolland, 2004**).

Les composés phénoliques présentent une activité antioxydante. L'intérêt pour des substances présentant ce type de propriété est loin d'être récent, puisqu'elles sont depuis longtemps exploitées dans l'industrie agroalimentaire en tant que conservateurs pour empêcher notamment le rancissement des matières grasses (**Hannebelle et al., 2004**).

Les plantes sont les principales sources de composés phénoliques. Parmi ces plantes, le raisin possède une spécificité par les composés phénoliques qu'il renferme. Les effets physiologiques obtenus pour la consommation nutritionnelle d'extrait de polyphénols de raisin sur l'athérosclérose, le diabète ou l'hypertension montrent une prévention in vivo de ces pathologies. Les polyphénols du raisin peuvent donc jouer un rôle de nutrition préventif (**Chira et al., 2008**).

Notre travail vise à démontrer la stabilité oxydative des corps gras au cours de la friture et d'étudier l'effet antioxydant des composés phénoliques extraits des pépins de raisin lors de l'oxydation thermique de l'huile .

Généralités sur les Corps gras

Les corps gras sont appelés « Huiles » lorsqu'ils sont liquide à la température ambiante et « Graisses » sont solide (concrète) à la température de 15°C, suivie de l'indication animale ou végétale selon l'origine de l'extraction (couet,1998).

I. Définition

Les corps gras sont des composés organiques qui possèdent des propriétés hydrophobes : insolubilité dans l'eau et solubilité dans les solvants organiques (benzène, chloroforme...)(Percheron *et al.* ,1981). Ils se trouvent à l'état naturel sous forme solide (graisses) ou liquide (huile) et ils ont un rôle nutritionnel important (Poisson et Narce ,2003).

II. Compositions

II.1 Constituants majeurs

II.1.1 Acides gras

Ils représentent la majorité des composants des triglycérides (90 à 96%)(Cuvelier *et al.*, 2004).

Les acides gras connus sont extrêmement nombreux, en particulier dans le règne végétal. Ils se distinguent par leur nombre d'atomes de carbone, leurs degré d'insaturation (mono et polyinsaturés), par la position et la forme géométrique de leur(s) double(s) liaison(s)(Gunstone, 1999 ; Sikorski et Anna, 2011).

II.1.2 Glycérides

Ce sont des composés obtenus par estérification des fonctions alcool du glycérol avec des acides gras, on distingue des mono, des di et des triacylglycérols. Ils peuvent se différencier par la nature et la position des acides gras estérifiés (weil, 2001). La figure 1 représente la structure d'un triglycéride.

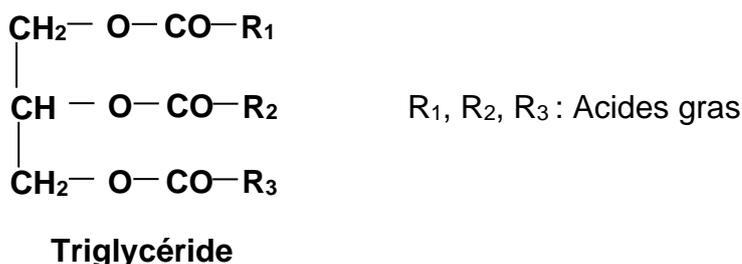


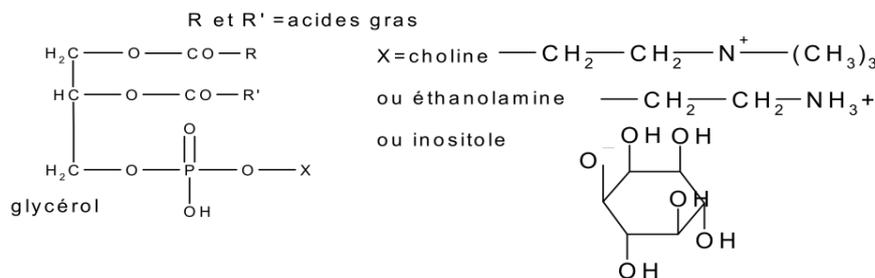
Figure 1: Structure d'un triglycéride (weil, 2001).

L'acylation du glycérol par un acide gras ou deux acides gras (le même ou différents) seulement conduit à des glycérides partiels : deux monoglycéides ou diglycérides (Poisson et Narce, 2003).

II.2 Constituants mineurs

II.2.1 Phospholipides

Une molécule de phospholipide (figure 2) est constituée de glycérol au quel sont fixés les acides gras, un phosphate et un sucre ou une amine (Stryer *et al.*, 2003). En raison de leurs polarité (hydrophilie liée à la fonction amine et lipophile liée aux acides gras) (Couet, 1998) ils sont également les précurseurs de nombreux messagers intra- et intercellulaires (Béréziate *et al.*, 1988). La figure 2 montre la structure d'un phospholipide

**Figure 2:** Structure d'un phospholipide (Couet, 1998).

II.2.2 Cérides

On distingue sous ce nom général des esters d'acides gras et de mono alcools de masse moléculaire suffisamment élevée pour que ces alcools soient insolubles dans l'eau. Parmi les cérides on peut distinguer : les cires naturelles, les stérides et les caroténocérides (Naudet, 1992).

II.2.3 Pigments

Les pigments naturels des corps gras sont essentiellement des caroténoïdes et des chlorophylles et leurs dérivés (Lanfer-Marquez *et al.*, 2005).

II.2.4 Stérols

Les stérols sont des alcools triterpéniques tétracycliques représentant 30 à 60% de l'insaponifiable (Soulie et Farine, 1992).

II.2.5 Produits d'altération

Les huiles et les graisses brutes obtenues industriellement à partir des matières premières stockées parfois pendant un laps de temps contiennent des acides gras libres, conséquence d'une dégradation biochimique des triglycérides, et des produits d'oxydation, dus à l'action de l'oxygène de l'air, pouvant engendrer des saveurs désagréables (Poisson et Narce, 2003).

D'autres composants mineurs sont présents dans les matières grasses tels que les vitamines liposolubles, hydrocarbures ...etc.(Gornay, 2006)

III. Intérêt nutritionnel

Les graisses alimentaires ont longtemps été considérées comme uniquement lipogéniques du fait de leur haute densité énergétique, de leur efficacité métabolique et de leur palatabilité (Poisson et Narce, 2003).

Les lipides sont une importante source d'énergie (9 kcal / g) et de vitamines liposolubles (A, D et E), ils représentent environ 20 % de l'organisme. Certains acides gras polyinsaturés sont dits « essentiels », parce qu'ils sont indispensables et doivent être apportés par l'alimentation (ces derniers ne sont pas synthétisés par l'organisme) tel que l'acide linoléique et linoléique(Touitou, 2005).

IV. Procédés d'extraction des huiles

L'ensemble des traitements d'obtention de l'huile des graines est dénommé la trituration. Cette trituration comprend les étapes successives suivantes:

IV.1 Décorticage

Les graines sont, lorsque cela est nécessaire, décortiquées. On sépare ainsi les coques des amandes par une série d'opérations mécaniques.

IV.2 Nettoyage

Les graines décortiquées (tournesol) ou celles que l'on traite non décortiquées (soja)

sont nettoyées par tamisage, ventilation et passage sur des électro-aimants.

IV.3 Broyage – laminage

Cette opération a pour but de réduire les graines entières en des fractions de granulométrie optimale. Elle s'effectue sur des broyeurs lamineurs à cylindres lisses ou cannelés.

IV.4 Cuisson

Cette opération assure la préparation de la pâte en vue d'en faciliter la sortie de l'huile. De plus, ce traitement thermique (90 à 100°C) favorise la destruction de certaines substances thermolabiles qui sont dans la graine et nuisent à la qualité de l'huile et du tourteau.

IV.5 Pression

Cette pression, qui s'effectue dans des presses à vis, en continu, permet de séparer d'une part l'huile et d'autre part un résidu solide ou tourteau de pression encore appelé « expeller ».

IV.6 Extraction par solvant

Le tourteau gras expeller contient encore 10 à 25% d'huile. Il est économiquement indispensable de récupérer cette huile afin d'avoir un tourteau aussi bien déshuilé que possible. L'extraction se fait à l'aide d'un solvant volatil, le plus souvent l'hexane. Le tourteau désolvanté ne contient plus que 1 à 2,5 % d'huile (**Uzzan, 1980**).

V. Raffinage des huiles

V.1 But du raffinage

Pour obtenir une huile pure, stable et comestible, l'huile brute nécessite le passage obligatoire par le raffinage. Ce dernier est un traitement destiné à éliminer les acides gras libres et les composants autres que les triglycérides (qui contribuent à l'odeur et à la flaveur indésirable) (**Farhoosh et al, 2009**).

V.2 Types et étapes du raffinage

Plusieurs processus sont utilisés pour raffiner l'huile brute, parmi eux on note le procédé chimique et le procédé enzymatique (**Dumont et Narine, 2007**).

V.2.1 Raffinage chimique

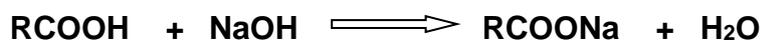
Le raffinage chimique comporte les étapes suivantes :

a) Démucilagination

C'est la première étape du procédé chimique dans laquelle les phospholipides non hydratés sont convertis en phospholipides hydratés, qui vont être éliminés dans la phase aqueuse, cette opération se fait sous l'action de l'acide phosphorique ou l'acide citrique à une température de 70°C (**Subramanian et Nakajima, 1997**).

b) Neutralisation

Cette étape consiste à traiter l'huile avec la soude caustique (NaOH) afin de convertir les acides gras libres présents en savon selon la réaction suivante :



Le mélange obtenu subira une centrifugation afin de séparer l'huile des soapstock formés, ensuite l'huile sera lavée (avec l'eau chaude à 82°C) dans le but d'éliminer les traces de savon et enfin séchée (à 90°C pendant 1 à 2 min) pour éliminer l'humidité (**Carr et Wesson, 1978 ; Moulton et Mounts, 1990**).

c) Décoloration

L'objectif de la décoloration est d'éliminer les pigments indésirables, les métaux ainsi que les stérols (**Bovay, 2009**). Cette opération s'effectue sous vide (50 mbar) à 90°C pendant 30 minutes en présence d'un agent adsorbant tel que la terre décolorante ou le charbon actif. L'huile décolorée sera ensuite filtrée afin de séparer l'huile de l'agent adsorbant (**Belitz et al, 2009**).

d) Désodorisation

La désodorisation est une distillation sous vide qui a pour but d'éliminer les substances odorantes, les acides gras libres résiduels et les produits oxydés (**Belitz et al, 2009**). Cette opération s'effectue à haute température (240°C) avec injection de la vapeur sèche (barbotage) (**Verleyen et al, 2002**).

