

Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master II

Spécialité : Génie Alimentaire.

Présenté par

SAHI Nawel & OUAGLAL Thinhinane

Thème

**Etude de la stabilité oxydative de la margarine après  
enrichissement à l'extrait phénolique des grains de  
raisin**

Soutenu le :26 /06/2023

Devant le jury composé de :

Nom et prénom	Grade	
M <sup>me</sup> NAIT CHAABANE-TOUATI Z.	MCB	Présidente
M <sup>me</sup> AIDLI A.	MAA	Examinatrice
M <sup>me</sup> BELKHIRI-BEDER W.	MCB	Promotrice
M <sup>r</sup> BOUCHETA M.	Ingénieur	Co-Promoteur

Année universitaire : 2022 / 2023

## Remerciements

Tout d'abord, nous tenons particulièrement à remercier Dieu le tout-puissant qui nous a donné la santé, la puissance, la volonté et la patience pour faire ce modeste travail.

Nous adressons nos remerciements à notre encadreur, Mme BELKHIRI Wassila pour sa disponibilité, ses conseils judicieux et pour tous les efforts qu'elle a consentis durant la réalisation de ce mémoire. Nous sommes reconnaissantes pour son soutien constant, sa gentillesse et son implication qui était une aide immense pour notre réussite.

Nous adressons également nos remerciements à tous les membres du jury qui ont bien voulu évaluer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre vive gratitude à tout le personnel du complexe agroalimentaire CEVITAL en particulier Mr BOUCHETA, Mme BEUALIT, Mr BOUKHIMA, Mr YESSAD, Mr OUTMANI, Mr LATRECHE, Mr FOUGHALI, Mr BEKHOUCHE pour toutes leurs aides pendant notre stage pratique.

Nous exprimons notre profonde gratitude et notre amour à nos familles qui ont su nous faire confiance et nous soutenir en toutes circonstances ainsi qu'à tous nos proches amis qui nous ont toujours soutenus et encouragés même dans les moments les plus difficiles.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

## **À ma chère maman,**

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, mon grand respect et ma reconnaissance pour les sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et mon bien-être.

J'implore Dieu le tout puissant de t'accorder bonne santé et longue vie.

## **À la mémoire de mon père,**

Qui nous a quittés trop tôt, qui m'a toujours poussée et motivée dans mes études. Sa présence manque énormément dans ma vie, et chaque jour, je me rappelle de sa bienveillance et de son amour. J'aurais aimé que tu sois à mes côtés ce jour-là, que ce travail soit une prière pour le repos de ton âme.

## **À mes deux sœurs Fatima et Sandra,**

Pour leur simple présence à mes côtés dans les moments les plus difficiles comme les plus joyeux, leur aide aussi petite, soit-elle.

À ma grand-mère que j'aime beaucoup.

À toutes ma famille sans exception.

À mon Ryma.

À ma binôme Nawel, pour sa patience durant ce travail.

Je suis profondément reconnaissante envers Yanis, pour son aide et son soutien tout au long de cette année.

**Thinhinane**

# Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à :

## **A ma très chère mère**

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Je te remercie pour le soutien et l'amour que tu me portes depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours.

## **A mon très cher père**

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.

## **A ma Chère famille aimante et attentionnée**

Merci énormément pour votre soutien plus que précieux, Vos paroles bienveillantes, vos conseils avisés et votre soutien moral.

A ma binôme **Thinhinane** qui m'a accompagnée durant ce travail.

**Nawel**

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Structure d'une grappe de raisin .....	3
<b>Figure 2:</b> Coupes longitudinales d'une baie.....	3
<b>Figure 3:</b> Structure de base des flavonoïdes.....	6
<b>Figure 4:</b> Structure des anthocyanes monoglucosides .....	6
<b>Figure 5:</b> Structure des flavonols .....	7
<b>Figure 6:</b> Structure de l'acide gallique .....	7
<b>Figure 7:</b> Structure de l'acide caftarique.....	8
<b>Figure 8:</b> Structure des Stilbènes.....	8
<b>Figure 9:</b> Structure d'un grain de raisin .....	10
<b>Figure 10:</b> Structure des flavanols.....	12
<b>Figure 11:</b> Structures chimiques des principaux monomères des tannins condensés .....	13
<b>Figure 12:</b> Schéma représentatif de la composition de la margarine .....	18
<b>Figure 13:</b> Classification des margarines disponibles sur le marché mondial.....	19
<b>Figure 14:</b> Structure de la vitamine E .....	21
<b>Figure 15:</b> Schéma général du processus de fabrication de la margarine.....	23
<b>Figure 16:</b> Schéma représentatif des mécanismes d'oxydation enzymatique des lipides.....	24
<b>Figure 17:</b> Extrait phénolique des grains de raisin.....	28
<b>Figure 18:</b> Réduction du radical DPPH.....	29
<b>Figure 19:</b> Etapes de l'élaboration de la margarine à l'échelle laboratoire.....	31
<b>Figure 20:</b> Comparaison des taux d'extraction .....	38
<b>Figure 21:</b> Comparaison des teneurs en composés phénolique totaux de différentes variétés de raisin de divers pays .....	39
<b>Figure 22:</b> Activité antiradicalaire de l'extrait phénoliques des grains de raisin de la présente étude ainsi que d'autres des pays .....	40
<b>Figure 23:</b> Comparaison entre l'indice de peroxyde et l'indice d'acide des margarines élaborées.....	43
<b>Figure 24:</b> comparaison des Taux de solide d'une margarine enrichie en extrait phénolique des grains de raisin et une margarine commerciale « Fleurial ». .....	45
<b>Figure 25:</b> Comparaison des paramètre physico-chimie de différentes margarines enrichis en antioxydants naturels des fruits et légumes.....	46
<b>Figure 26:</b> Temps d'induction des différentes margarines élaborées.....	48

<b>Figure 27:</b> Variation de l'indice de peroxyde en fonction du temps de stockage des margarines élaborer.....	49
<b>Figure 28:</b> Pourcentage de réduction de l'indice de peroxyde pour les margarines enrichies en vitamines E et en extrait phénoliques des grains de raisin. ....	50

## Liste des tableaux

<b>Tableau I:</b> Composition biochimique des pulpes de raisin.....	4
<b>Tableau II:</b> Composition et teneurs en composés phénoliques du raisin.....	5
<b>Tableau III:</b> Composition biochimique des pépins de raisin.....	11
<b>Tableau IV:</b> Teneurs des compositions phénolique des grains de raisin. ....	11
<b>Tableau V:</b> Teneurs en flavanols dans les pépins de raisin. ....	12
<b>Tableau VI:</b> Teneurs en tanins condensés dans les pépins de raisin.....	13
<b>Tableau VII:</b> Teneurs en acides phénoliques dans les pépins de raisin.....	13
<b>Tableau VIII:</b> Teneurs des stilbènes des pépins de raisin .....	14
<b>Tableau IX:</b> Caractéristiques des huiles végétales utilisées pour la formulation de la margarine.....	17
<b>Tableau X:</b> Contrôle des facteurs importants promouvant l'oxydation.....	26
<b>Tableau XI :</b> Types d'altération de la margarine .....	27
<b>Tableau XII:</b> Germes recherchés dans les margarines élaborées et les conditions d'analyse.	37
<b>Tableau XIII :</b> Caractéristiques physico-chimiques des margarines élaborées.....	41
<b>Tableau XIV :</b> Teneurs en solide pour les margarines élaborées et une margarine commerciale.....	44
<b>Tableau XV :</b> Résultats du test de Rancimat des margarines formulées.....	47
<b>Tableau XVI :</b> Résultats des analyses microbiologiques des margarines élaborées.....	51

## Liste des abréviations

**FAO** : Food and Agriculture Organisation

**OPC** : proanthocyanidines oligomériques

**GSE** : Grape seeds extraction

**UV-C** : rayons ultraviolet de type

**BHA** : butylhydroxyanisole

**BHT** : butylhydroxytoluène

**AGL** : Acides gras libres

**AGS**: Acide Gras Saturé

**AGI** : Acide Gras Insaturé

**DPPH**: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

**SFC**: solid Fat Content

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**ISO** : International Standard Organisation

**NE** : Norme Européenne

**TIR** : Temps d'Induction de test Rancimat

**PCA**: Plate Count Agar

**OGA**: agar d'Oxford

**VRBL**: Violet Red Bile Agar with Lactose

**PB**: Peptone Water

**SFB**: Selective Fecal Streptococcus Broth

**EFS** : extraction par fluide supercritique

**MS** : matière sèche

**EGA** : Equivalent Acide Gallique

**IC** : concentration inhibitrice

**PPM** : Particule Par Million

**UFC** : Unité Formant Colonie

# Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Sommaire	
Introduction	

## Partie bibliographique

### Chapitre I : Raisins et grains de raisin

I Raisin .....	3
1 Morphologie.....	3
2 Classification.....	3
3 Composition chimique.....	4
4 Bienfaits des raisins .....	9
II Grains de raisin.....	10
1 Morphologie.....	10
2 Composition chimique.....	10
3 Bienfaits des grains de raisin .....	14

### Chapitre II: La margarine et oxydation de la margarine

1 Historique.....	16
2 Définition .....	16
3 Huiles utilisées pour la fabrication de la margarine.....	16
4 Composition globale .....	16
5 Types de margarine.....	19
6 Propriétés de la margarine .....	19
7 Technologie de la margarine.....	20
8 Oxydation de la margarine (Alteration chimique de la margarine) .....	22
9 Autres facteurs et types d'altération de la margarine.....	27

## Partie expérimentale

### Partie I: Matériel et Méthodes

1 Matériel végétal .....	28
2 Extraction des composés phénoliques.....	28

3	Dosage des composés phénoliques totaux .....	29
4	Activité antiradicalaire (Test DPPH•).....	Error! Bookmark not defined.
5	Elaboration de margarine .....	30

### **Partie II: Résultats et discussions**

1	Rendement d'extraction .....	38
2	Dosage des composés phénoliques totaux .....	38
3	Pouvoir antiradicalaire (Test DPPH•).....	40
4	Margarines élaborées .....	41
	Conclusion .....	52

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

La margarine est née en 1869 en France à la suite d'un concours ouvert par napoléon III pour la recherche d'un produit propre à remplacer le beurre qui était à cette époque cher, rare et se conservait mal. Depuis sa création, la margarine a beaucoup évolué pour répondre aux attentes des consommateurs (Graf et Watzl, 2021). Elle est désormais produite à une échelle mondiale importante, avec une production annuelle dépassant les 7,5 millions de tonnes, dont 150 000 tonnes produites en Algérie en 2018 (Expertise France, 2020). La margarine est une émulsion plastique qui contient une phase grasse et une phase aqueuse, avec une composition en acides gras insaturés qui la rend vulnérable à l'oxydation (Motte, 1995).

L'oxydation des lipides est une cause majeure de dégradation de la margarine lors de sa fabrication et de sa conservation. La conséquence la plus perceptible de celle-ci est l'apparition d'odeurs désagréables. Ces odeurs conduisent souvent au rejet du produit par le consommateur. L'oxydation conduit à une formation de composés oxydés potentiellement nocifs pour la santé humaine, tels que les aldéhydes et les peroxydes (Kamal-Eldin et Lampi, 2018).

Pour éviter l'oxydation des lipides dans l'industrie alimentaire, des antioxydants synthétiques tels que la vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol), le butylhydroxyanisole (BHA), butylhydroxytoluène (BHT) et le tert-butylhydro-quinone (TBHQ) sont largement utilisés. Cependant, ces antioxydants synthétiques sont controversés en raison de leurs effets indésirables potentiels sur la santé. Par conséquent, il existe un intérêt croissant pour les antioxydants naturels dérivés de fruits et légumes, tels que l'extrait de carotte (Rather *et al.*, 2018), datte (Guendouze *et al.*, 2017) et de pastèque (Olayinka *et al.*, 2018). Cependant, même les parties non comestibles des fruits et légumes tels que les pelures, les pépins, et les membranes contiennent également des antioxydants précieux. Plusieurs études ont montré que les extraits phénoliques issus de ces sous-produits présentent une capacité antioxydante élevée. Par exemple, une étude menée par Do *et al.*, (2014) a montré que les extraits de pelures de mandarine possèdent une activité antioxydante élevée grâce aux flavonoïdes et aux caroténoïdes présents en abondance (Wang *et al.*, 2006 ; Médina, 2013).