V.2.2 Raffinage enzymatique

C'est le procédé le plus récent pour dégommer les huiles végétales, les étapes du raffinage enzymatique sont : la neutralisation, le dégommage enzymatique, la décoloration et la désodorisation (**Münch, 2003**).

➤ **Enzymes du raffinage**

Les différentes enzymes utilisées pour le raffinage enzymatique sont des phospholipases de différentes sources (A₁, A₂, B, C, D)(Münch, 2004). La plus utilisée est la phospholipase microbienne A₁ ou la lécitase ultra qui provient de *Fusarium oxysporum* et *Thermomyces lanuginosus* et la phospholipase A₂ du pancréas porcine (Yang *et al.*, 2008).

➤ **Le dégomme enzymatique**

Le dégomme enzymatique s'effectue en trois étapes : ajustement du pH, réaction de l'enzyme et la séparation des gomme(Münch, 2003).

a) **Ajustement du pH**

L'huile brute reçoit une injection d'acide citrique (chélateur des métaux), Le mélange obtenu sera acheminé vers un bac de rétention. Ensuite l'ajout de la soude se fait d'une manière à avoir un pH de 4.5 à 5.1 (pH optimal pour l'activité de l'enzyme). Une quantité d'eau (2 à 3 %) est ajoutée pour créer une interface huile / enzyme (Yang *et al.*, 2008).

b) **Réaction de l'enzyme**

Le mélange huile brute / acide citrique / soude reçoit une dose d'enzyme (10%), il sera ensuite transféré vers un bac de rétention pour un temps de six heures (le temps nécessaire pour la réaction) à une température de 50°C (la température optimale pour le fonctionnement de l'enzyme)(Yang *et al.*, 2008).

L'enzyme hydrolyse les phospholipides à l'interface eau / huile, elle les transforme en lyso-phospholipides hydratables qui seront éliminés dans la phase aqueuse par centrifugation(Scheelu *et al.*, 2008).

c) **Séparation des gomme**

La dernière étape consiste à séparer les gomme de l'huile par centrifugation grâce à un séparateur (Yang *et al.*, 2008).

Généralités sur la friture

I. Généralités sur la friture

La friture est une méthode de préparations des aliments très ancienne et très appréciée partout à travers le monde. La texture et la saveur unique des aliments frits sont des éléments importants qui expliquent son attrait. Par contre, les tendances des consommateurs vers les produits santé et faible en gras amènent à se pencher sur la réduction de la teneur en gras des aliments (**Touffet, 2018**).

En une seule et même étape de traitement, la friture permet de déshydrater, cuire et formuler des aliments (imprégnation en matières grasses, perte de solutés propres, développement d'arôme). L'application de la friture à toutes les échelles de transformations (domestiques, artisanales ou industrielle) permet la déshydratation et la cuisson des produits riches en eau (fruits, légumes, viande et poisson). La friture peut être considérée également comme la force de déshydratation qui implique la chaleur et transfert de masse simultanément résultant d'une série de changements physiques et chimiques des aliments (**Yuet al., 2020**).

II. Définition de la friture

La friture est un procédé de cuisson des aliments puisqu'il s'agit des températures supérieures au point d'ébullition d'eau entre 130 et 190 °C (**Saguy et Dana, 2003**). Ce procédé permet donc une évaporation de l'eau à la surface des aliments qui permet de déshydrater la surface et former une croûte (**Bouchon, 2009**).

III. Différents types de friture

Il existe deux types de friture :

1. Friture plate (la poêle) : une petite quantité d'huile préchauffée sur une surface plane ou dans une poêle utilisée pour frire les aliments (**Wuet al., 2019**).
2. Friture profonde : est un processus de cuisson des aliments par immersion dans l'huile comestible à une température supérieure au point d'ébullition de l'eau et par conséquent peut être classé comme un processus de déshydratation. (**Bouchon, 2009**).

Pendant la friture profonde, l'huile est utilisée de façon répétée et continue à haute température et exposée à l'air. Dans ces conditions diverses réactions chimiques complexes y compris l'oxydation, l'hydrolyse et la polymérisation se produisent pour dégrader l'huile de friture (Wuet *al.*, 2019).

IV. Choix de matières grasses

Les corps gras dont le point de fumée est inférieur à 200°C sont généralement considérés comme trop instables pour une utilisation dans les procédés de friture industrielle à pression atmosphérique. Les corps gras très saturés, tels que les matières grasses d'origine animale sont très stables à la chaleur mais leur effet cholestérolémiant et les risques cardiovasculaires associés, sont rejetés par les consommateurs. Le choix des matières grasses de friture résulte alors d'un compromis entre les sensibilités à la thermo-oxydation et le bénéfice nutritionnel et santé tels que l'huile d'olive et l'huile d'arachide.

Les huiles ou matières grasses végétales riches en acide gras mono-insaturés (et faible en C18 :3) sont aujourd'hui privilégiées tels que l'huile d'olive (l'huile de palme, l'huile de tournesol, l'huile de coprah, l'huile d'arachide.

L'huile de soja et l'huile de colza sont naturellement riches en acide gras polyinsaturés et notamment en C18 :3, sont utilisées en friture après hydrogénation partielle (Graille, 2003). Les compositions de certaines huiles non modifiées sont indiquées dans le tableau II en annexe II.

V.1 Huile d'olive

L'huile d'olive est une huile de friture de première qualité, elle présente un faible niveau d'acides gras saturés. Faibles concentrations d'acide linoléique (C18:2) et d'acide linoléique (C18:3) ce qui confère à l'huile un faible indice d'iode, la rendant résistante à l'oxydation (Rossell, 2001).

V.2 Huile de palme

Contient une grande quantité d'acides gras saturés, une teneur élevée en acide palmitique et une teneur élevée en B-carotène en tocophérols et tocotriénols. Cette huile peut être utilisée pour la friture seule ou mélangée à d'autres huiles. L'échantillon illustré dans le tableau I (en annexe I) contient plus de 45% d'acide saturé (Rossell, 2001 ; Graille, 2003).

V.3 Huile de coco

L'huile de coco appartient au groupe des huiles lauriques, qui se caractérisent par leur forte teneur en acides gras saturés à courtes et moyennes chaînes. Cette composition confère à l'huile de coco des propriétés spécifiques : point de fusion élevé, bonne résistance à l'oxydation et au rancissement. Ce sont ces propriétés qui sont recherchées pour des applications alimentaires (friture, fabrication de margarine ...) (**hounhouigan et al., 1998**).

V.4 Huile d'arachide

L'huile d'arachide est une huile de friture de première qualité. Son principal attrait est son faible indice d'iode et son faible niveau d'acides gras polyinsaturés. Son composant le plus insaturé est l'acide linoléique (C18: 2) qui varie de 15 à 43% selon l'origine de l'huile, cette dernière doit contenir moins de 0,1% d'acide linoléique (**Rossell, 2001**).

V.5 Huile de coton

L'huile de coton est une huile populaire pour la friture aux États-Unis. Son principal problème est qu'elle a une quantité modérément élevée d'acide gras saturé à savoir 21-26% d'acide palmitique. Ce qui conduit l'huile à développer un dépôt inesthétique de graisse solide lorsqu'elle est stockée à basse température (un aspect critiqué par les consommateurs) (**Rossell, 2001**).

V.6 Huile de pépins de raisin

L'huile de pépins de raisin est une huile préférée en France même si elle a une teneur élevée en acide linoléique (C18: 2). Ceci est considéré comme un avantage pour certains qui envisagent un régime riche en acide linoléique pour diminuer le risque de maladie coronarienne. Cette huile est plus facilement oxydée et n'est donc pas de bons milieux de friture. Elle est donc parfois hydrogénée pour améliorer sa performance pour la friture mais cela supprime son principal avantage alimentaire (**Rossell, 2001**).

V.7 Huile de maïs

Depuis longtemps, cette huile était considérée comme une huile de friture de fins domestiques. Cela peut être dû à sa teneur élevée en stérols et pouvait conférer une viscosité plus faible, donc un meilleur drainage des aliments frits. Cependant, c'est une huile chère et rarement utilisée pour la friture industrielle (**Rossell, 2001**).

V.8 Suif et saindoux

Le suif est également utilisé pour la friture, le suif de bœuf étant populaire dans Yorkshire et l'est de l'Angleterre tandis que le saindoux est populaire dans le Lancashire. Bien que les graisses animales ont des niveaux élevés en acide gras saturé comme le montre le tableau I en annexe I (Rossell, 2001).

Le choix du type ou de mélange d'huile utilisées pour la friture dépendra en outre de la perception et de l'acceptabilité du produit frit par le consommateur (odeur, texture, sensation en bouche, arrière-goût). Des techniques issues de la formulation peuvent être appliquées pour optimiser la valeur nutritionnelle (composition en acide gras essentiels, b-carotène antioxydants...etc) et la qualité organoleptique des mélanges en fonction de critères de stabilité, de coût et de disponibilité. A ce titre, on peut classer les huiles ou leurs mélanges en fonction de leurs indices de stabilité ou de leurs résistances à l'oxydation évaluée par des méthodes accélérées (Rossell, 2001).

Une huile de friture doit donc être la moins polyinsaturée possible afin de prolonger sa qualité. Les huiles riches en acides gras saturés sont les plus stables à la friture, donc ont une durée d'utilisation plus longue (Varela *et al.*, 1988 ; Bouchon, 2009).

V. Facteurs de Cuisson

VI.1 Evaporation d'eau

La quantité de l'huile absorbée augmente en fonction de la quantité d'eau perdue au cours de la friture, puisque l'huile va occuper en partie l'espace laissé par l'évaporation d'eau (Rossell, 2001 ; Bouchon, 2009).

VI.2 Texture

La cuisson modifie la texture et la porosité de l'aliment précuit, peu importe le mode de pré-cuisson ou de blanchiment (à l'eau ou à l'huile). Ceci peut être expliqué par la porosité du produit, plus l'aliment est poreux, plus il absorbe de l'huile (Ziaifar, 2008).

VI.3 Température et temps de friture

La température de friture dépend du type de produit, de sa taille et de sa composition. Elle varie souvent de 120 à 190 °C. Des températures élevées d'huile (160-190 °C) peuvent permettre le transfert rapide de la chaleur, un brunissement rapide et un temps de cuisson court. Pour cette raison, mettre une trop grande quantité de nourriture froide dans l'huile chaude est préjudiciable à la qualité des produits et à l'efficacité du

procédé car cela entraîne une diminution de la température de l'huile et un temps de cuisson plus long. Une augmentation de la température de l'huile déclenche une augmentation des vitesses de déshydratation et de réaction couplées. Par conséquent, des températures élevées vont limiter le temps de friture (Courtoiset *al.*, 2012).

VI.4 Ratio produit /huile

Le rapport produit/ huile doit être maintenu inférieur ou égale à 1 poids de produit pour 6 poids d'huile (1/6). A l'échelle industrielle une bonne charge en produit pour l'huile est généralement dans un ratio de 1/6 (Ceci permet de maintenir la température de l'huile à des niveau de friture supérieur à 130°C lors de l'immersion des aliments) (Rossell, 2001).

VI.5 Traitement post –friture (refroidissement)

Les principaux changements dans la composition des aliments dus à la friture comprennent la perte d'eau, l'absorption d'huile et formation d'acrylamide due à la réaction de Maillard qui sera déclenchée lorsque des matières alimentaires contenant le sucre réducteur et les protéines surtout à plus haute température. Le transfert de chaleur et de masse se fait par convection (dans la masse d'huile) et par conduction (à l'intérieur de l'aliment) (Zhang *et al.*, 2020).

L'absorption de la majorité de l'huile se produit au moment du refroidissement lorsque la température se situe encore au-dessus de la température d'ébullition de l'eau (100°C) (Ziaifar, 2008). L'égouttage rapide et mécanique de l'huile autour de l'aliment à la sortie du bain joue un rôle important sur la teneur finale en gras puisqu'elle réduit la quantité d'huile qui pourrait être absorbée au cours du refroidissement (Ziaifar, 2008 ; Bouchon, 2009).

Le refroidissement provoque la condensation de la vapeur d'eau dans les pores pour produire une pression de manière à entraîner l'inhalation d'huile de la surface dans les pores des produits frits. Prenons un exemple de l'absorption d'huile dans les frites, qui peut être divisée en trois parties (figure 3) :

- a) L'huile interne : huile structurelle assimilée par les copeaux lors de la friture.
- b) L'huile de surface absorbée aspirée par les copeaux directement après extraction de la poêle.
- c) L'huile de surface attachée à la surface du produit frit pendant la phase de refroidissement, (Zhang *et al.*, 2020).

La figure 3 représente les catégories d'huile dans la microstructure du produit après le processus de friture.

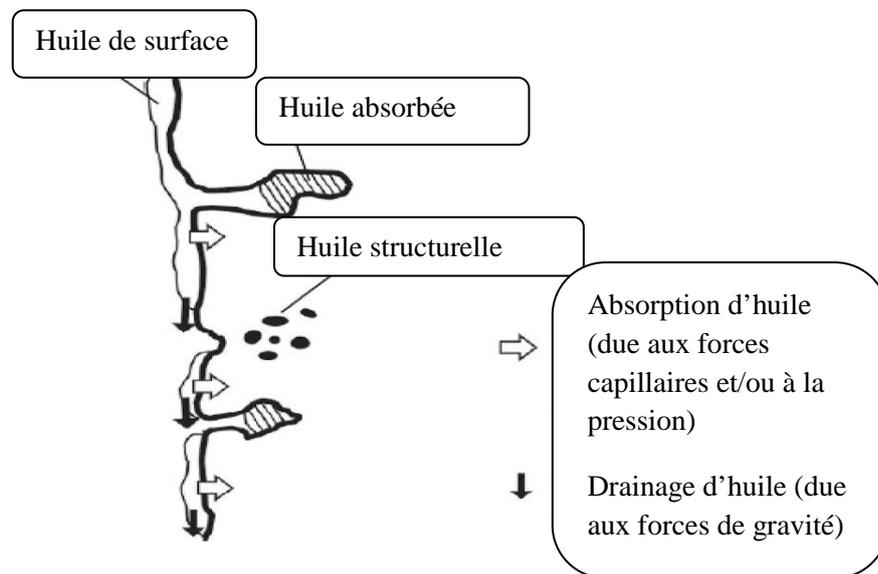


Figure 3 : Catégories d'huile dans la microstructure du produit après le processus de friture (Zhang *et al.*, 2020).

VI.6 Vieillessement de l'huile de friture

Plusieurs facteurs influencent le vieillissement de l'huile, ce qui rend difficile de déterminer le moment précis pour changer l'huile. Une huile usée est d'apparence foncée, épaisse ou visqueuse, peut contenir des dépôts et peut avoir une saveur acre (Rossel, 2001).

L'eau relâchée par les aliments lors de la friture attaque l'huile et libère des composés polaires plus susceptibles à l'oxydation et à la détérioration thermique qui s'accumulent au fil du temps.

La température critique à ne jamais atteindre ou dépasser est de 200°C. Pour chaque 10°C supérieur à 200°C atteints, l'huile vieillira jusqu'à deux fois plus vite (Delagoutte, 2007).

VI. Réactions de dégradation des huiles de friture

Pendant la friture, diverses réactions provoquent un spectre des changements physiques et chimiques. En présence d'oxygène (de l'air ou du produit), humidité des aliments et à haute température, l'huile subit trois réactions : hydrolyse, oxydation, et polymérisation. Ce sont des réactions extrêmement complexes qui provoquent la

formation de nombreux produits de polymérisations, dont plus de 400 ont été identifiés à des températures élevées lorsque l'apport d'oxygène est plutôt limité (comme dans le cas d'une «couverture de vapeur» produite à la surface de l'huile par l'eau qui s'est évaporé des aliments frits). Les principales réactions conduisent à une polymérisation plutôt qu'à une oxydation des produits. Ces produits sont également formés entre les ingrédients alimentaires et l'huile, affectant le goût, la saveur et la durée de conservation des produits (**Saguy et Dana., 2003**). Les principales détériorations de l'huile pendant la friture sont résumées dans le tableau II en annexe II.

VII.1 Réactions d'oxydation

L'oxydation est le phénomène chimique qui fait rouiller les métaux, flétrir les légumes et les fruits, rancir les graisses. Il modifie le goût et la couleur des aliments. L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydoréduction qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions en chaîne destructrices. (**Rolland, 2004**).

Au contact de l'oxygène de l'air, il y'a apparition d'aromes et de changement de couleur souvent indésirable dans les huiles de friture ou dans les produit frits. Ces composés d'oxydation dérivent des hydro-peroxydes ; composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaine responsables de leurs formations sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires issus eux- mêmes de l'oxydation des triglycérides du bain. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent initier et accélérer les réactions d'oxydation. (**Rolland, 2004**).

VII.2 Réactions de polymérisations

Elles produisent des réarrangements inter et intramoléculaires qui sensibilisent l'huile de fritures à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. Des composés semblables à la résine peuvent alors mousser à la surface du bain d'huile et sur les parois (**Dgcerf, 2012**).

VII.3 Réactions d'hydrolyse

Ce sont de loin les plus importants dans les conditions normales de friture. Elles conduisent à la formation au contact de la vapeur d'eau d'acides gras libres, monoglycérides, di-glycéride et glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précédemment citée et leur produits seront responsables des principaux défauts de

goût ou d'odeur. La présence de résidus de produit de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse. (Graille, 2003).

Oxydation et antioxydants : cas des pépins de raisin

I. Oxydation et antioxydants

I. 1. Radical libre

Un radical libre est une espèce chimique, fragment d'une molécule ou simple atome capable d'avoir une existence indépendante (libre) en contenant un ou plusieurs électrons célibataires (électron non apparié sur une orbitale). Cela lui confère une grande réactivité donc une demi-vie très courte. En effet, ce radical libre aura toujours tendance à remplir son orbitale en captant un électron pour devenir plus stable : il va donc se réduire en oxydant un autre composé (Système redox). La réactivité chimique des radicaux libres de l'oxygène est variable selon la molécule considérée, mais ce sont, pour la plupart, de puissants oxydants (Goudable *et al.*, 1997).

I. 2. Oxydation

L'oxydation est générée par des radicaux libres, elle modifie le goût et la couleur des aliments. Elle cible les corps gras comme les phospholipides des membranes cellulaires et les protéines (Relland, 2004).

L'oxydation des lipides est décrite comme une détérioration oxydante dépendant de l'oxygène et des acides gras saturés et insaturés ; elle est responsable du développement des produits d'oxydation primaire et secondaire, de la réduction de la qualité nutritionnelle, ainsi que des changements de saveur et de couleur (Tomovic *et al.*, 2017).