Les pépins de raisin contiennent de puissants antioxydants naturels tels que les proanthocyanidines, les catéchines et les acides phénoliques (Rizzini *et al.*, 2012 ; Karakaya, 2013 ; Chakraborty et Thilakarathna, 2018). Ces antioxydants naturels ont été associés à divers bienfaits pour la santé humaine, notamment à la prévention de maladies cardiovasculaires, à la

réduction du risque de cancer, et à la protection contre l'inflammation (Clifton, 2004 ; Kaur *et al.*, 2010). Ils sont également additionnés à des aliments tels que les corps gras afin de renforcer leur stabilité oxydative et de prolonger leur durée de conservation. (Packer *et al.*, 2013).

C'est dans cette optique que s'inscrit la présente étude, dont l'objectif est l'utilisation d'extrait des pépins de raisin comme antioxydant naturel dans la margarine, en remplacement aux antioxydants synthétiques tels que l' $\alpha$ -tocophérol, qui sont couramment utilisés au niveau des industries. Ainsi, nous nous concentrerons tout d'abord sur la quantification des composés phénoliques totaux de l'extrait des pépins de raisin, et l'évaluation de l'activité antioxydante de l'extrait par la méthode au DPPH. Dans un deuxième temps, un suivi de la stabilité oxydative de la margarine table suite à l'incorporation de l'extrait de pépin de raisin à différentes concentrations (25, 50 et 100 ppm) a été réalisé au niveau du complexe agro-alimentaire CEVITAL Spa de Béjaia.

Ce mémoire est scindé en deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique qui s'étale sur deux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre représente une description générale sur les raisins (*vitis vinifera*) et les grains de raisin ainsi que leurs composition chimique (biochimique, antioxydants).
- ❖ Le deuxième chapitre comporte le processus de fabrication de la margarine et des généralités sur l'oxydation des lipides.

La seconde partie est une partie pratique expérimentale, qui renferme :

- ❖ Matériel et méthodes : Une description du matériel végétal (grain de raisin) et les paramètres analysés (pH, teneur en eau, teneur en sel, indice d'acide, indice de peroxyde, teneur en solide, point de fusion, Rancimat). Une analyse microbiologique a éventuellement été réalisés sur la margarine élaborée.
- ❖ Discussion de l'ensemble des résultats obtenus sur les différents paramètres analysés (physico-chimiques et microbiologiques).

# Partie bibliographie



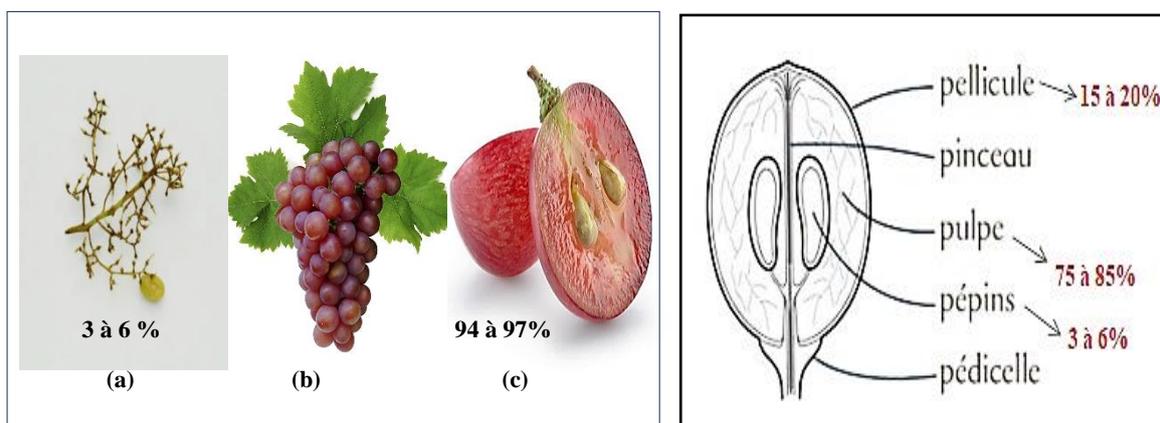
# Chapitre I

## I Raisin

Le raisin est le fruit d'un des genres de vigne dit *Vitis* et de l'espèce *Vitis vinifera*, qui est l'espèce la plus répandue de par ses aptitudes vinifères (Espiards, 2002). C'est le deuxième fruit le plus cultivé au monde. Les plus grands producteurs de raisin sont la France, l'Espagne et l'Italie. Environ 80% des récoltes sont utilisées pour la production du vin (Kammerer *et al.*, 2004). En effet, selon un rapport de la FAO concernant le marché mondial du fruit, le raisin représente 14,6 % de la production mondiale de fruit juste après l'orange, ce qui représente près de 68 millions de tonnes de raisins produits (FAO, 2000).

### 1 Morphologie

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 (Figure 1). Cette dernière se compose de trois constituants : la pellicule, la pulpe et les pépins (Figure 2) (Cabanis *et al.*, 1998). Les dimensions, les formes et les autres particularités des grappes et des baies sont extrêmement variables et constituent des critères de reconnaissance des variétés (Huglin, 1998).



**Figure 1 :** Structure d'une grappe de raisin d'une (a) : rafle, (b) : grappe, (c) : baie (Anonyme1).

**Figure 2 :** Coupes longitudinales baie (Anonyme 2).

### 2 Classification

Le raisin vient du mot latin « racimus » qui signifie grappe de baies. Il appartient à la famille des *Vitaceae* et du genre *Vitis*. Selon Cronquist (1981) et Mark *et al.* (2009) sa classification est la suivante :

Règne	<b>Végétal</b>
Embranchement	<b>Spermaphytes</b>
Sous embranchement	<b>Angiospermes</b>
Classe	<b>Dicotyledones</b>
Sous classe	<b>Rosidae</b>
Ordre	<b>Vitales</b>
Famille	<b>Vitaceae</b>
Genre	<b><i>Vitis</i></b>
Espèce	<b><i>Vitis vinifera</i></b>
Noms vernaculaires	<b>Raisin (en français), Grapes (en anglais), عنب (en arabe)</b>

**3 Composition chimique**

**3.1 Composition biochimique**

La baie peut être considérée comme une unité biochimique indépendante et complexe ; en plus, des métabolites primaires (eau, sucres, acides aminés, fibre...) qui sont indispensables à la survie de l'organe, les baies de raisin contiennent également d'autres composés aromatiques et phénoliques tels que, les terpènes (citrol, geraniol ...), flavones, aldéhydes (éthanal, propanal, vanilline...), anthocyanes (responsables de la couleur) et tanins (Kennedy, 2002 ; Conde et *al.*, 2007).

Le tableau suivant représente la répartition en pourcentage des différents composants biochimiques des pulpes de raisin et leur pH à l'état mature du fruit (Espiard,2002).

**Tableau I** : Composition biochimique des pulpes de raisin (Espiards, 2002).

<b>Composition</b>	<b>%</b>	
<b>Sucres</b>	18,0 à 24,0	Tartrique 45 %, malique 45 %, Citrique 5 %, autres 5 %
<b>Pectines (polysaccharide)</b>	0 à 0,1	
<b>Acides</b>	0,8 à 1,2	
<b>Fibres</b>	0,5 à 0,8	
<b>Total glucides</b>	19,3 à 26,2	Surtout potassium
<b>Lipides</b>	0 à 0,3	
<b>Protides</b>	0,5 à 0,9	
<b>Minéraux (cendres)</b>	0,3 à 0,5	
<b>Eau</b>	72,1 à 79,9	
<b>PH</b>	3,5 à 3,9	
<b>Etat de fruit</b>	Mur à très mur	

### 3.2 Composition en antioxydants

Les raisins sont des fruits riches en antioxydants en particulier les composés phénoliques (tableau II) constituer principalement, des acides phénolique et diverses classes de flavonoïdes dont les teneurs varient considérablement selon la variété et la région viticole.

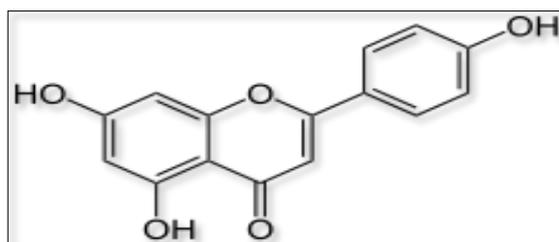
**Tableau II :** Composition et teneurs en composés phénoliques du raisin.

Composition	Teneur (g/kg)	Référence
<b>Flavonoïdes</b>	0,36 et 0,77	(Marinova et al., 2005).
<b>Anthocyanes</b>	0,02 à 6,27	(Mattiviet <i>et al.</i> , 2006)
	0,44 à 5,77	(Kallithrakaet <i>et al.</i> , 2018)
<b>Tanins condensés</b>	1,24 à 1,76	(Brossaudet <i>et al.</i> , 1999)
	57,4 à 63,8	(Lorrain <i>et al.</i> , 2011)
<b>Flavonols</b>	0,01 à 0,15	(Monagas <i>et al.</i> , 2006)
	0,02 à 0,09	(Mélo <i>et al.</i> , 2008)
<b>Acide galliques</b>	0,1 à 0,23	(Chira <i>et al.</i> , 2008)
	0,54 à 0,92	(Rosso <i>et al.</i> , 2014)
<b>Acide caftariques</b>	0,2	(Ribéreau- Gayonet <i>et al.</i> ,2006 ; Chira <i>et al.</i> ,2008)
	0,07 à 0,47	(Karaman, <i>et al.</i> , 2010)
<b>Trans-resvératrols</b>	0,009 à 0,014	(Jeandet <i>et al.</i> , 1991)
	0,252 à 0,394	(Kiskó <i>et al.</i> , 2018)

#### 3.2.1 Flavonoïdes

Les flavonoïdes représentent le plus grand groupe des métabolites secondaires les plus répandus chez les végétaux (Figure 3) (Robard et Antolovitch, 1997). Il existe plus de 5000 dérivés de flavonoïdes dont l'activité antioxydante est très différentes (Gomez-Caravaca, 2006). Leur biosynthèse s'effectuerait à partir d'un acide aminé, la phénylalanine (Morelle, 2003 ; Naczki, 2006).

Les raisins sont une source importante de flavonoïdes, en particulier les raisins rouges. La teneur en flavonoïdes totaux dans les raisins peut varier de 0,36 à 0,77 g/kg de raisins frais (tableau II) (Marinova et al.,2005).

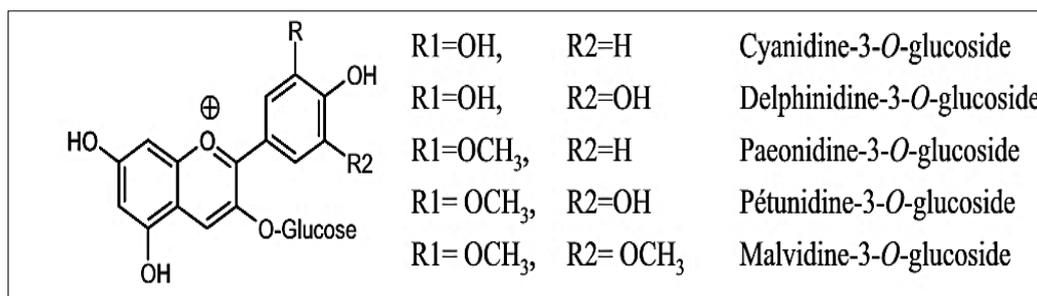


**Figure 3 :** Structure de base des flavonoïdes (anonyme 3).

### 3.2.2 Anthocyanes

Les anthocyanes sont des glucosides de cyanidine, de péonidine, de pétunidine, de delphinidine et de malvidine (figure 4). Ce sont des pigments rouges des raisins et sont localisés uniquement dans les vacuoles des cellules de l'épiderme (pellicule) des baies sauf pour les cépages teinturiers ou elles sont également présentes dans la pulpe (Amrani *et al.*, 1994 ; Pecket et Small, 1980). Les raisins rouges renferment entre 0,44 et 5,77 g/kg d'anthocyanes (tableau II) (Kallithraka *et al.*, 2018), tandis que les raisins blancs contiennent généralement moins de 2 mg/kg (Gao *et al.*, 2010).