I.2. 1. Auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides est une réaction principalement réalisée par un mécanisme auto catalytique des radicaux libres, généralement représentée comme une combinaison de trois phases distinctes : initiation, propagation et terminaison (Tomovic *et al.*, 2017).

a) Initiation

Dans le stade d'initiation d'oxydation des lipides, l'interaction entre les acides gras insaturés (RH) et la molécule d'oxygène n'est pas une réaction spontanée, pour cela avant la réaction, l'oxygène doit être activé par une source d'énergie (température ou lumière) et/ou par la présence des composés catalytiques entraînent la formation d'une espèce réactive d'oxygène (R*) sous forme de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), anion superoxyde (O₂⁻) ou

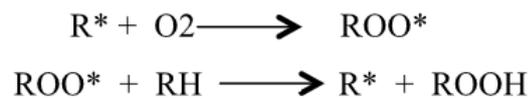
radical hydroxyl (OH^\bullet) avec libération d'une molécules d'hydrogène(**Shahidi et al., 1992 ; Dominguez et al., 2019**). Comme le montre la réaction suivante :



Réaction d'initiation de l'auto-oxydation

b) Propagation

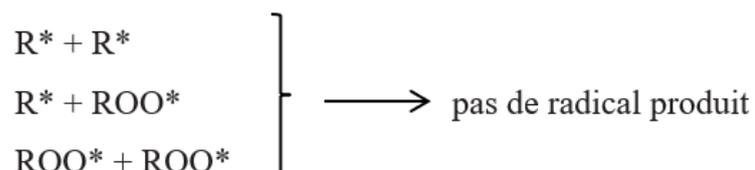
La phase de propagation de l'oxydation se traduit par des interactions lipide-lipide qui entraînent un grossissement de formation des radicaux. Le radical alkyl produit lors de la phase d'initiation réagit avec l'oxygène moléculaire pour former le radicaux peroxy (ROO^\bullet) (couplage radicalaire avec l'oxygène). Ce processus se traduit par hydroperoxyde (ROOH) et un radical alkyl (**Shahidi et al., 1992 ; Tomovic et al., 2017**). Comme le montre la réaction suivante :



Réaction de propagation de l'auto oxydations

c)Terminaison

Apparition des nouvelles espèces moléculaires anarchiques. La chaîne de propagation peut s'arrêter par la formation de polymères ou au contact avec un autre radical. Les molécules créées n'ont plus de fonction biologique (**Relland, 2004 ; Shahidi et al., 1992**). Comme le montre la réaction suivante :



Réaction de terminaison de l'auto-oxydation

I.2. 2. Photo-oxydation

C'est un autre mécanisme d'initiation de l'oxydation lipidique et une voie alternative pour la formation des hydroperoxydes en présence des sensibilisateurs comme l'hémoglobine ou la myoglobine et la lumière (**Dominguez et al., 2019**).

I. 2. 3. Oxydation enzymatique

Le principal enzyme impliqué dans l'oxydation enzymatique est lipooxygénase, qui joue un rôle important dans le développement de l'oxydation. C'est bien connu que l'oxydation lipidique enzymatique présente une phase de latence initiale qui est inversement proportionnelle à la concentration de lipooxygénase (**Dominguez et al., 2019**).

I. 3. Antioxydants

Les antioxydants peuvent être défini comme des substances qui, présentes à des faibles concentrations comparées à celle des substrats oxydables, retardent ou inhibent considérablement l'oxydation de ces substrats (**Tomovic et al., 2017**).

I. 3. 1. Classe d'antioxydants

Les antioxydants sont classés selon leur cible et mécanisme d'action en antioxydants primaires et antioxydants secondaires ;

Selon leur origine en antioxydants naturels (synthétisés par l'organisme ou apporté par l'alimentation) et antioxydants synthétiques.

I. 3. 1.1. Antioxydants primaires

Les antioxydants primaires(AH) appelés aussi anti radicalaire ou briseur de chaîne, agissent en principe avec les radicaux peroxydes ou alkoxydes stoppant ainsi la réaction de propagation de la peroxydation par moyen d'antioxydants dits sacrifiés (**Cillard et Cillard, 2006**) ou par des donneurs d'hydrogène (**Rolland, 2004**).

I. 3. 1. 2. Antioxydants secondaires

Les antioxydants secondaires ou préventifs agissent sur les facteurs favorisant l'oxydation : Ils chélatent des ions métalliques (acide citrique et certains composés phénoliques), ils réduisent l'oxygène (acide ascorbique). La présence ou l'ajoute d'antioxydant se marque par un effet retardant ou un ralentissement dans l'apparition de l'oxydation, cet effet étant fonction de la nature de l'antioxydant et de sa concentration (Relland, 2004).

I. 3. 1. 3. Antioxydants synthétiques

Les antioxydants synthétiques, tels que le BHA (hydroxyanisole butylé), le BHT (hydroxytoluène butylé), le PG (gallate de propyle) et le TBHQ (tert-butylhydroquinone) (**figure 4**), sont couramment utilisés dans la transformation et la conservation des aliments mais se sont révélés avoir des effets secondaires comme agents toxicologiques et cancérigènes.

Le remplacement des antioxydants synthétiques par des antioxydants naturels peut avoir des avantages en raison des implications pour la santé et des fonctionnalités telles que la solubilité dans l'huile et l'eau, l'intérêt pour les émulsions dans les systèmes alimentaires (Moure *et al.*, 2001 ; Lourenco *et al.*, 2019).

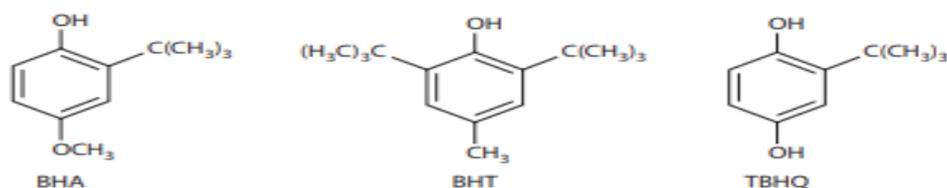


Figure 4: Structure chimique de BHA, BHT, TBHQ (Tormin *et al.*, 2015).

I. 3. 1. 4. Antioxydants naturels

Les antioxydants naturels sont reconnus comme un élément important d'une alimentation saine, ils peuvent être soit sous la forme d'un extrait pur, d'un mélange de composants actifs, ou bien d'une poudre des graines, feuilles, etc. Ces antioxydants sont produits dans les cellules vivantes pour maintenir un équilibre délicat d'oxydation-réduction dans le processus de métabolisme des nutriments et de la fonction immunitaire. Ils sont subdivisés en trois grands groupes tels que les polyphénols, les vitamines et les caroténoïdes (Namzer *et al.*, 2019).

I.3. 2. Polyphénols

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires des végétaux que l'on trouve naturellement dans toutes les plantes, ils sont considérés comme une partie intégrante des régimes humains et animaux, ils représentent le plus important groupe d'antioxydants naturels. Ces composés montrent une grande diversité de structure à partir de molécules simples (acide férulique, vanilline, acide gallique et caféique) qui pourrait exercer plusieurs activités biologiques, notamment des propriétés antioxydants, antiallergiques, anti-inflammatoire, antidiabétiques et mêmes antitumoraux.

La plupart des composés phénoliques communs dans les plantes peuvent être classés en acides phénoliques, les flavonoïdes et les tannins (Huyut *et al.*, 2017).

II. Exemple d'antioxydants naturels : cas des pépins de raisin

II.1. Raisin

II.1.1 Généralité sur le raisin

Le raisin (*Vitis spp*) est l'une des espèce végétale les plus importante sur le plan économique en raison de ses diverses utilisation dans la production de vin, de jus de raisin et d'autres produits alimentaires (Georgiev *et al.*, 2014).

II.1.2 Structure

Le raisin est une baie classée dans le groupe des fruits charnus à pépins. La grappe de raisin est constituée de deux parties : la rafle, qui en est la charpente et le fruit dit grain ou baie de raisin. Cette dernière se compose de trois constituants : la pellicule, la pulpe et les pépins de raisin. (Cabanis *et al.*, 1998).

Les figures 5 et 6 illustrent une représentation schématique d'une rafle ainsi qu'une coupe transversale d'une baie de raisin.

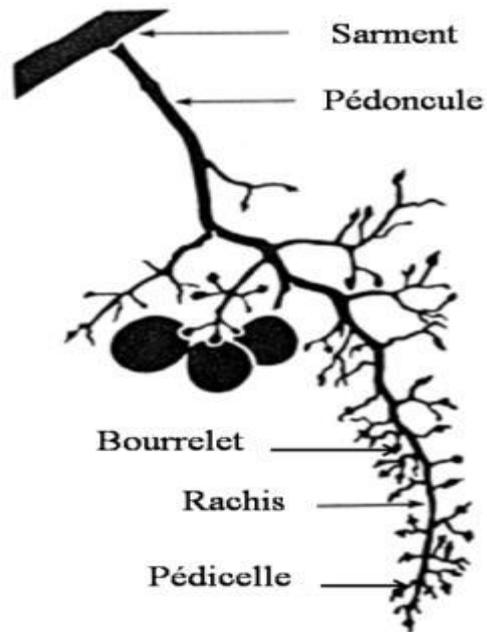


Figure 5 : Représentation schématique d'une rafle (Cabanis *et al.*, 1998)

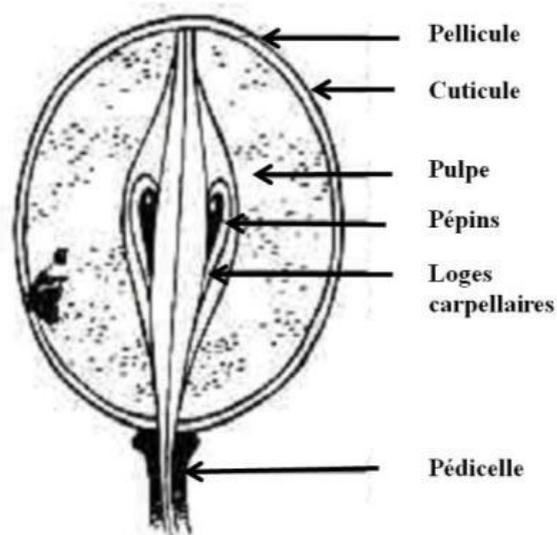


Figure 6: Coupe transversale d'une baie de raisin (Geraudie, 2009).

II.1.3 Classification de la vigne

La figure 7 montre une classification détaillée de la vigne .

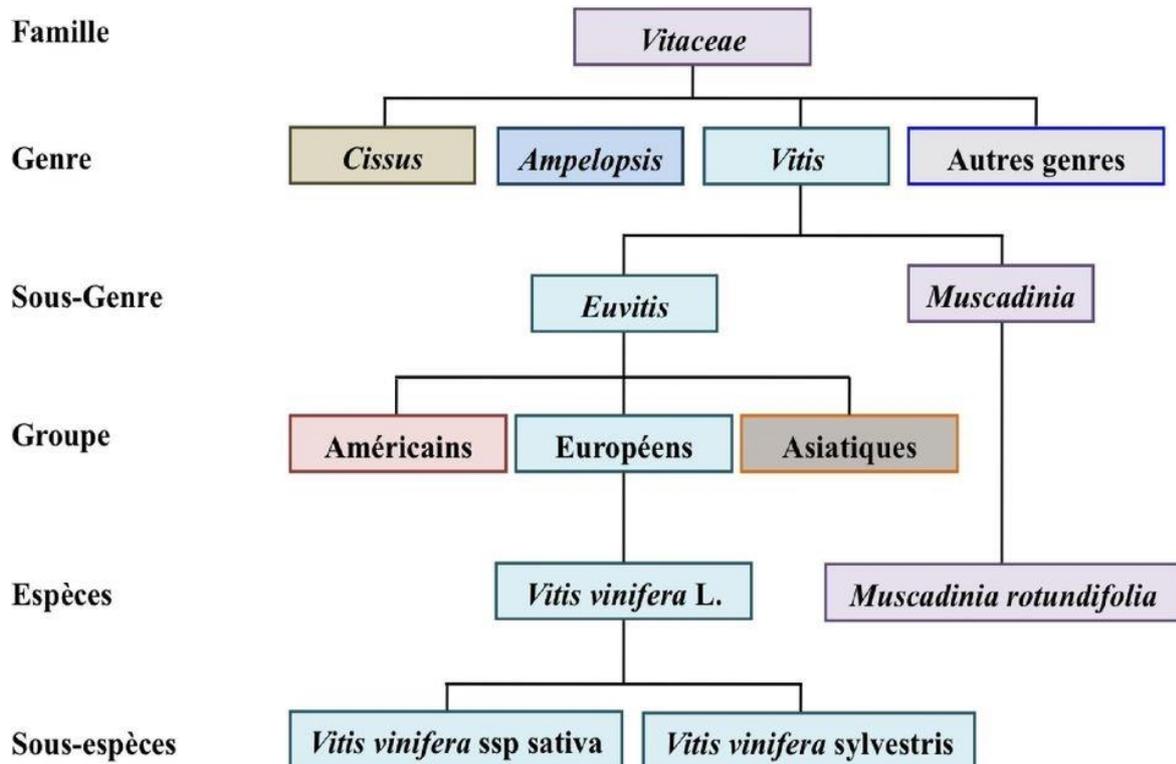


Figure 7: Taxonomie de la vigne (Huglin et Schneiderc, 1998).

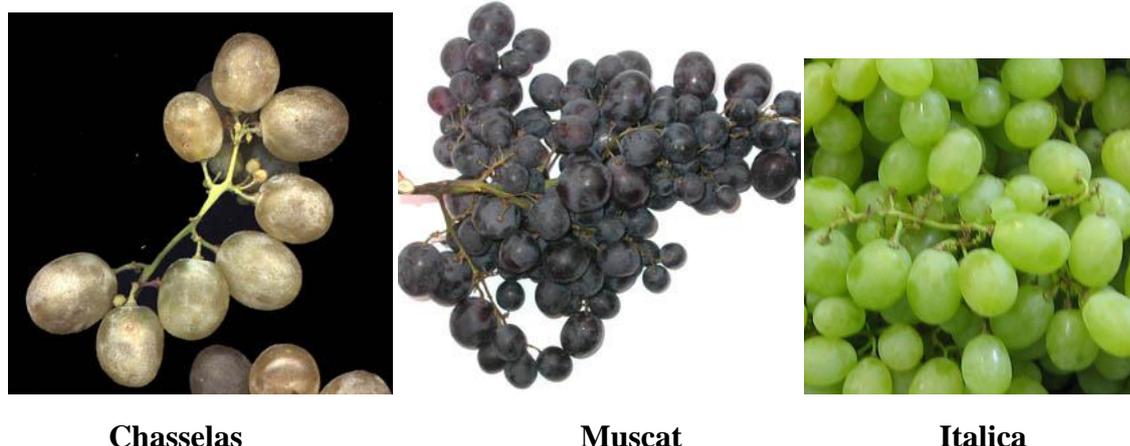
II.1.4 Différents types de variété

La forme de chaque raisin est caractéristique de la variété. La chair ou pulpe est généralement incolore, seules quelques variétés ont une chair teinté; cette chair renferme des pourcentages importants de sucre, acides divers, matières minérales(Bretaudeau, 1990).

Les pépins, ou graines de la vigne, sont riche au nombre de un ou deux, quelquefois trois et exceptionnellement quatre et cinq chez les vignes très fertiles (Bretaudeau, 1990).

Il existe de très nombreuses variétés qui diffèrent selon la couleur (raisin blancs, roses ou noir) et selon l'utilisation (raisin de table ou raisin à vin). Les variétés sont appelées "cépages". les variétés de raisins de table sont souvent reconnues par des noms commerciaux (Muscat, Chasselas ,Italica ,etc)(Anonyme, 2010).

La figure 8 montre les trois cépage de raisin de table commercialisés.



Chasselas

Muscat

Italic

Figure 8: Variétés de raisin de table (Anonyme, 2010).

II.1.5 Utilisations

Les raisins peuvent être exploitables pour la conservation des produits alimentaire comme des additifs exp : les anthocyanes sont utilisés comme antioxydant et colorants alimentaires ; les extraits de pépins de raisin sont également inclus dans les formulations de produits cosmétiques pour ces effets anti-âge (Feei Ma et Zheng, 2017).

Les raisins de table sont consommés crus et peuvent permettre la fabrication de jus de fruits. Ils sont sélectionnés pour leurs qualités gustatives (saveur et consistance dans la bouche). Les raisins à vins (ou cépages de cuves) sont sélectionnés pour leur aptitude à la fermentation et à la fabrication du vin.

Le vin est un jus fermenté complexe (fermentation alcoolique principale). A partir de cette première fermentation d'autres produits sont préparés (alcools et vinaigres). (Anonyme ,2010).

II.1.6 Situation socio-économique du raisin

Les raisins sont parmi les fruits les plus cultivés et la production totale de raisins dans le monde est d'environ 60 millions de tonnes (Feei Ma et Zheng, 2017) .

Les principaux producteurs de raisins sont les Etats Unis, la chine, Italie et la France.Les raisins nord américains (*Vitis labrusca* et *Vitis rotundifolia*), le raisin européen (*Vitis vinifera*) et les hybrides français sont les principales espèces de raisin. Les raisins sont utilisés pour la vinification depuis les anciennes civilisations grecques et romaine. Dans le processus de vinification, plus de 0,3 kg de sous produits solides sont produits par kg de raisin broyés. Le marc de raisin se compose de peaux de raisin (50%), de graines (25%) et de tiges (25%).Par

conséquent, les pépins de raisin sont un sous produit du processus de vinification. Bien que les pépins de raisins soient une source relativement peu coûteuse de composés antioxydants, ils représentent 38 à 52% sur une base de matière sèche. Les pépins de raisins sont traités comme des déchets si aucun extrait n'est produit et on estime qu'environ 10 à 12 kg de pépins de raisin pour 100 kg de résidus humides sont produits par l'industrie. Ces dernières années, l'extrait de pépins de raisin est devenu de plus en plus populaire sur le marché en tant que complément nutritionnel notamment en Australie, en Corée, au Japon et aux États-Unis (Fei Ma et Zheng, 2017).

II.2 Graine de raisin

II.2.1 Morphologie et microstructure

Le pépin de raisin fait partie des graines albuminées. Chaque pépin est composé d'un embryon entouré d'un albumen. L'ensemble des trois parties du tégument (interne, intermédiaire et externe) constitue la coque ligneuse du pépin, entourant l'albumen. Enfin, une fine cuticule constitue la dernière assise cellulaire du pépin. La couleur des pépins évolue du vert au marron au cours de leur développement (Cadot *et al.*, 2006). Comme le montre la figure 9.

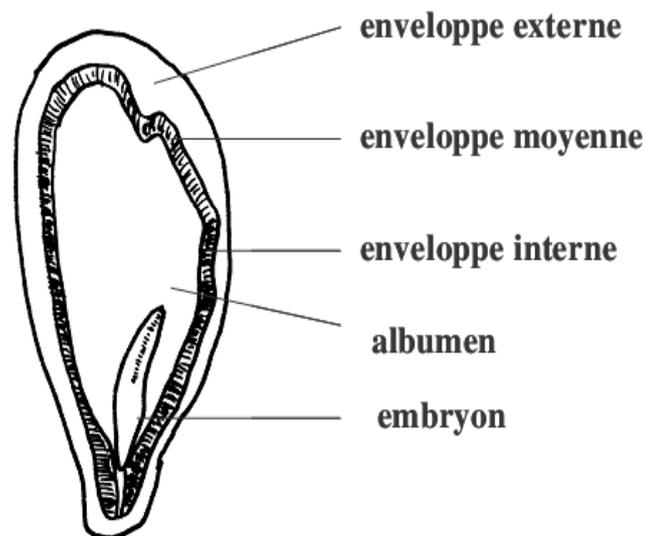


Figure 9 : Coupe longitudinale d'un pépin de raisin (Levadoux, 1951).

II.2.2 Composition chimique

Les pépins de raisin matures sont composés de :

- Eau (25 à 45%) ;
- Composés glucidiques (34 à 36%) ;
- Lipides (8 à 13%) ;
- Polyphénols (4 à 10%) ;
- Composés azotés (4 à 6,5%) ;
- Minéraux (2 à 4%) (**Cabanis et al., 1998**).

II.2.3 Composés phénoliques

Les phénols représentent le troisième constituant le plus abondant des raisins et des vins après les glucides et les acides de fruits. Les composés phénoliques sont largement distribués à l'intérieur du raisin. Lors de l'extraction d'un seul cépage la composition des composés phénoliques dépend du fait que l'extraction est effectuée sur la pulpe, la peau ou les pépins de raisin entiers. Les composés phénoliques extractibles totaux dans le raisin ne sont présents qu'environ 10% ou moins dans la pâte, 60 à 70% dans les graines et 28 à 35% dans la peau (**Rombaut, 2013**).

La teneur en phénol des graines peut varier de 5% à 8% en poids. Les composés phénoliques les plus abondants isolés des pépins de raisin sont les catéchines (catéchine, épicatechine et procyanidines) et leurs polymères.