Les anthocyanes de *Vitis vinifera* sont glucosylés principalement en position C3 (Sarni-Manchado et cheynier, 2005).



**Figure 4 :** Structure des anthocyanes monoglucosides (Collin et Crouzet, 2011).

### 3.2.3 Tanins condensés ou proanthocyanidines

Les tanins condensés sont des polymères d'unités flavan-3-ols ou flavanols (Bate-Smith, 1954). Les flavan-3-ols sont principalement localisés dans la pellicule. Ces derniers sont composés des procyanidines auxquelles s'ajoute une prodelphinidine constituée de (-) – épigallocatechine (Amraniet *et al.*, 1994 ; Thorngate et singleton, 1994).

Les tanins condensés dans le raisin jouent un rôle important dans la défense de la plante, la maturation, la qualité sensorielle du fruit (Kennedy et Jones, 2001). Les teneurs en tanins condensés dans les raisins frais variaient de 1,24 à 1,76 g/kg de poids frais (tableauII) (Brossaud *et al.*, 1999).

### 3.2.4 Flavonols

Les flavonols sont, entre autres, les pigments jaunes des pellicules du raisin noir et blanc (Ribéreau-Gayonet *et al.*, 2006). Quatre flavonols sont majoritairement présents dans le raisin : le kampférol, la quercétine, la myricétine et l'isorhamnétine (Figure 5) (Chira *et al.*, 2008). Les teneurs en flavonols dans les raisins frais varient généralement entre 0,02 et 0,15 g/kg (tableau II) de poids frais. Il est important de noter que les flavonols sont présents en plus grande quantité dans la pellicule (Monagas *et al.*, 2006).

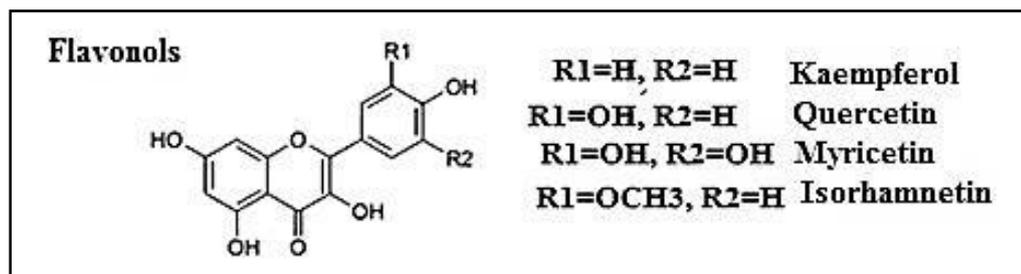


Figure 5 : Structure des flavonols (Anonyme 4).

### 3.2.5 Acides phénoliques

Un acide phénolique est un composé organique qui possède au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique (Richter, 1993). Les acides phénoliques englobent d'une part les acides benzoïques en C6-C1 et d'autre part les acides hydroxycinnamiques en C6-C3 (Cheynier, 2005).

#### 3.2.5.1 Acides benzoïques

Le raisin contient sept acides benzoïques connus ; acides p-hydroxybenzoïque, acide protocatéchique, acide vanillique, acide gallique, acide syringique, acide salicylique et acide gentisique (Ribéreau-Gayonet *et al.*, 2004). Le principal représentant des acides benzoïques dans le raisin est l'acide gallique (figure 6) avec des teneurs comprises entre 0,1 et 0,23 g/kg (tableau II) (Chira *et al.*, 2008). Ils existent fréquemment sous forme d'ester ou de glucosides et peuvent également être intégrés dans des structures plus complexes comme certains tanins (Macheix *et al.*, 1990).

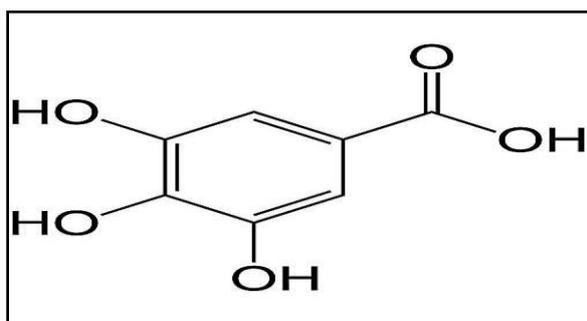
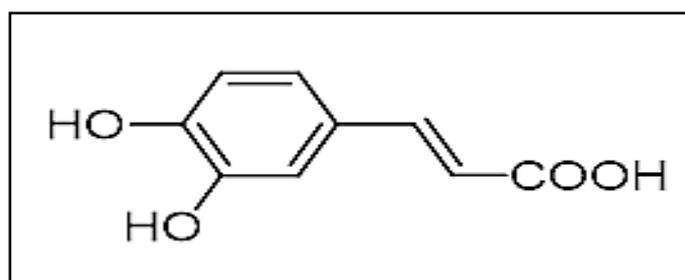


Figure 6 : Structure de l'acide gallique  
(Anonyme 5).

### 3.2.5.2 Acides hydroxycinnamiques

Les acides hydroxycinnamiques (acides caféique, p-coumarique et férulique) se trouvent en majorité sous forme d'esters tartriques (Ribéreau-Gayon, 1965) mais ils sont impliqués dans l'acylation des anthocyanes (Figure 6).

Les acides hydroxycinnamiques des raisins sont répartis entre la pulpe et la pellicule. Le composé majeur des acides hydroxycinnamiques dans le raisin est l'acide caftarique (figure 7) (ester caféoyl-tartrique) que l'on peut rencontrer avec une teneur de l'ordre de 0,2 g/kg (Tableau II) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006 ; Chira *et al.*, 2008).

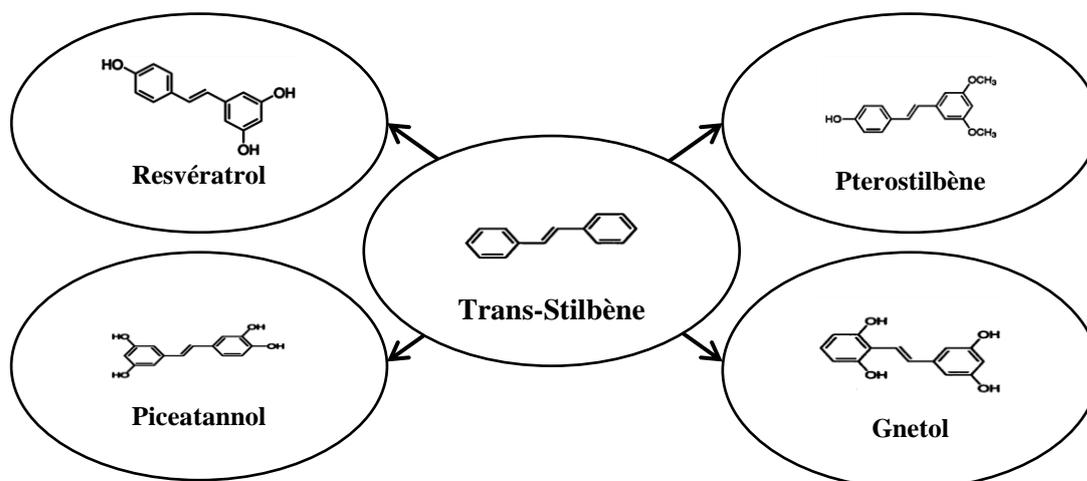


**Figure 7** : Structure de l'acide caftarique (Anonyme 6).

### 3.2.6 Stilbènes

Les stilbènes sont une classe de composés phénoliques naturels qui sont produits par de nombreuses plantes, y compris les raisins. Ils ont une structure chimique commune composée de deux groupes phényle reliés par une liaison éthylène.

Les stilbènes présents dans les raisins comprennent le resvératrol, le piceatannol, le pterostilbène et le Gnetol (figure 8) (Watson et Preedy, 2018). Le composé majeur de Stilbènes dans le raisin est le trans- resvératrol (Okuda et Yokotsuka, 1996 ; Sun *et al.*, 2006) avec des teneurs comprises entre 0,25 et 0,40 g/kg (tableau II) (Kiskó *et al.*, 2018).



**Figure 8** : Structure des Stilbènes.

#### 4 Bienfaits des raisins

Les raisins sont une excellente source d'antioxydants, de vitamines et de minéraux qui apportent divers bienfaits pour la santé, Voici quelques bienfaits des raisins approuvés par des études :

- Zhang *et al.* (2017) ont examiné les effets des raisins sur la santé intestinale chez des humains. Les résultats ont montré que la consommation de raisins pouvait améliorer la santé intestinale en augmentant la diversité des bactéries intestinales bénéfiques.
- Des chercheurs ont évalué les effets des extraits de raisin sur la santé des yeux. Les résultats ont montré que les extraits de raisin pouvaient améliorer la santé des yeux en réduisant l'inflammation et en les protégeant contre les dommages causés par les radicaux libres (Wang *et al.*, 2017).
- Les raisins ont également un effet sur la croissance des cellules cancéreuses du côlon. Selon les résultats d'une étude menée par Castillo-Pichardo *et al.* (2010) la consommation de raisins inhibe la croissance des cellules cancéreuses et induit leur apoptose (mort cellulaire programmée).
- Dans une autre étude publiée dans le Journal of Agricultural and Food Chemistry en 2007, des chercheurs ont examiné les effets de la consommation de raisins sur l'absorption du fer chez des rats souffrant d'anémie ferriprive. Les résultats ont montré que la consommation de raisins pouvait augmenter l'absorption du fer et améliorer les taux d'hémoglobine chez les rats (Hua et Huang, 2007).
- Les résultats d'une étude menée par Karapinar *et al.*, (2007) ont démontré que l'application du jus de koruk, obtenu à partir de raisins non mûrs de *Vitis vinifera* réduisait immédiatement les populations initiales de *Salmonella typhimurium* de 1 à 3,5 log cfu/g. Cette constatation met en évidence l'efficacité du jus de koruk en tant qu'agent inhibiteur de la croissance de *Salmonella typhimurium*, suggérant ainsi son potentiel comme agent antimicrobien dans le domaine de la sécurité alimentaire.

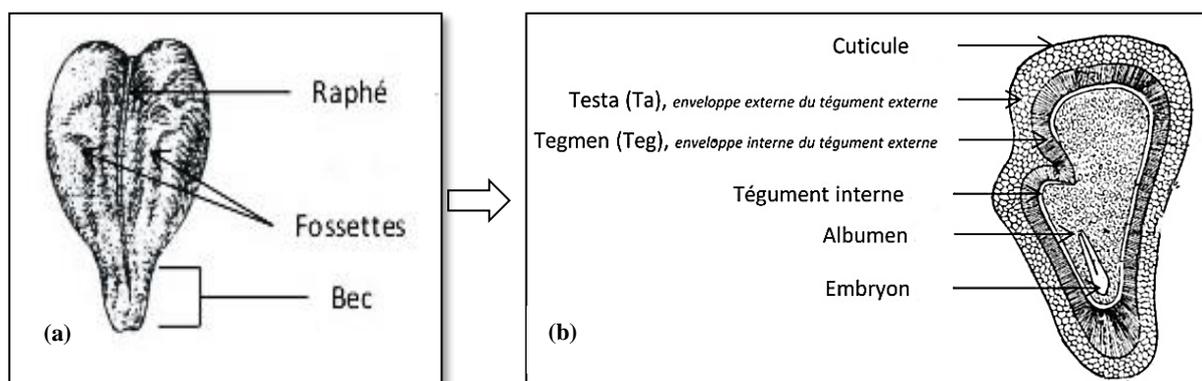
## II Graines de raisin

Les grains de raisin, généralement de forme oblongue et de petite taille, sont caractérisés par une texture dure et une saveur amère. Ces dernières se trouvent à l'intérieur de la pulpe du raisin et sont fréquemment expulsés de la bouche lors de la consommation du fruit (Ewing-Mulligan et McCarthy, 2017).