Les tanins et flavan-3-ols des pépins de raisin sont majoritairement présents au niveau du tégument interne et du tégument externe jusqu'à la cuticule. Une faible proportion de ces polyphénols (6%) a été localisée dans l'albumen (**Rombaut, 2013**).

Plusieurs familles de polyphénols sont présentes dans le pépin : les acides phénoliques simples, les flavanols et des formes condensés des polyphénols (tanins). Ces composés permettraient une restriction des échanges gazeux avec le milieu extérieur et un rôle protecteur vis-à-vis des insectes et champignons. Les polyphénols étant des métabolites secondaires, leur quantité et répartition dans le pépin dépendent en grande partie du site de production des raisins de l'année de récolte (conditions climatiques de culture ...etc) (**Rombaut, 2013**).

a) Acides phénoliques

Cette catégorie de molécules regroupe les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque (acide gallique) et hydroxycinnamique (acide caféique). Le représentant de cette famille de polyphénols dans le pépin de raisin est l'acide gallique. L'acide gallique est rarement présent sous forme libre, il est le plus souvent estérifié à un flavanol (**Chira et al., 2008**).

- **Les acides hydroxybenzoïques**

Les acides hydroxybenzoïques présentent une structure en C₆-C₁, composé d'un noyau benzénique sur lequel vient s'attacher une chaîne aliphatique à un carbone. On trouve l'acide vanillique, l'acide syringique, l'acide gentisique et l'acide gallique. Le principal composé dans les pépins de raisin est l'acide gallique dont la teneur est comprise entre 100 et 230 mg/kg (**Chira et al., 2008**).

- **Les acides hydroxycinnamiques**

L'acide cinnamique est un composé C₆-C₃ produit par une des aminations de la phénylalanine catalysée par la phénylalanine ammonia-lyase, l'acide paracoumarique (p-coumarique) est alors produit par l'hydroxylation de l'acide cinnamique. Leur squelette de base est un noyau benzénique avec une chaîne aliphatique à 3 carbones, avec un ou plusieurs groupements hydroxyles souvent estérifiés en ester d'alcool aliphatique. Les acides hydroxycinnamiques communs sont les acides caféique, p-coumarique, férulique et sinapique. Ils sont produits par des séries d'hydroxylation et de méthylation et ils s'accumulent souvent sous forme d'esters d'acide tartrique : acides coutarique, caftarique et fertarique, esters respectifs des acides p-coumarique, caféique et férulique (**Chira et al., 2008**).

b) Flavonoïdes

Les Principaux flavonoïdes des pépins de raisins sont les flavan-3-ols (**Mattivi et al., 2006 ;Rodríguez et al., 2006**)

- **Flavan-3-ols**

Les flavan-3-ols sont présents dans les pépins et la pellicule des baies. Ils sont synthétisés à partir de la floraison jusqu'à la nouaison (**Obreque-Slier et al., 2010**).

Les flavan-3-ols sont la catégorie de flavonoïdes la plus complexe. Ces composés vont des simples monomères catéchine et son isomère épicatechine, jusqu'aux oligomères et polymères de proanthocyanidines. Les proanthocyanidines sont formées de la catéchine et de l'épicatechine avec des couplages entre les positions C₄ de l'hétérocycle et C₆ ou C₈ du

monomère adjacent. Les oligomères de procyanidines sont formés de 2 à 5 unités de catéchines ou d'épicatéchine, les polymères étant formés de 6 unités ou plus. De plus, les flavan-3-ols peuvent être estérifiés avec l'acide gallique ou bien hydroxylés pour former des gallocatéchines (épicatéchine gallate, épigallocatéchine, épigallocatéchine gallate) et des gallotanins. Les flavan-3-ols présents dans le pépin de raisin, se rencontrent majoritairement sous la forme de polymères (**Chira et al., 2008**).

c) Tannins

Ces composés sont surtout localisés dans la pellicule, les pépins mais aussi la rafle. Dans le pépin, ils se localisent dans les enveloppes externes. Alors que dans la pellicule, ils sont localisés dans les couches externes de l'hypoderme (**Reynier, 2007**). Les tannins sont stockés sous forme d'amas dans les vacuoles et dans la paroi des cellules (**Amrani-Joutei et al., 1994**). La période d'accumulation s'étale sur une période comprise entre le stade petit pois et une à deux semaines après la Véraison (**Peynaud, 1997**). Les tannins de pépins sont constitués de procyanidines (polymères de catéchine et épicatéchine), partiellement galloylées, alors que ceux des pellicules contiennent également des prodelphinidines (polymères de gallocatéchine et d'épigallocatéchine). Le nombre moyen d'unités monomériques, défini comme le degré moyen de polymérisation (DPM), peut aller jusqu'à 18 dans une fraction issue de pépins et avoisine les 30 unités dans un extrait de pellicule (**Chira et al., 2008**).

II.2.4 Propriétés des composés phénoliques

a) Propriétés physiques

Les propriétés physiques des polyphénols sont les suivantes :

- **Poids moléculaire**

Les poids moléculaires des triénonomères, de la catéchine, de l'épicatéchine et de l'épicatéchine- (3) -gallate, sur la base de leur structure moléculaire, sont respectivement de 293, 294 et 445. Les poids moléculaire du dimère, trimère et tétramère de pro-cyanidine sont de 580, 870 et 1 160 ; respectivement.

- **Solubilité**

Certains composés phénoliques sont solubles dans l'eau, et certains sont liposolubles. En général, les catéchines sont liposolubles et les procyanidines sont solubles dans l'eau. Par conséquent, il est relativement facile de séparer les procyanidines des

catéchines. Les procyanidines étant solubles dans l'eau, elles peuvent être extraites par l'eau sans introduire de solvants organiques. Leurs solubilités dans l'eau et dans les lipides sont également d'une importance primordiale dans la compréhension de leurs activités antioxydante (Shi *et al.*, 2003).

b) Propriétés chimiques et biochimiques

- **Don d'hydrogène**

Les composés phénoliques contiennent plusieurs groupes hydroxyle (-OH). Ce sont des antioxydants donateurs d'hydrogène et réduisent l'oxygène. Ceci fait des polyphénols une classe d'agents réducteurs. Ce sont également des agents chélateurs de métaux très puissants. Ils peuvent piéger les radicaux libres et briser la réaction en chaîne. Leur potentiel antioxydant est quatre à cinq fois supérieur à celui de la vitamine C ou E (Shi *et al.*, 2003).

- **Stabilité**

Les polyphénols de pépins de raisin sont très sensibles à l'oxygène, à la lumière, aux acides et aux alcalins, mais relativement moins sensibles à la chaleur. Les composés phénoliques incolores tels que la catéchine et l'épicatéchine sont facilement oxydés dans les fruits et légumes en raison de la présence de polyphénols oxydase, qui est responsable du brunissement enzymatique des fruits et des légumes (Shi *et al.*, 2003).

- **Interaction polyphénols-protéine**

Les composés phénoliques des pépins de raisin ont une affinité particulière pour certaines protéines et certains éléments constitutifs des protéines. Ces réactions entre les polyphénols et les protéines peuvent être utilisées dans l'extraction de polyphénols et de protéines à partir de matières végétales, ainsi qu'en inhibant ou en activant certaines enzymes. Il existe quatre types de liaisons interactifs entre les composés phénoliques et les protéines: hydrogène, hydrophobes, ioniques et covalentes. Les phénols peuvent se combiner avec les protéines de manière réversible par liaison hydrogène, ou irréversiblement par oxydation suivie de condensations covalentes(Shi *et al.*, 2003).

II.2.5 Effets thérapeutiques

Les proanthocyanidines sont présentes en quantités importantes dans les pépins de raisin et ont attiré l'attention des consommateurs en raison de leurs effets potentiels sur la santé est présenté dans le tableau 1 en annexe I. Les proanthocyanidines présentent une forte activité antioxydante et éliminent les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote, modulent la

fonction immunitaire et l'activation des plaquettes et produisent une vasorelaxation en induisant la libération d'oxyde nitrique (NO) par l'endothélium. De plus les proanthocyanidines inhibent également la progression de l'athérosclérose et empêchent l'augmentation de la concentration en cholestérol des lipoprotéines de basse densité (LDL) **(Feei Ma et Zheng, 2017)**.

Les effets thérapeutiques des extraits de pépins de raisin sont résumés dans le tableau III en annexe III

Conclusion

Les lipides constituent un groupe plus hétérogène que les glucides et les protéines. Ils sont constitués essentiellement de triglycérides et des constituants mineurs (phosphatides, cérides, pigments, vitamines...). Les huiles représentent, parmi les corps gras, une vaste famille d'aliments exclusivement lipidiques, certes très énergétiques (900 kcal/100 g), mais sources d'acides gras très variés. Il est important d'en connaître la composition pour en définir les usages et l'intérêt nutritionnel. Toutes ont une place dans une alimentation normale, il faut cependant les varier et les consommer avec modération, dans le cadre d'une alimentation diversifiée.

Lors du processus de friture, plusieurs dégradations se produisent au niveau des acides gras. La température employée, les aliments qui y sont frits et la présence d'oxygène dans l'huile sont les principaux facteurs qui induisent ces dégradations. Des acides gras libres, des mono et diglycérides, des polymères, des produits polaires, ainsi que des monomères cycliques d'acides gras peuvent ainsi être formés. Certains de ces produits étant néfastes pour la santé, il est donc important de comprendre la formation de ces produits.

Sous l'effet de l'eau contenue dans les aliments, de l'air et des aliments eux-mêmes, l'huile chaude subit des transformations chimiques qui entraînent des altérations qualitatives ; d'ordre organoleptique (rancissement, changement de couleur, odeurs désagréables...), d'ordre nutritionnel (perte en vitamines, acides gras essentiels), voir même une toxicité et perte de la qualité marchande. L'oxydation des lipides dans les aliments pose de sérieux problèmes pour l'industrie agroalimentaire.

Un des moyens les plus efficaces pour retarder l'oxydation des lipides et prolonger donc la durée de conservation des denrées alimentaires est l'incorporation des antioxydants. Au vu des problèmes posés par la toxicité des antioxydants synthétiques, on s'oriente de plus en plus vers les antioxydants naturels, particulièrement les composés phénoliques qui suscitent actuellement un grand intérêt par leur impact sur la santé (régime méditerranéen, réduction du risque cardio-vasculaire, du risque de cancer,...etc).

Au cours de cette étude, les composés phénoliques extraits des pépins de raisin peuvent avoir un effet protecteur contre l'oxydation thermique. L'extrait de pépin de raisin est un inhibiteur puissant des radicaux générés lors de l'oxydation thermique de l'huile.

L'effet antioxydant des composés phénoliques dépend de leur structure, leur concentration et l'effet conjugué ou inhibiteur d'autres substances. De plus, la nature et la composition du substrat à protéger des altérations influent l'activité anti oxydante de ces molécules.

En perspectives, il serait très intéressant de compléter cette étude théorique par des mises en pratique des aspects suivants:

- Effet de l'ajout des extraits phénoliques des pépins de raisin sur la stabilité de l'huile au cours de la friture;
- Etaler l'étude sur d'autres sous-produits (pelures, graines de légumes et d'autres fruits....ect);
- Evaluation de la qualité des produits frits.

Références bibliographiques :

Anonyme. 2010. *Biologie et Multimédia - Sorbonne Université - UFR des Sciences de la Vie.* Site web : <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/Marche/raisin.htm>. (consulté le 17 juin 2020).

Amrani-joutei K., Glories Y. et Mercier, M. 1994. Localisation des tanins dans la pellicule de baies de raisin. *Vitis*.33, pp133-138.

Bavay M, 2009 . Extraction et raffinage des huiles et graisses. CADES: 6p.

Béréziat G., Chambaz J., Colard O. et Wolf, C. 1988. Les multiples fonctions des phospholipides cellulaires Cnrs, UA 524-, laboratoire de biochimie, CHU St-Antoine, 27, rue Chaligny, 75012 Paris, France.8p.

Belitz H. D., Grosch W. and Schieberle, P. 2009. Edible fats and oils. Food chemistry: 55p.

Bouchon P. 2009. Understanding oil absorption during deep-fat frying .Advances in food and nutrition research, Vol (57), pp. 210-230.

Bretonneau, J-Faure. 1990. *Atlas de l'arboriculture fruitière.* Vol.4.

Cabanis J. C., Cabanis M. T., Cheynier V. et Teissedre, P. L. 1998 .Caractérisation de la matière première et des produits élaborés. Dans : OEnologie : fondements scientifiques et technologiques. Eds Flanzy, C., Lavoisier, Tec & Doc, Paris, pp. 291-336.

Cadot, Y., Miñana-Castelló, M. T., Chevalier, M. 2006 .Anatomical, histological, and histochemical changes in grape seeds from *Vitis vinifera* L. cv Cabernet franc during fruit development. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, pp 9206-9215

Carr R. A., et Wesson, H. 1978 .Refining and degumming systems for edible fats and oils. Journal of the American oil Chemists Society. Vol. 55: 765p.

Chira K., Suh J-H ., Saucier P. et Teissèdre .2008. Les polyphénols du raisin, Vol (6), France ,78p.

Couet C. 1998 . Les lipides : 60p.

Courtois F.2012. Friture profonde : les interactions huile-produit .Fonctionnalités des huiles .Vol (19).France . 91p.

Cuvelier C., Cabaraux J. F., Dufrasne I., Hornick J. L. et Istasse, L. 2004. Acides gras nomenclature et sources alimentaires. Ann. Méd. Vét. vol. 148, pp. 133-140.

Delagoutte C. 2007. Huiles de friture et dangers, La Cuisine Collective, n 205.

Dgcerf, 2012. Guide de contrôle des huiles de friture.

Dominguez R., Pateiro M., Gagaoua M., Barbra F.J., Zhang W. and Lorenzo JM. 2019.

A comprehensive Review on lipid oxidation in meat and meat products. *Antioxidants*. 8,429 : 1-32.

Dumont M. J. et Narine, S.S. 2007 . Soapstock and deodorizer distillates from north American vegetable oils review on their characterization, extraction and utilization. *Food Research International*. Vol. 40: 958p.

Farhoosh R., Einafshar S. et Sharayei, P. 2009 .The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry*. Vol. 115: 933p.

Feei Ma Z .et Zhang, H .2017. Phytochemical Constituents, Health Benefits, And Industrial Applications of Grape Seeds: A Mini-Review 6, vol.71 :1-11

Georgiev V, Ananga A. et Tsoleva, V.2014. Recent Advances and Uses of Grape Flavonoids as Nutraceuticals, Center for Viticulture and Small Fruit Research, College of Agriculture and Food Sciences, Florida A & M University vol6 :391p.

Goudable J. and Favier A. 1997. Radicaux libres oxygénés et antioxydants. *Nutrition Clinique et Métabolisme*, 11(2) :115–120.

Gornay J. 2006. Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acide gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques. Thèse de Doctorat de génie de procédés .Ecole doctorale RP2E E.N.S.I.C, Nancy, pp.25-26.

Graille J .2003. Lipides et corps gras alimentaire. Tec et Doc .Paris. pp.132- 269.

Gunstone F. 1999. Fatty acid and lipid chemistry. Aspen publishers, Inc., New York, United States of America. pp.1-15.

Hounhouigan J., Rouzière A., Noel J.M., Bricas N., Marouzé C .et Raoult-Wack A.L.1998. Relance de la production d'huile de coco par la technique de séchage-friture .Faculté des sciences agronomiques ,université nationale du Bénin .France .111p .

Lanfer-Marquez U.M., Barros R.M.C. et Sinnecker P. 2005. Antioxidant activity of chlorophylls and their derivatives. *Food Research International*, **38**, 885-891.

Lourenço S.C., Moldão-Martins M. and Alves V.D. 2019. Antioxidants of natural plant

origins : From sources to food industry applications. *Molecules*, 24 (22) : 14–16.

Mattivi F., Guzzon R., Vrhovsek U., Stefanini M. et Velasco R. 2006. Metabolite Profiling of Grape: Flavonols and Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(20):7692-702

Moure A., Cruz J.M. ; Franco D., Domoanguez J.M., Sineiro J., Domoanguez H., Nuanaez M.J. and Parajoa J.C. 2001. Antioxidants naturels provenant de sources résiduelles. *Food chemistry*, 72:145-171.

Moulton J. F. and Mounts Y. L. 1990. Continuous ultrasonic degumming of crude soybean oil. *JAOCs*. Vol. 67. n°1: 33p.

Munch E. W. 2003. Experiences with refining processes. *LipPro Consulting*: pp. 6-11-18-28.

Munch E. W. 2004. Enzymatic degumming processes for oils from soya, rape and sun. *LipPro Consulting*: pp. 9-11.

Naudet M. 1992. Principaux constituants chimiques des corps gras. In « Manuel des corps gras ». Tome 1. Tec et Doc. Lavoisier, Paris: 94p.

Nemzer B.V., Yashin A.Y., Vedenin A.N., Yashin Y.I., Yashunsky D.V., Nifantiev N.E. and Kalita D. 2019. Selected Powerful Natural Antioxidants : Structure, Food Sources, Antioxidant Activities, and Important Health Benefits. *Journal of Food Research*, 8(1), 60.

Obreque-Slier E., Pena-Neira A., Lopez-Solis R., Zamora-Marine F., Ricardo-da Silva J.M, AND Laureano, O. 2010. Comparative Study of the Phenolic Composition of Seeds and Skins from Carménère and Cabernet Sauvignon Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) during Ripening. *J. Agric. Food Chem*, Vol. 58. 3591-3594.

Percheron F., Perles R., Foglietti M.J. et Masson. 1981. Abrégé de biochimie générale : Chromoprotéines-glucides-glycoprotéines-lipides-oxydations biologiques. Interrelations métaboliques. Tome 2. éd. Lavoisier, Paris : 141p.

Peynaud E. 1997. *Connaissance et travail du vin*. Paris

Poisson J.P. et Narce, M. 2003. Corps gras alimentaires : aspect chimiques, biochimiques et nutritionnels « Lipides et corps gras alimentaires ». Tec et Doc. éd. Lavoisier, Paris: pp. 1-2-17-18-35-37.

Rajkumar K., Muthukumar M. and Sivakumar R. 2010. Novel approach for the treatment and recycle of wastewater from soya edible oil refinery industry-an economic perspective. Resources, conservation and recycling: 5p.

Reynier, A. 2007. *Manuel de viticulture*. Paris : Edit, Tec. doc. 532 p.

Rodriguez M. ,Beltran M. C., Tomas M. , Piquer O. , Molina P. ,Pascual J. J. 2006.Effect of whole citrus fruit inclusion in the milkingewes rations on the fat content and fattyacid composition of milk. 31 Jornadas Científicas y X Internacionales SEOC, Zamora, 20-22

Rolland Y. 2004. Antioxydants naturels végétaux. Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 11(6) : 419–424.

Rombaut N. 2013. Etude comparative de trois procédés d'extraction d'huile : aspects qualitatifs et quantitatifs : application aux graines de lin et aux pépins de raisin. Thèse de doctorat en génie des procédés industriels et développement durable à l'université de technologie, Compiègne, 33p.

Rossell J.B.2001. Factors affecting the quality of frying oils and fats .Pp.135-143.

Saguy S. et Dana d .2003.Integrated approach to deep fat frying : engineering, nutrition , health and consumer aspects .Journal of food engineering ,Vol (56) ,pp. 143 -144.

Shahidi F.et Zhong, Y.2010.Novelantioxidants in foodqualitypreservation and health promotion. *Eur. J. LipidSci. Technol.* 112, (9) :930-940.

Sheelu G., Kavitha E.G., NitinW. andFadnavis. 2008 : Efficient immobilization of lecithase in gelatin hydrogel and degumming of rice bran oil using a spinning basket reactor. *AOCS.* Vol. 85: pp. 739-740.

Sikorski Z. E. et Anna K. 2011.Chemical, biological, and functional aspects of food lipids. 2^{ème} Ed. Taylor and Francis Group, LLC. USA. pp. 1-63.

Stryer L., Berg J.M. et Tymoczko J.L. 2003. Lipides et membranes cellulaires. In «Biochimie». éd 5, Paris : 322p.

Soulier J. et Farine, M .1992 .Principaux constituants chimiques des corps gras. In «Manuel des corps gras ». Tome1. Tec et Doc. Lavoisier, Paris: 111p.