### 1 Morphologie

Les grains de raisin, également appelés pépins (Figure 9), sont des structures indépendantes ayant en générale une longueur de 4 à 8 mm et une largeur de 2 à 4 mm (Robinson, 1996). Leur forme peut être décrite sous forme d'un "Cœur", et possèdent un "bec" appelé bec micropylaire à la base. Sur la face ventrale des pépins se trouve une ligne médiane longitudinale facilement observable, appelée raphé, qui divise les flancs du pépin en deux fossettes symétriques (Carbonneau *et al.*, 2015 ; Fournioux *et al.*, 2011 ; Pacottet, 2012).

Les pépins sont constitués de trois parties : les téguments, l'albumen et l'embryon (Figure 9). Les téguments forment l'enveloppe externe des pépins dont leur fonction principale est la protection. Ils se composent de deux couches : le tégument externe, qui se compose d'un épiderme cuticule et de deux enveloppes, la première appelée testa et la seconde, plus interne, appelée tegmen (épiderme interne) (Fournioux *et al.*, 2011 ; Pacottet, 2012). Le tégument interne, également appelé membrane protéique, contient l'albumen qui renferme à son tour l'embryon (Pratt, 1971).



**Figure 9** : Structure d'un grain de raisin, (a) : face ventrale (Ristic et Iland, 2005),  
(b) : coupe longitudinale (Pacottet, 2012).

## 2 Composition chimique

### 2.1 Composition biochimique

La composition biochimique des pépins de raisin varie en fonction de l'espèce de raisin et des conditions de croissance. Les pépins de raisin renferment de l'eau, des lipides, des

protéines, des fibres, des acides aminés, des minéraux (calcium, potassium, magnésium et fer) et des vitamines (B, C, E) (tableau III) (Gunstone *et al.*, 1986).

**Tableau III** : Composition biochimique des pépins de raisin.

Composant	%	Référence	
Eau	5,5 - 7,5	(Vincentini <i>et al.</i> , 2017).	
Protéines	7 - 13		
Lipides	10 - 20		
Glucides	8 - 15		
Fibres alimentaires	35 - 50		
Minéraux	3 - 5		
Acides aminés	8 - 10		
Vitamines	B1	1,1 - 1,3	(Mattila et Kumpulainen, 2002 ; Luo <i>et al.</i> , 2010 ; Movahed et Nezhad, 2016)
	B2	0,6 - 0,8	
	B3	3,1 - 3,3	
	B6	0,4 - 0,6	
	C	1,2 - 1,4	
	E	6,8 - 16,7	

## 2.2 Composition en antioxydants

Les grains de raisin renferment des composés doués des propriétés antioxydantes tel que les composés phénoliques (flavonoïdes, anthocyanes et tanins...). D'autres composés tels que les stérols, tocophérols et caroténoïdes, sont également présents (Gunstone *et al.*, 1986).

Les teneurs des composés phénoliques dans les grains de raisin frais varient selon la variété de raisin, la région de culture, les conditions climatiques et les méthodes d'extraction (Tableau IV).

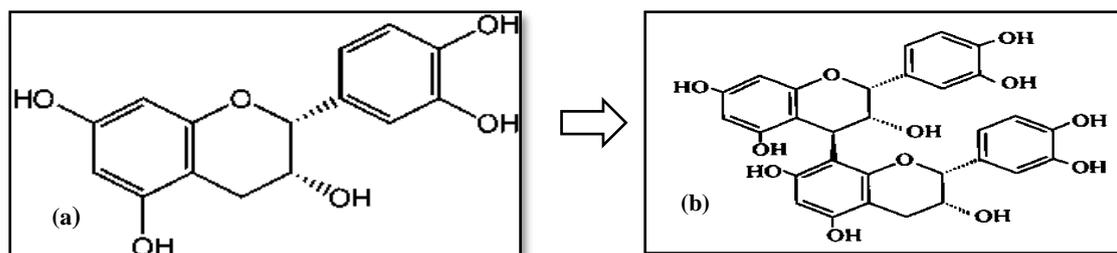
**Tableau IV** : Teneurs des compositions phénoliques des grains de raisin.

Composition	Teneurs (g/kg)	Référence
Tanins condensés	3,36 et 4,44	(Brossaudet <i>et al.</i> , 1999)
	90,10 à 92,20	(Lorrain <i>et al.</i> , 2011)
Flavanols	46,4	(Sarni-Manchado <i>et al.</i> , 2010)
	1,04 à 3,17	(García-Marino <i>et al.</i> , 2015)
Acides phénoliques	15,60 à 32,40	(Buschini <i>et al.</i> , 2017)
	2,21 à 6,55	(García-Marino <i>et al.</i> , 2015)
Stilbénes	0,05 à 0,15	(Cécillonet <i>et al.</i> , 2008)
	0,14 à 0,43	(Fracassettiet <i>et al.</i> , 2012)

### 2.2.1 Flavanols

Les flavanols présentent une structure de base de flavan avec deux cycles benzéniques reliés par une chaîne ouverte. Ils sont monomériques et peuvent accroître leur taille en se combinant pour former des oligomères et des polymères plus gros tels que les

proanthocyanidines appelées également procyanidines (figure 10). (Chakraborty et Thilakarathna,2018).



**Figure 10** : Structure des flavanols,

(a) : structure de la catéchine (anonyme7), (b) : structure des procyanidines type B (anonyme 8).

Les flavanols sont présents dans les pépins avec une teneur de  $46,4 \pm 5,8$  g/kg (en poids sec) (Tableau IV). Ils sont principalement constitués de catéchine, d'épicatéchine de procyanidine B1, B2, B3, B4 et C1, ainsi que de petites quantités de gallocatéchine et d'afzéline (Tableau V) (Rizzini *et al.*,2012).

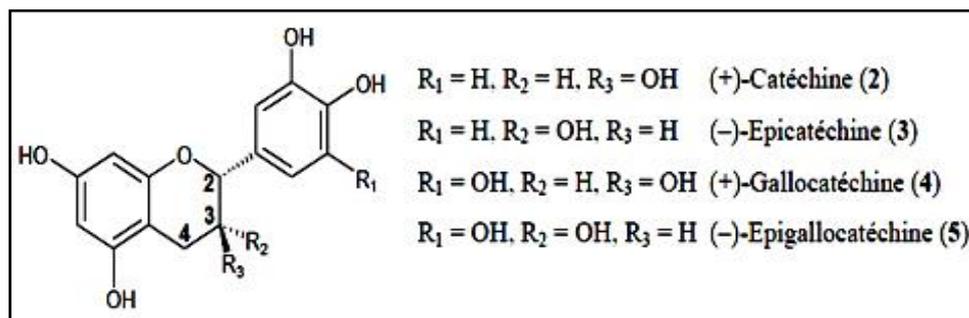
**Tableau V** : Teneurs en flavanols dans les pépins de raisin.

Composition		Teneurs (g/kg)	Référence
Catéchine		2,3 - 3,0	(Sarni-Manchado <i>et al.</i> ,2010)
Épicatéchine		4,3 - 8,6	
Procyanidines	B1	0,5 - 2,2	
	B2	0,8 - 2,4	
	B3	0,3 - 2,1	
	B4	1,4	
	C1	0,6	
Gallocatéchine		0,2 - 1,2	(Gu <i>et al.</i> , 2003).
Afzéline			

### 2.2.2 Tanins condensés ou proanthocyanidines

Les tanins contenus dans le pépin sont exclusivement formés de procyanidines ; (+) - catéchine, (-) -épicatéchine et (-) –épicatéchinegalloylée (figure 11 ; Tableau VI), ils se trouvent dans les enveloppes externes, sous les cellules épidermiques (Amrani *et al.*, 1994 ; Thorngate et Singleton, 1994).

Ils sont présents en grande quantité avec une teneur comprise entre  $90,1 \pm 4$  et  $92,2 \pm 4,5$  g/kg (Tableau IV) et sont responsables du gout astringent du pépin (Bagchi *et al.*, 1997).



**Figure 11** : Structures chimiques des principaux monomères des tannins condensés (Collin et Crouzet, 2011).

**Tableau VI** : Teneurs en tanins condensés dans les pépins de raisin (Fuleki *et al.*, 2011).

Composition	Teneurs (g/kg)
(+) - catéchine	4,73 à 68,73
(-) -épicatéchine	13,93 à 99,54
(-) -épicatéchinegalloylée	0,19 à 10,77

### 2.2.3 Acide phénolique

Les pépins de raisin sont connus pour être une source riche en acides phénoliques (15,6 à 32,4 g/Kg) (Tableau IV), doués de propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires. Les acides phénoliques spécifiques présents dans les pépins de raisin sont : l'acide gallique, l'acide syringique, l'acide vanillique l'acide ellagique (acide benzoïque), l'acide caféique, et l'acide *p*-coumarique (acide hydroxycinnamiques) (Tableau VII) (Karakaya, 2013).

**Tableau VII** : Teneurs en acides phénoliques dans les pépins de raisin (Liu *et al.*, 2017).

Composition	Teneurs (mg/kg)
Acide gallique	0,7 à 11,8
Acide ellagique	11,4 à 288,2
Acide caféique	281,4 à 1203,0
Acide vanillique	78,2 à 582,9
Acide syringique	91,7 à 1142,2
Acide <i>p</i> -coumarique	42,9 à 497,9

### 2.2.4 Stilbènes

Les pépins de raisin contiennent une quantité de stilbéne allant de 0,14 jusqu'à 0,43 g/Kg (Tableau IV). Le resvératrol, le piceatannol et le pterostilbène sont les principaux stilbènes présents dans les pépins de raisin, bien que d'autres composés tels que le  $\delta$ -viniférine et le

pallidol (Tableau VIII) puissent également être présents en quantités significatives (Kennedy et Saucier, 2012).

**Tableau VIII** : Teneurs des stilbènes des pépins de raisin (Carrier *et al.*, 2012).

Composition	Teneurs (mg/kg)
Resvératrol	0,3 à 8,8
Piceatannol	0,1 à 1,9
Pterostilbène	0,01 à 0,6
Viniférine	0,5 à 7,5
Pallidol	0,01 à 0,3

### 3 Bienfaits des grains de raisin

Les pépins de raisin sont connus pour leur teneur élevée en antioxydants, en particulier en proanthocyanidines oligomériques (OPC), qui ont des effets bénéfiques sur la Santé :

- Des chercheurs ont relevé qu'une prise quotidienne de 600 mg d'extrait phénolique des grains de raisin pendant 4 semaines améliore de manière significative les marqueurs de la glycémie chez les sujets diabétiques de type 2 obèses. Cela suggère que la supplémentation en GSE peut être bénéfique pour la gestion de la glycémie chez les personnes atteintes de diabète de type 2 et en surpoids (Kar *et al.*, 2009).
- Selon Nvanatara *et al.* (2012) les extraits de pépins de raisin pourraient réduire l'inflammation de la prostate chez les rats atteints de cancer de la prostate.
- En 2010, des chercheurs ont découvert à travers des analyses *in vitro* que les extraits de pépins de raisin pouvaient inhiber la croissance de certaines cellules cancéreuses du côlon et du sein (Kaur *et al.*, 2010).
- Les extraits de pépins de raisin issus de raisins de la variété *Vitis vinifera L.*, qu'ils présentent des niveaux élevés ou faibles de flavanols, ont apporté la preuve d'une action anti-ulcéreuse chez les rats selon l'étude de Saito *et al.* (1998).
- Selon Bomser *et al.* (2000) l'extrait de pépins de raisin, riche en proanthocyanidines oligomériques et polymériques, possédait une activité anti-tumorale dans l'épiderme de la peau des souris. Ces résultats suggèrent que les proanthocyanidines présentes dans les pépins de raisin pourraient avoir un potentiel thérapeutique dans la prévention ou le traitement du cancer de la peau.
- Une étude a été menée sur 36 hommes et femmes présentant un risque vasculaire supérieur à la moyenne a examiné les effets de l'extrait phénolique des grains de raisin

sur la fonction vasculaire et les dommages oxydatives. Les résultats ont montré que la prise quotidienne de 2g de l'extrait contenant 1g de polyphénols seuls, améliorerait de manière significative la dilatation dépendante du flux mesurée par échographie de 1,1% par rapport au groupe témoin. Ces constatations indiquent que l'absorption adéquate des polyphénols l'extrait des grains de raisin influence sur la production d'oxyde nitrique endothélial, favorisant ainsi la fonction vasculaire (Clifton, 2004).

- Balu *et al.* (2005) ont découvert qu'un complément alimentaire à base d'extraits de pépins de raisin (100 mg/kg de poids corporel) pendant 30 jours inhibait l'accumulation de lésions oxydatives de l'ADN liées à l'âge dans les tissus neuronaux.
- Une étude vivo a montré que les procyanidines de pépins de raisin ont un potentiel de réduire l'oxydation des acides gras polyinsaturés dans les microsomes du foie de souris. L'ajout de l'extrait phénolique des pépins de raisin à une concentration de 2 mg/l a démontré une inhibition significative de l'oxydation des acides arachidonique et docosahexaénoïque, en particulier lorsqu'elle était induite par une irradiation UV-C. ce qui révèle l'effet bénéfiques des extraits de pépins de raisin sur le foie (Bouhamidi *et al.*, 1998).
- L'étude menée par Sano *et al.* (2013), qui a inclus 285 participants, a démontré qu'une prise d'extrait de pépins de raisin à une dose de 400 mg pendant 2 semaines permettait de réduire de 70 % le gonflement des jambes souvent observé lors d'une position assise prolongée.
- Tebib *et al.* (1994) ont rapporté que les tanins obtenus à partir de pépins de raisin présentaient des propriétés anti-hypercholestérolémiques en réduisant le transport du cholestérol, en augmentant l'excrétion des acides biliaires et en réduisant l'absorption intestinale du cholestérol chez les rats.



# Chapitre II

## **1 Historique**

La margarine a été inventée en 1869 par le chimiste français Hippolyte Mège-Mouriès pour fournir une alternative moins chère que le beurre. Il a utilisé des graisses animales (notamment des graisses de bœuf) pour fabriquer un produit similaire en apparence et en goût au beurre (Lachaussée, 2011).

Au fil du temps, la composition de la margarine a évolué pour inclure des matières grasses végétales ainsi que des additifs et des vitamines. Cela a conduit à une variété de margarines disponibles dans les supermarchés d'aujourd'hui.

## **2 Définition**

La margarine est une pâte grasse d'aspect crémeux, obtenue par émulsion d'huiles végétales raffinées, en général hydrogénées, et d'eau, stabilisée par l'addition d'émulsifiants (Montagné et Turgeon, 2001).

La margarine peut être utilisée de la même manière que le beurre en cuisine, que ce soit pour la cuisine salée ou sucrée. Elle peut être utilisée pour la cuisson ou pour la préparation de crèmes, pâte à gâteaux, sauces, etc. tout en apportant un goût légèrement différent du beurre (Maincent-Morel, 2015).

## **3 Huiles utilisées pour la fabrication de la margarine**

Les margarines peuvent être fabriquées à partir d'une seule huile (huile de tournesol) ou à partir d'un mélange d'huile (tournesol, soja coprah, palme, etc) (Tableau IX) et quelque fois de matière grasse animales (saindoux, graisse de poisson) (Boggio, 2012).

## **4 Composition globale**

En général, toutes les margarines ont une composition globale identique (Figure 12).

- ✓ Phase grasse : 80 à 82 % de lipides ;
- ✓ Phase aqueuse : 16 à 18 % d'eau et/ou lait ;
- ✓ Additifs : 2 % (obligatoires ou facultatifs).

**Tableau IX** : Caractéristiques des huiles végétales utilisées pour la formulation de la margarine.

L'huile	Caractéristiques	Référence
<p><b>Soja</b> (<i>Glycine max</i>)</p>	<p>Relativement stable à la chaleur et a un point de fumée élevé, ce qui la rend adaptée pour la friture à haute température. Elle a une teneur élevée en acides gras polyinsaturés, en particulier en acide linoléique</p>	<p>(Proctor, 2017)</p>
<p><b>Colza</b> (<i>Brassica napus L</i>)</p>	<p>Riche en acide gras monoinsaturé acide oléique (environ 62%) et en acides gras polyinsaturés acides linoléique et alpha-linoléique (environ 31%). Son point de fumée est d'environ 220°C ce qui en fait une huile plutôt stable à la cuisson.</p>	<p>(Crépineau et Sébédio, 2015).</p>
<p><b>Tournesol</b> (<i>Helianthus annuus L</i>)</p>	<p>Riche en acides gras polyinsaturés, en particulier en acide linoléique (environ 65-75%). Elle contient également de l'acide oléique et de l'acide palmitique, qui représentent chacun environ 10-20% de la composition en acides gras. Elle a une couleur jaune pâle, avec une légère nuance verte parfois visible, et une texture légèrement épaisse.</p>	<p>(Gunstone, <i>et al.</i>, 2007 ; Colonna-Ceccaldi et Fournier, 2011)</p>
<p><b>Palme</b> (<i>Elaeis guineensis</i>)</p>	<p>Riche en acides gras saturés, en particulier en acide palmitique (environ 45-50%). Elle contient également de l'acide oléique (C18 :1) et de l'acide linoléique (C18 :2). Elle contient également des caroténoïdes, des vitamines (A, D et E) et des tocophérols.</p>	<p>(Colonna-Ceccaldi et Fournier, 2011 ; Basiron, 2015)</p>
<p><b>Palmiste</b> (<i>Elaeis guineensis</i>)</p>	<p>Obtenue à partir des noix du palmier à huile. Elle a une couleur blanche, une texture solide et un point de fusion bas. Elle est riche en acides gras saturés, en particulier en acide laurique (C12 :0) et en acide myristique (C14 :0), qui représentent environ 80% de la composition en acides gras de l'huile de palmiste.</p>	<p>(Basiron, 2007 ; Colonna-Ceccaldi et Fournier, 2011)</p>
<p><b>Coprah</b> (<i>Cocos nucifera</i>)</p>	<p>Riche en acides gras saturés, en particulier en acide laurique (environ 50%). Elle contient également de l'acide myristique (C14 :0), de l'acide palmitique (C16 :0) et de l'acide stéarique (C18 :0). Elle peut être utilisée pour la friture, mais sa teneur élevée en acides gras saturés la rend moins stable à haute température que l'huile de palme ou l'huile de palmiste.</p>	<p>(Colonna- Ceccaldi et Fournier, 2011 ; Liu et Jiang, 2017)</p>

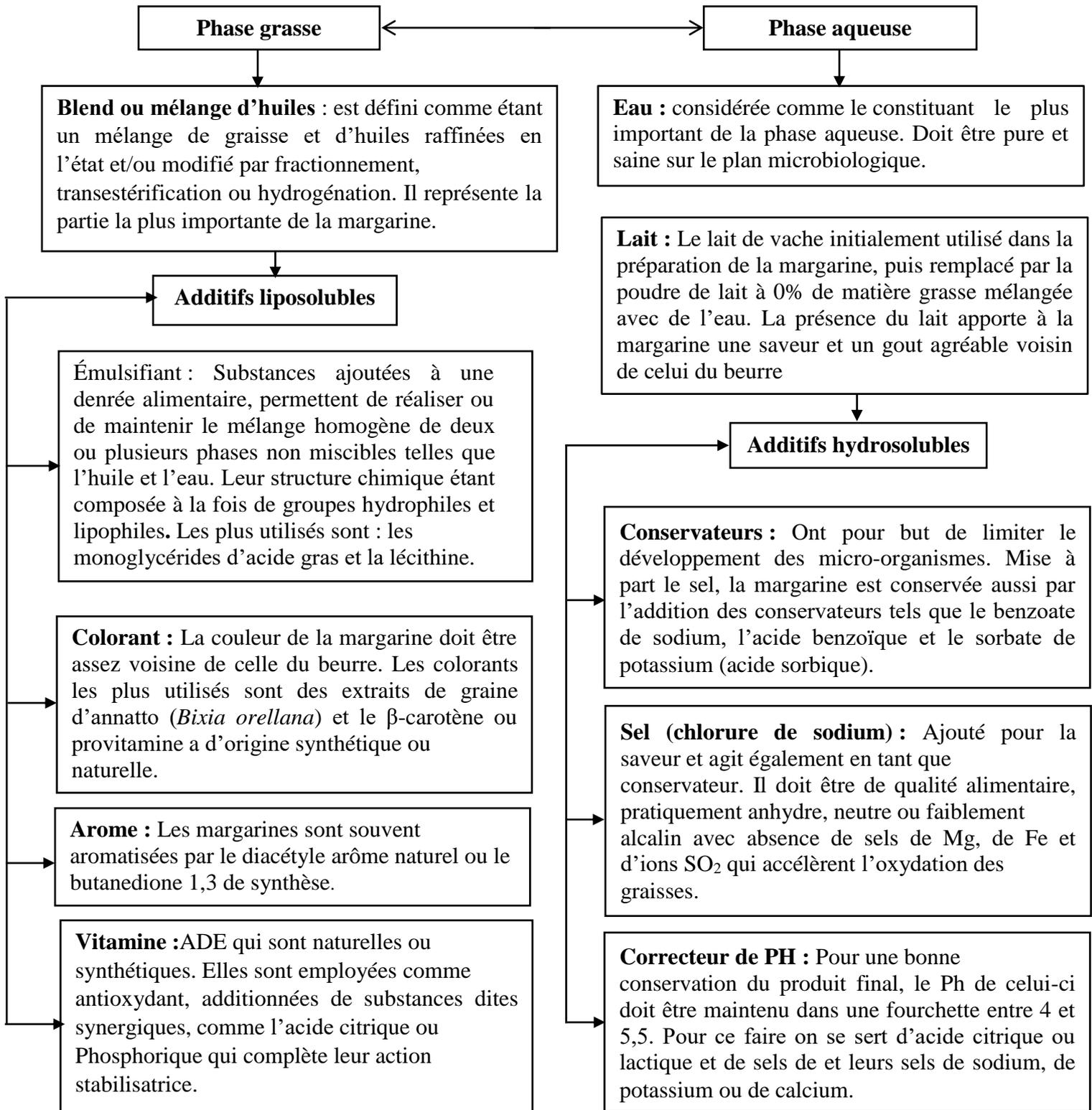
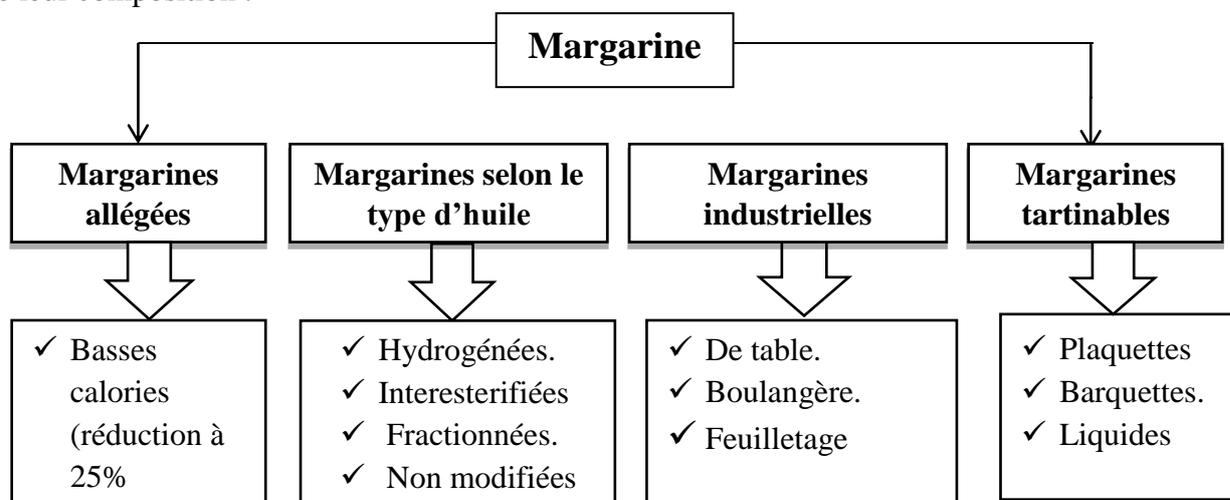


Figure 12 : Schéma représentatif de la composition de la margarine (phase grasse et phase aqueuse).