Subramanian R. and Nakajima M. 1997 .Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. *JAOCS.* Vol. 74: 971p.

- Shi J ., Yu J., pohorly J.E .et Kakuda Y. 2003.** Polyphenolics in Grape Seeds – Biochemistry and Functionality. *J Med Food* 6(4), 294p.
- Tomović V., Jakanović M., Šojić B., Škaljac S. and Ivić M. 2017.** Plants as natural antioxidants for meat products. *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, 85(1).
- Touffet M .2018.** Transferts et réactivité de l'huile au cours du procédé de friture .Thèse de doctorat de Génie des procédés à l'université Paris-saclay ,12p.
- Touitou Y. 2006.** Biochimie : structure des glucides et lipides. 35p.
- Uzzan A. 1980.** Corps gras in les aliments. Edition: ESF. Paris, pp. 212-238.
- Varela G., Bender A.E., Morton I.D. . 1988.** *Frying of principales, changes, new approaches.* New York: VCH. (Morton, I. D., ed.).Ellis Horwood. Chichester, 202p.
- Verleyen T., Sosinska U., Lonnidou S., Verhe R., Dewettinck K., Huyghebaert B. and DeEGreyt W. 2002 .** Influence of vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *Departments of Organic Chemistry and Food Technology and Nutrition. JAOCS. Vol. 79: pp. 948-949.*
- Wu G., Chang C., Hong C ., Zhang H., Huang J ., Jin Q. et Wang X .2019.** Phenolic compounds as stabilizers of oils and antioxidative mechanisms under frying conditions : A comprehensive review .*Trends in food sciences et thechnology , Vol (92) , pp. 33- 40.*
- Weil J.H. 2001.** Structure des lipides .In « Biochimie générale ». éd 9. Dunod, Paris: 267p.
- Yang B., Zhou R., Yang J.-G., Wang Y.H. et Wang, W.F. 2008.** *Insight into the Enzymatic Degumming Process of Soybean Oil. Journal of the American Oil .Vol. 85: pp. 422 – 423.*
- Yu X., Li L., Xue J., Song G., Zhang Y. et Shen Q .2020.** Effect of air frying conditions on the quality attributes and lipidomic characteristics of surimi during processing . *Innovative food science and emerging Technologies ,Vol (60), 4p .*
- Zhang X., Zhang M. et Adhikari B . 2020.** Recent developments in frying technologies applied to fresh foods . *Trends in food sciences et technology .Vol (98) .Pp. 70-77.*
- Ziaifar A. M.2008.** Oil absorption during deep fat frying: mechanisms and important factors, *Industries des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), Thèse doctorale.*

Tableau I: Compositions d'acides gras de différentes huiles non modifiées (en %) (Rossell, 2001) (suite)

Acide gras	Huile d'olive	L'huile de colza	L'huile de son de riz	Huile de graines de carthame	Huile de graines de sésame	Huile de soja	Huile de graines de tournesol	Suif de boeuf
C6 :0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C8 :0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C10 :0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C12 :0	ND	ND	ND	ND	ND	0.0-0.1	0.0-0.1	ND
C14 :0	0.05% max	0.0_0.2	0.2_0.5	0.0-0.2	0.0-0.1	0.0-0.2	0.0-0.2	2.5
C16 :0	7.5_20.0	3.3_6.0	14.8_17.0	5.3-8.0	7.9-10.2	8.0-13.3	5.6-6.5	24.5
C18 :0	0.5_5.0	1.1_2.5	1.8-2.0	1.9-2.9	4.8-6.1	2.4-5.4	2.7-6.5	18.5
C18 :1	55.0_83.0	52.0_66.9	40.5-43.9	8.4-21.3	35.9-42.3	17.7-26.1	14.0-39.4	40.0
C18 :2	3.5_21.0	16.1_24.8	35.0-37.6	67.8-83.2	41.5-47.9	49.8-57.1	48.3-74.0	5.0
C18 :3	1.0 max	6.4_14.1	1.1-1.7	0.0-0.1	0.3-0.4	55-9.5	0.0-0.2	0.5
C20 :0	0.6 max	0.2_0.8	0.6-0.8	0.2-0.4	0.3-0.6	0.1-0.6	0.2-0.4	0.5
C20 :1	0.4 max	0.1_3.4	0.5-0.6	0.1-0.3	0.0-0.3	0.0-0.3	0.0-0.2	0.5
C20 :2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0-0.1(d)
C22 :0	0.2 max(c)	0.0_0.5	0.2-0.4	0.2-0.8	0.0-0.3	0.3-0.7	0.5-1.3	ND
C22 :1	ND	0.0_2.0	Tr-0.1	0.0-1.8	ND	0.0-0.3	0.0-0.2	ND
C24 :0	0.2 max	0.0_0.2	Tr-1.2	0.0-0.2	0.0-0.3	0.0-0.4	0.2-0.3	ND
C24 :1	ND	0.0_0.4	ND	0.0-0.2	ND	ND	ND	ND

ND = non détecté; Tr = trace (<0,05),

Annexe II

Tableau II: Principales détériorations de l'huile pendant la friture (Saguyet *al.*, 2003).

Réactions	Descriptions	Produits formés
Hydrolyse	La réaction de déstérification conduit au clivage des liaisons entre glycérol et acide gras	diglycérides, monoglycérides, acides gras libres, glycérol; diminution du point de fumée
Oxydation primaire	Affectant la saveur, l'arôme, la couleur, la valeur nutritionnelle et les propriétés liées à la santé.	formation d'hydroperoxydes et des diènes conjugués, alcools, carbonyles et formation de composés polaires et valeur de p-anisidine utilisé comme marqueur.
Oxydation secondaire	Réaction de l'oxygène avec l'huile à haute température; fission des hydroperoxydes à haute température	les polymères; augmentation de la viscosité de l'huile, assombrissement
Oxydation tertiaire	polymérisation des produits d'oxydation secondaires	
Polymérisation thermique	polymérisation	les polymères.

Annexe III :

Tableau III : Effets thérapeutiques des extraits des pépins de raisin sur la santé (Feei Ma et Zheng, 2017).

Propriétés	Effets
Antidiabétique	<ul style="list-style-type: none"> - laprocyanidine des pépins de raisins à un effet positif a long terme sur l'homéostasie du glucose. - les structures oligomères des extraits de pépins de raisin activent le récepteur de l'insuline en interagissant et en induisant l'autophosphorylation .
Antioxydants	<ul style="list-style-type: none"> - Les extraits de pépins de raisin améliorent le système redox cellulaire via les voies de synthèse du glutathion. - Ils procurent un effet protecteur contre la toxicité.
Anti-plaquette	<ul style="list-style-type: none"> - Les extraits de pépins de raisins montrent une réduction de l'agrégation plaquettaire, de l'adhésion et de la génération : d'anion superoxyde .
Anti-cholestérols	<ul style="list-style-type: none"> - Les polyphénols dans les extraits de pépins de raisin activent la paraoxonase sérique (PON) (enzyme associée aux lipoprotéines de haute densité (HDL) qui hydrolyse les peroxydes de lipoprotéines et inhibe l'oxydation des LDL) .
Anti-inflammation	<ul style="list-style-type: none"> - Les procyanidines dans les pépins de raisin inhibent les niveaux d'ARNm et diminuent le risque de maladies associées à l'obésité et aux régimes riche en graisse.
anti-âge	<ul style="list-style-type: none"> - Les extraits de pépins de raisin inhibent l'accumulation de produits oxydants de l'ADN liés à l'âge.
Anti-tumeurs	<ul style="list-style-type: none"> - Les extraits de pépins de raisin ont également présenté des propriétés anti-tumorales. des résultats promoteurs ont été montrés par plusieurs études réalisées sur le carcinome colorectal humain, le carcinome épidermoïde de la tête et du cou et les cellules cancéreuse de la prostate.
Autres propriétés pharmacologiques	<ul style="list-style-type: none"> - Les extraits de pépins de raisin réduisent la perte de poids cérébral de 20% - Améliore le score histopathologique du cerveau dans le cortex, l'hippocampe et le thalamus.

Résumé

Cette présente étude vise à démontrer que les composés phénoliques, extraits à partir des pépins de raisins (sous-produit agroalimentaire) peuvent avoir un effet antioxydant sur l'huile au cours de la friture.

La dégradation des lipides par l'oxygène moléculaire est la cause majeure de la détérioration des aliments pendant le stockage et le traitement thermique. Cette dégradation se manifeste au niveau organoleptique, nutritionnel et hygiénique. A fin de stabiliser les lipides, on a recours à certains antioxydants naturels ou synthétiques.

Il existe une forte tendance à limiter les composés synthétiques malgré leur efficacité prouvée en industrie alimentaire, suspectés de toxicité. De ce fait, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation d'antioxydants naturels incorporés aux huiles. Le degré d'insaturation des acides gras est le principal facteur qui conditionne la stabilité des huiles. Plus les huiles sont riches en acides gras insaturés, plus l'huile sera sensible à l'oxydation. Les composés antioxydants vont à l'inverse augmenter la stabilité oxydative des huiles en ralentissant la vitesse d'oxydation.

Mots clés : Huiles végétales, Friture, stabilité oxydative, oxydation, antioxydants naturels, polyphénols, pépins de raisin.

Abstract

This present study aims to demonstrate that phenolic compounds, extracted from grape seeds (food by-product) can have an antioxidant effect on the oil during frying.

The degradation of lipids by molecular oxygen is the major cause of food spoilage during storage and heat processing. This degradation manifests itself at the organoleptic, nutritional and hygienic level. In order to stabilize lipids, certain natural or synthetic antioxidants are used.

There is a strong tendency to limit synthetic compounds despite their proven efficacy in the food industry, suspected of toxicity. As a result, there is growing interest in the use of natural antioxidants incorporated into oils. The degree of fatty acid unsaturation is the main factor that determines the stability of oils. The richer the oils are in unsaturated fatty acids, the more sensitive the oil will be to oxidation. Antioxidant compounds will conversely increase the oxidative stability of oils by slowing the rate of oxidation.

Key words : Vegetable oils, Frying ,oxidative stability, oxidation, antioxidants, polyphenols, grape seeds .