## 5 Types de margarine

Il existe plusieurs types de margarine en fonction de leur teneur en matières grasses et de leur composition :



**Figure 13** : Classification des margarines disponibles sur le marché mondial (O'Brien, 2004).

## 6 Propriétés de la margarine

### 6.1 Propriétés physiques

La margarine est caractérisée selon sa texture buccale et tactile, ces deux caractères sont conditionnés par les paramètres suivants :

- ✓ Point de fusion qui doit être de l'ordre de 34-37°C, puisque la margarine doit fondre dans la bouche.
- ✓ État plastique, fait que la margarine n'est ni solide, ni liquide.
- ✓ État d'émulsion très fine eau dans l'huile (Roger, 1974).

### 6.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de la margarine varient selon le type de margarine, le pays et l'emploi (margarine tartinable, de cuisson, de gâteau...).

- ✓ La composition en acides gras de la phase grasse et en particulier la teneur en acides gras essentiels. Les margarines contiennent de quantités variables d'acides gras saturés de 40 à 60%, d'acides gras monoinsaturés de 20 à 40% et d'acides gras polyinsaturés de 10 à 20% (Belitz *et al.*, 2009).
- ✓ La margarine peut contenir différents composés non glycéridiques dans sa phase grasse, tels que des phytostérols en quantité allant de 1.70 à 2.90 g/100 g de matière grasse, des tocophérols de 0.12 à 0.28 mg/100 g et des caroténoïdes de 2,2 à 4,8 g/100 g. (Leth *et al.*, 2003)

- ✓ Les indices de fraîcheur : l'acidité, l'indice de peroxyde, la teneur en dérivé carbonyle (Roger, 1974).

### **6.3 Propriétés nutritionnelles**

La margarine est une préparation alimentaire intéressante sur le plan nutritionnel ; elle apporte des éléments biologiquement importants pour la santé :

- ✓ Energie métabolisable (7500 Cal/Kg) ;
- ✓ Acides gras essentiels (linoléique).
- ✓ Vitamines et provitamines liposolubles (vitamine A, E, D et carotène) (TRIMOLIERE *et al.*, 1984).

### **6.4 Propriétés organoleptiques**

La dégustation de la margarine est liée, d'une part à la flaveur propre des constituants lipophiles (matières grasses), hydrophile (lait, amidon, sel) et aux agents aromatisants (Roger, 1974). Les caractères sensoriels de la margarine sont :

- ✓ Goût : Le goût de la margarine varie selon la marque et la variété, mais en général, il est légèrement salé ou d'une saveur plus neutre (Davidson, 2014).
- ✓ Couleur : La margarine est souvent de couleur jaune pâle, mais certaines variétés peuvent être blanches ou avoir une couleur plus foncée. La couleur est souvent due à l'ajout de colorants alimentaires pour imiter la couleur du beurre (Caballero *et al.*, 2016).
- ✓ Texture : La texture de la margarine peut varier de crémeuse à solide, en fonction de la température à laquelle elle est stockée et de la quantité de gras qu'elle contient (Belitz *et al.*, 2009).
- ✓ Odeur : La margarine a généralement une odeur caractéristique, mais peut également contenir des arômes pouvant donner une odeur plus proche du beurre (Davidson, 2014).

## **7 Technologie de la margarine**

La production de margarine comprend plusieurs étapes, notamment : le raffinage des huiles, l'émulsification avec de l'eau et des émulsifiants, la cristallisation et le malaxage pour obtenir la consistance souhaitée (Figure15).

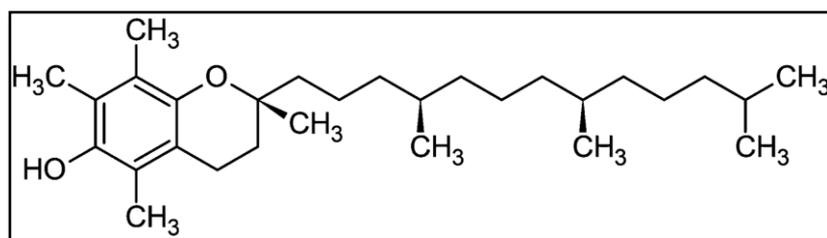
### **7.1 Raffinage**

L'objectif principal du raffinage d'une huile est de réduire son contenu en phospholipides, métaux, acides gras libres, savons, pigments...etc., qui ont un effet néfaste sur sa qualité on terme de stabilité oxydative. Il convient par ailleurs de conserver un maximum de constituants reconnus comme bénéfiques exemple les stérols (Roger, 1974).

## 7.2 Préparation de la phase grasse

La matière grasse est l'une des constituants de base dans la phase lipidique, qui peut être d'origine végétale et/ ou animale. Ces graisses sont traitées d'une manière à atteindre les caractéristiques voulues dans le produit fini (Guillén *et al.*, 2016). Afin de préparer cette phase, une quantité suffisante d'huile est pompée dans un réservoir de mélange, en ajoutant une quantité précise de constituants solubles : la lécithine, les colorants et les vitamines (vitamine E) (Carr et Vaisey-Genser, 2003).

La vitamine E est un antioxydant liposoluble souvent ajoutée à la margarine pour agir comme antioxydant et améliorer sa stabilité à l'oxydation en limitant la propagation des radicaux libres et en ralentissant la réaction de peroxydation des lipides (Hui *et al.*, 2006). Elle est généralement ajoutée sous forme de tocophérols, qui sont des antioxydants naturels présents dans certains aliments, comme l'huile de palme, les noix et dans certains fruits comme les raisins. Ils sont souvent ajoutés à la margarine en combinaison avec d'autres antioxydants, tels que le BHA (butylhydroxyanisole) et le BHT (butylhydroxytoluène), pour une protection optimale contre l'oxydation (Gunstone, 1997).



**Figure 14 :** Structure de la vitamine E (alpha-tocophérol) (anonyme 9).

## 7.3 Préparation de la phase aqueuse

Elle consiste à pomper l'eau osmosée vers le bac mélangeur (triblender), ensuite ajouter manuellement par un entonnoir les ingrédients hydrosolubles, préalablement pesés et, qui seront solubilisés par agitation mécanique à température ambiante. Le contenu du bac de dissolution est pompé vers les bacs tampons (Boskou, 1996).

## 7.4 Préparation de l'émulsion

La pompe centrifuge traite le mélange de façon à répartir la phase aqueuse dans la phase grasse jusqu'à obtention d'une émulsion eau/huile stable (homogène) (Kone, 2001 ; Aboiron et Hameury, 2004).

## 7.5 Pasteurisation

La pasteurisation s'effectue à une température comprise entre 82-85 °C, pendant 3 à 4

Secondes, elle permet la destruction des germes pour assurer la sécurité du produit (Dia *et al.*, 2001).

### **7.6 Refroidissement et cristallisation**

Le refroidissement s'effectue par un système qui provoque un échange thermique considérable. La cristallisation est un phénomène qui permet d'avoir une structure et une bonne stabilité du produit, elle se fait à une température de 15 à 20°C (Aboiron et Hameury, 2004).

### **7.7 Malaxage**

Après le refroidissement, la margarine est malaxée à une température de 5 à 25 C° pour briser les cristaux de matière grasse en petits éléments et pour répartir uniformément les cristaux de manière à créer une texture lisse et homogène. Cette étape est accomplie par utilisation de machines à malaxer spécialement conçues qui combinent pressage et agitation (Gunstone *et al.*, 2011).

### **7.8 Conditionnement et stockage**

Une fois refroidie et cristallisée, la margarine est pompée, grâce à des pompes hautes pression, puis conditionnée. Il existe deux types de conditionnement pour la margarine : en barquettes de polychlorure de Vinyle (PVC) ou en papier aluminium (Cossut *et al.*, 2002). Après le conditionnement, la margarine est transférée dans une chambre froide à une température entre 5 °C à 10 °C (Karleskind et Wolff, 1992).

## **8 Oxydation de la margarine (Alteration chimique de la margarine)**

Le développement du goût rance lors d'un stockage à température ambiante est un des premiers critères de défectuosité des produits. Il résulte de l'oxydation des lipides qui imprègnent le produit.

La sensibilité à l'oxydation dépend du type d'huile utilisée, de son niveau de dégradation et des conditions de stockage. Elle varie en particulier en fonction du degré d'insaturation des acides gras, de la surface spécifique en contact avec l'oxygène, de l'ambiance de conservation (lumière et de la température), de la présence de pro-oxydants (Graille.J ,2003).

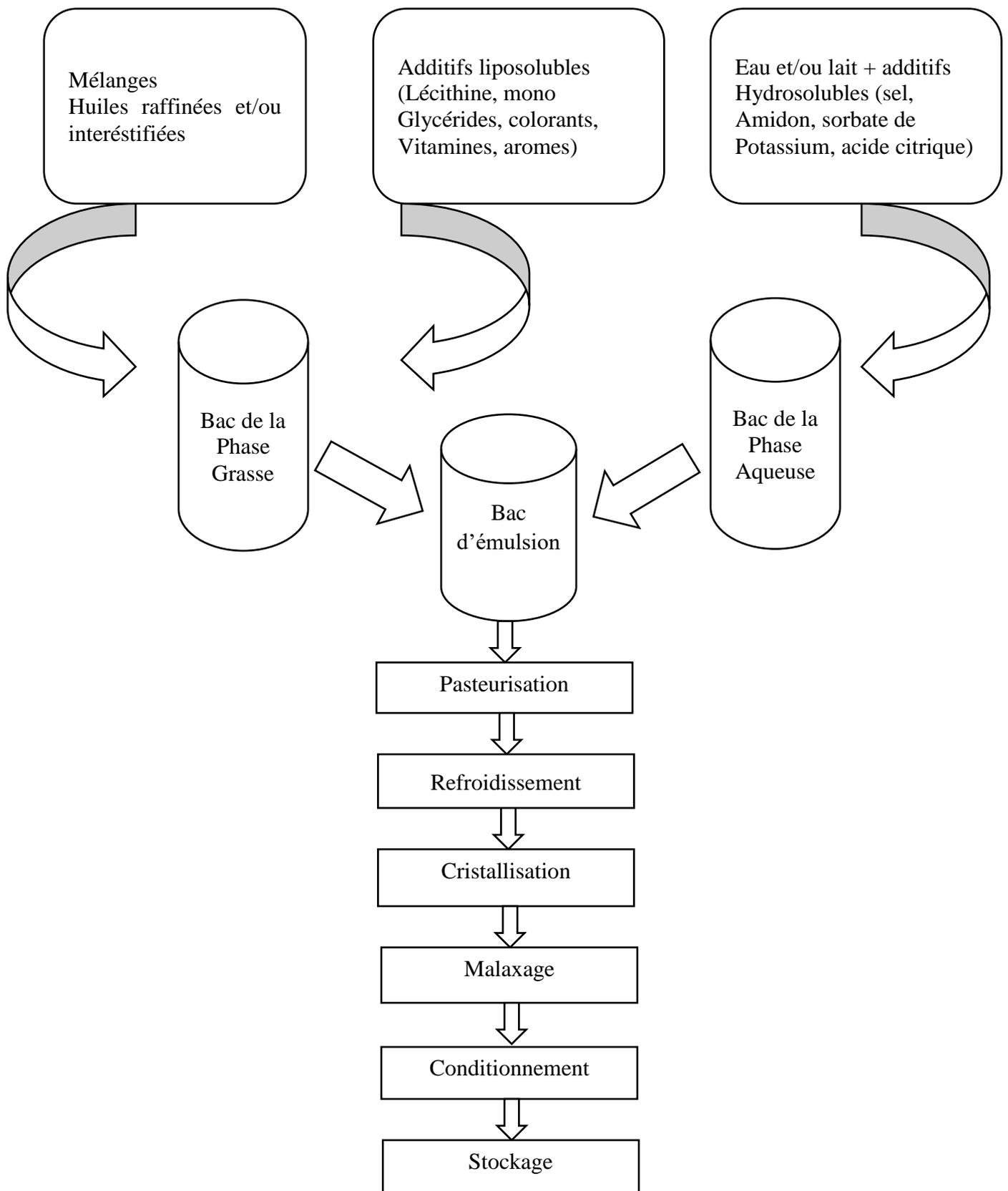


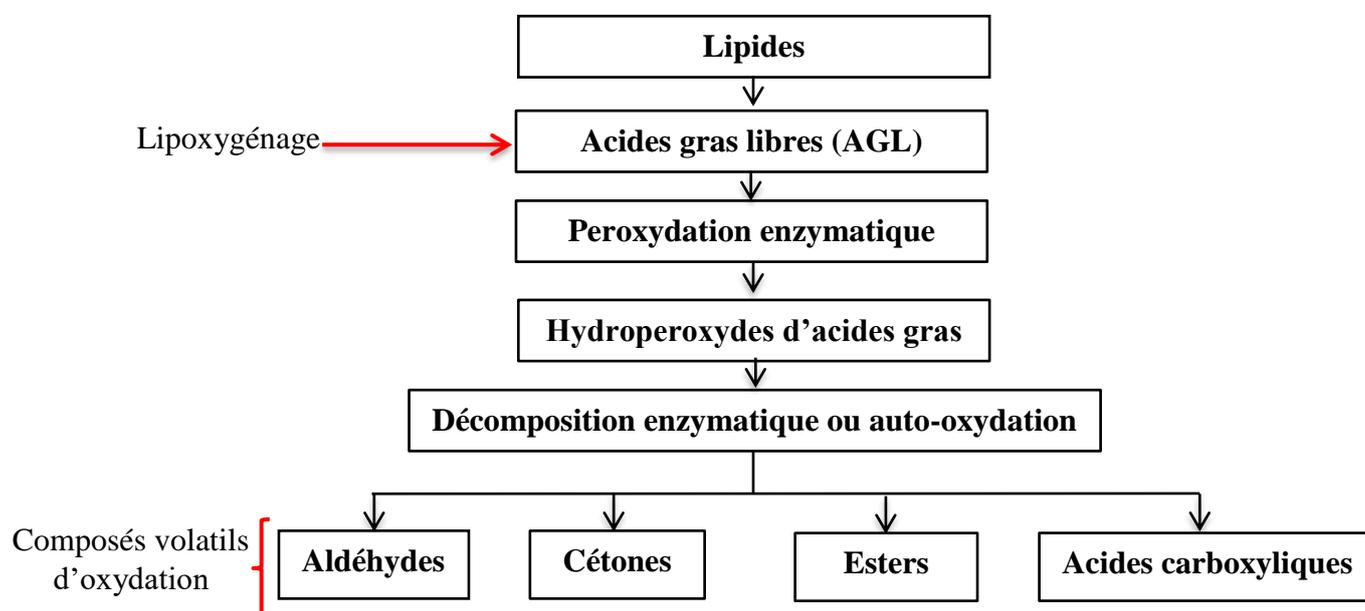
Figure 15 : Schéma général du processus de fabrication de la margarine.

## 8.1 Mécanisme de l'oxydation des lipides

Ces mécanismes sont l'auto-oxydation, la photo-oxydation, l'oxydation enzymatique et l'hydrolyse. Bien que ces mécanismes puissent être critiques dans des circonstances particulières, leur compréhension aide à mettre au point des stratégies pour les limiter. Ces stratégies sont vitales pendant la formulation (utilisation d'antioxydants), conditionnement sous couverture d'azote et stockage (utilisation d'emballages opaques) (Graille, 2003).

### 8.1.1 Oxydation enzymatique

L'oxydation enzymatique des lipides est une réaction catalysée par les enzymes, qui conduit à la formation de radicaux libres et d'hydroperoxydes dans les lipides. Elle est principalement due à l'action de la lipoxygénase, une enzyme qui agit sur les acides gras polyinsaturés produisant des hydroperoxydes (figure 16) (Gunstone *et al.*, 2007).



**Figure 16** : Schéma représentatif des mécanismes d'oxydation enzymatique des lipides.

### 8.1.2 Auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides peut être décrite comme un processus complexe, impliquant des réactions en chaîne de radicaux libres qui conduisent à la dégradation des acides gras insaturés et des phospholipides en divers produits d'oxydation, tels que les hydroperoxydes, les aldéhydes, les cétones, les esters et les acides carboxyliques (Pokorny *et al.*, 1992).

L'auto-oxydation passe par différentes réactions :

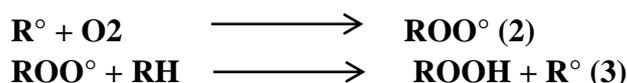
➤ Réaction d'initiation

C'est la phase de déclenchement où se forme un premier radical libre. En présence d'un initiateur ; les acides gras insaturés (RH) perdent un hydrogène à proximité de la double liaison pour former des radicaux libres (R°) (1). Cette réaction peut se produire par une dissociation thermique, par des catalyseurs métalliques ou par des radiations ionisantes avec ou sans intervention de substances photos sensibilisatrices (Frankel, 1998).



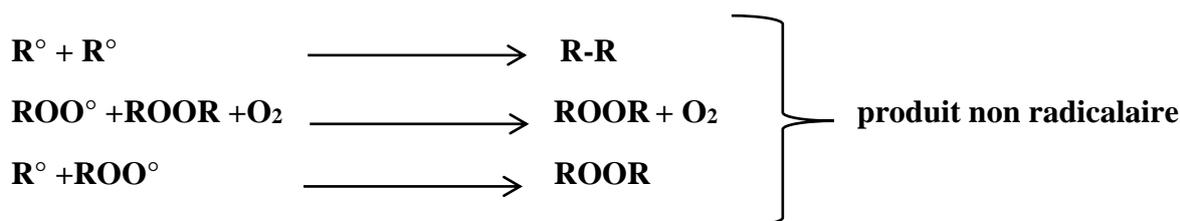
➤ Réaction de propagation

Les radicaux libres alkyles (R°) formés lors de l'initiation, fixent l'oxygène moléculaire(O2) et forment des radicaux libres peroxydes (ROO°) instables (2) qui réagissent avec une nouvelle molécule d'acide gras insaturée et conduisent à la formation d'un néo-radical et unhydroperoxyde (ROOH) (3), selon les réactions suivantes (Fossati-Bellani *et al.*2004 ; Mezita, 2009 ; Poaty, 2009).



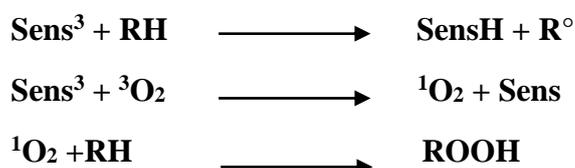
➤ Réaction de terminaison

Les radicaux libres dans le milieu réagissent entres eux et forment des substances non radicalaires (Frankel, 1998).



8.1.3 Photo-oxydation

L'oxydation par l'oxygène singulet est très intense dans les aliments exposés à la lumière visible et ultraviolette. En présence d'un photosensibilisateur, l'énergie irradiante convertit l'oxygène normal à l'état triplet en oxygène à l'état singulet, qui est mille fois plus actif que l'oxygène à l'état triplet (Min, 1998).



## 8.2 Stratégies de limitation de l'oxydation

La connaissance des facteurs promouvant l'oxydation aide le scientifique à développer des stratégies pour empêcher et contrôler cette réaction (Tableau X). En plus des stratégies décrites ci-dessous, la qualité de la matière première et sa manutention, la formulation, les conditions de fabrication et l'entreposage sont des points critiques dans la production d'un aliment à longue conservation (Graille ,2003).

**Tableau X :** Contrôle des facteurs importants promouvant l'oxydation.

<b>Facteur</b>	<b>Contrôle</b>	<b>Référence</b>
<b>Chaleur</b>	Stocker dans un endroit frais, sec et sombre.	(Gertz, 2016).
<b>Lumière</b>		
<b>Oxygène</b>	Stocker dans un récipient hermétique, refermer le couvert de la boîte de margarine après chaque utilisation.	(Gertz, 2016).
<b>Pro-oxydants (traces métalliques)</b>	Éviter de stocker ou d'utiliser la margarine dans des contenants en métal. Utiliser des contenants en plastique, en verre ou en céramique.	(Innawong <i>et al.</i> , 2015).
<b>Activité de l'eau (<math>a_w</math>)</b>	Assurer une $a_w$ optimal, choisir des ingrédients à faible teneur en eau, contrôler le processus de fabrication et de stockage	(Graille ,2003; McWatters <i>et al.</i> , 1988).
<b>Photo-sensibilisateur</b>	Supprimer les agents photo-sensibilisateurs et/ou éviter l'exposition à la lumière, utilisation d'emballages protecteurs	(Savary et Pamentier, 2014 ; Graille ,2003).
<b>Déficit en antioxydants</b>	Addition d'antioxydants Vitamine E	(Graille ,2003).

## 9 Autres facteurs et types d'altération de la margarine

Les margarines risquent d'être altérées par différents facteurs, d'ordre physique, biochimique et bactériologique (Tableau XI).

**Tableau XI** : Types d'altération de la margarine (Amrouche, 2016).

<b>Types d'altération</b>	<b>Origines</b>	<b>Résultats</b>
<b>Altérations physiques</b>	Fluctuations de température, la pression, l'agitation mécanique.	Changements dans la texture, Séparation des phases, détérioration de la qualité organoleptique.
<b>Altérations biochimiques</b>	Par les enzymes endogène ou exogène (Enzymes naturellement présentes dans les matières premières tels que la lipase, contamination bactérienne).	Diminution de la valeur nutritionnelle, réduction de la durée de conservation, brunissement enzymatique, lyses, destruction des vitamines, de certains nutriments.
<b>Altérations microbiologiques</b>	Contamination microorganismes pathogènes, conditions de stockage inappropriées.	Production de toxines et enzymes (putréfaction, toxicité), détérioration de la sécurité alimentaire.

# Parties Expérimentales



**Matériel  
et Méthodes**

La présente étude a été réalisée au niveau du complexe CEVITAL. Elle vise à élaborer une margarine additionnée d'extrait phénolique des pépins de raisin comme antioxydant naturel ainsi que l'évaluation des effets de cet ajout sur la stabilité oxydative de la margarine par le test de ransimat. Des analyses physico-chimiques (pH, teneur en eau, teneur en sel, indice d'acide, indice de peroxyde...) et microbiologiques ont éventuellement été réalisés sur la margarine élaborée.

### 1 Matériel végétal

Des raisins de la variété « Red globe » ont été achetés au niveau du marché de la région de Bejaia. Les baies de raisin ont été lavées et coupées en deux afin de récupérer les pépins. Ces derniers ont été séchés à l'obscurité et à l'air ambiant, broyés à l'aide d'un moulin à café puis tamisés afin d'obtenir une poudre fine.

### 2 Extraction des composés phénoliques

Les composés phénoliques présents dans les pépins de raisin ont été extraits par macération par épuisement à température ambiante.

Pour extraire les composés phénoliques de la poudre de pépins de raisin, le protocole de Chougui *et al.* (2015) a été utilisé. Une quantité de 10 g de poudre a été laissée macérer sous agitation dans 100 ml éthanol/eau (70% /30%) pendant 2 heures à température ambiante, puis filtrer et le résidu a fait l'objet d'une deuxième et troisième extraction avec 50 ml du même solvant pendant 1 heure. Les extraits ont été ensuite combinés et centrifugés. Le solvant a été ensuite évaporé dans une étuve ventilée, l'extrait sec obtenue a été lyophilisé et stocké dans un flacon en verre fumé à 4°C avant utilisation.

Le rendement d'extraction est calculé par la formule suivante (Owen *et al.*, 1999).

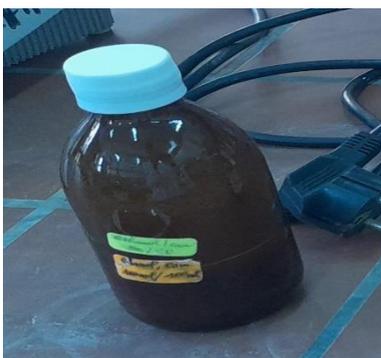
$$\text{Extraction \%} = [(P1 - P2) * E] / 100$$

Avec :

**P0** : poids du bécher vide (g) ;

**P1** : poids du bécher après évaporation (g) ;

**E** : poids de l'échantillon (poudre) (g).



**Figure 17** : Photographie d'un flacon contenant de l'extrait phénolique des grains de raisin.

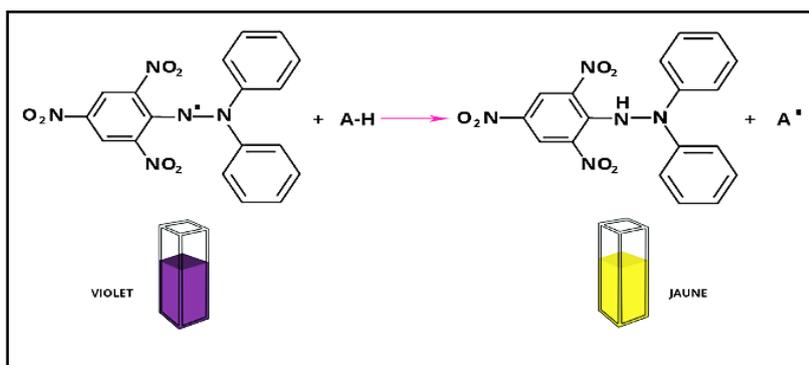
### 3 Dosage des composés phénoliques totaux

La méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu est une technique répandue pour quantifier les composés phénoliques. Elle est basée sur l'oxydation des composés phénoliques par le réactif de Folin-Ciocalteu en présence de carbonate de sodium, qui forme un complexe bleu qui absorbe à 750 nm (Folin et Ciocalteu, 1927). Le réactif de Folin-Ciocalteu est un mélange de réactifs contenant de l'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), de l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ) et du tartrate de sodium ( $C_4H_4Na_2O_6$ ). En présence de composés phénoliques, le réactif est réduit pour former un complexe bleu foncé (Singleton et Rossi, 1965).

La méthode utilisée pour déterminer la teneur en composés phénoliques totaux dans l'extrait de pépin de raisin est celle décrite par Velioglu *et al.* (1998). Une quantité d'extrait a été reconstituée dans l'éthanol est mélangé avec 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. Le mélange a été ensuite incubé à l'obscurité pendant 5 minutes avant l'ajout de 800 ml de carbonate de sodium (7 %). Après agitation, le mélange est réincubé à température ambiante à l'obscurité pendant 60 minutes. Les absorbances ont été mesurées à 760 nm contre un blanc. La teneur en composés phénoliques totaux est déterminée en se basant sur une courbe d'étalonnage d'acide gallique. Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100g de matière séchée (g EAG/100g MS).

### 4 Activité antiradicalaire (test DPPH•)

La molécule de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH•) est un radical libre stable ayant une coloration violette en solution dans le méthanol ou l'éthanol. Elle possède une absorption caractéristique à 517 nm. Cette méthode spectrophotométrique utilise le radical DPPH• de couleur violette comme réactif, qui vire au jaune en présence des capteurs de radicaux libres, et se réduit en DPPH. L'intensité de la couleur jaune obtenue après réaction est proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu réactionnel. Le virage vers cette coloration et l'intensité de la décoloration découlent de la nature, la concentration et la puissance des principes actifs présents (Miguel-Chávez, 2017 ; Douaouri, 2018).



**Figure 18** : Réduction du radical DPPH• (Anonyme10).

L'activité antioxydante au radical DPPH• a été réalisée selon le protocole décrit par Lopes-lutz *et al.* (2008). Un extrait de 60 µl a été ajouté à 2,40 ml de solution DPPH• Après agitation le tube a été placé à l'obscurité à température ambiante pendant une durée de 60 min. L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 517 nm.

L'activité antiradicalaire est estimée selon l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage d'inhibition du DPPH}^\bullet \% = \frac{(\text{Abs C} - \text{Abs E})}{\text{Abs C}} \times 100$$

Avec :

**Abs C** : Absorbance du control ;

**Abs E** : Absorbance de l'échantillon.

### 5 Elaboration de margarine

Cinq margarines de table ont été élaborées au niveau de l'entreprise CEVITAL Spa de Bejaïa. Parmi celles-ci, trois ont été incorporées d'extraits phénoliques de pépin de raisin à différentes concentrations (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm), tandis que pour les deux autres une a été préparée sans aucun ajout, et l'autre additionnée de vitamine E de l'entreprise. Le processus de production de la margarine (figure 19) commence par la pesée des ingrédients de la phase grasse et de la phase aqueuse, qui sont mélangés pour former une émulsion. Cette émulsion est versée dans un récipient inoxydable et mélangée à l'aide d'un malaxeur pendant 10 minutes à 45°C pour assurer une bonne émulsification. À ce stade, l'émulsion n'est pas encore stable et doit être cristallisée dans une sorbetière Tout en assurant une agitation suffisante pendant tout le processus. Lorsque la margarine est homogène, elle est conditionnée dans des barquettes de 250g chacune et stockée au réfrigérateur à une température de 4°C. Les margarines préparées sont les suivantes :

**M<sub>0</sub>**: sans aucun rajout.

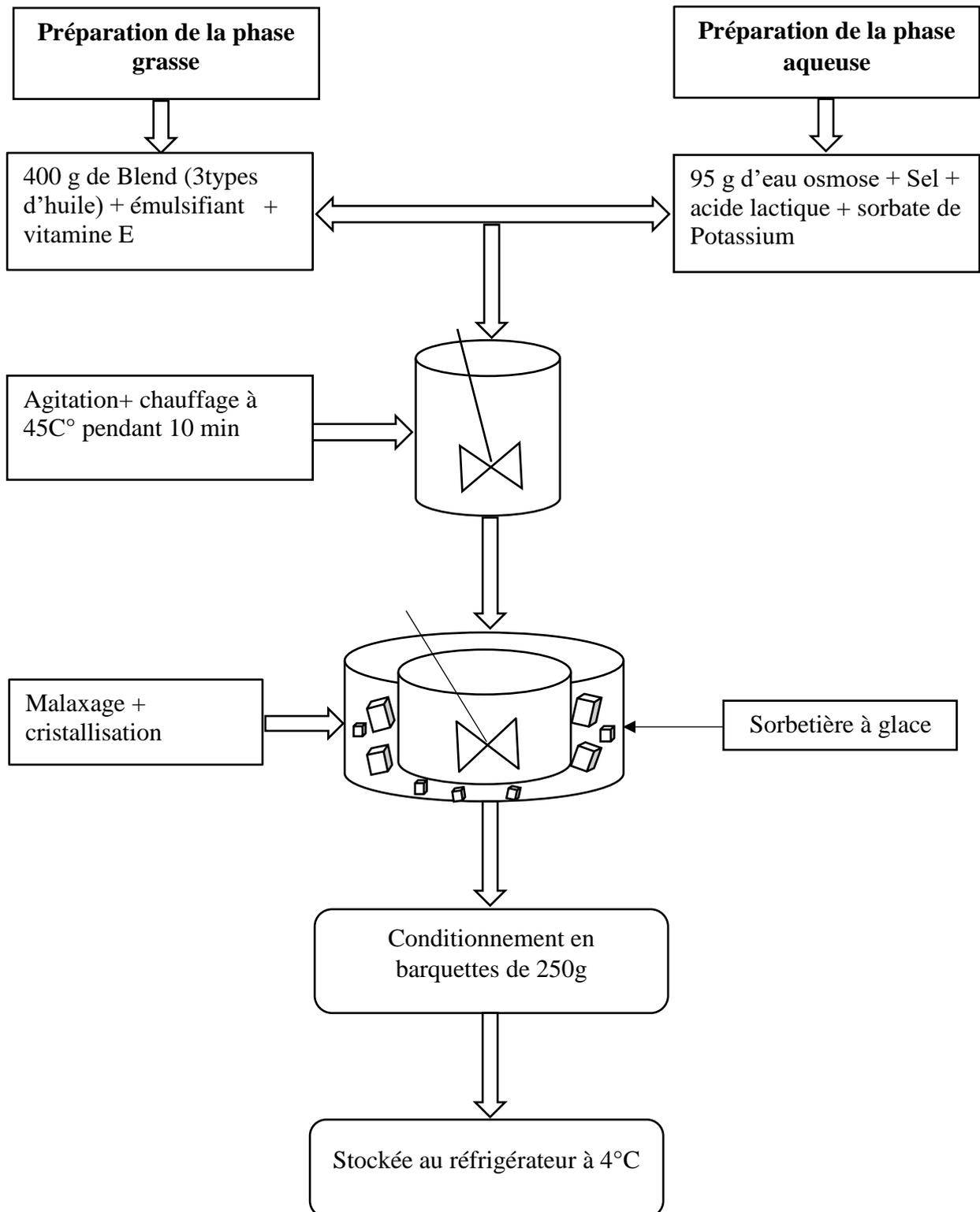
**M<sub>E</sub>**: avec vitamine E à 100ppm.

**M<sub>GR25</sub>** : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 25 ppm.

**M<sub>GR50</sub>** : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 50 ppm.

**M<sub>GR100</sub>** : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 100 ppm.

Les différentes étapes sont récapitulées dans le schéma ci-après :



**Figure 19** : Schéma représentant les étapes de l'élaboration de la margarine à l'échelle laboratoire.

### 5.1 Propriétés physico-chimiques des margarines élaborées

Les margarines produites sont soumises à des analyses physico-chimiques : teneur en eau, pH, indice d'acide, indice de peroxyde, point de fusion, teneur en sel, taux de solide, ainsi qu'à un test Rancimat afin d'évaluer leur capacité à résister à l'oxydation.

#### ✓ Préparation de l'échantillon

Pour les analyses physico-chimiques, la margarine enrichie en extrait phénolique est incubée à 70°C jusqu'à ce que deux phases distinctes se forment. La phase grasse a été filtrée et utilisée pour effectuer les tests de point de fusion, de taux de solide, de test d'acidité et de test d'indice de peroxyde, tandis que la mesure de pH est effectuée sur la phase aqueuse.

#### 5.1.1 Teneur en eau

La teneur en eau de la margarine correspond au pourcentage de l'eau contenue dans ce produit par rapport à son poids total. (Alfonzo *et al.*, 2012).

Le processus de détermination de la teneur en eau de la margarine implique de peser le bécher vide (P0), de prélever 2g de l'échantillon (p1), de chauffer le bécher contenant l'échantillon sur une plaque chauffante tout en agitant pour éviter la formation de gouttelettes, de le refroidir dans un dessiccateur, puis de le peser à nouveau (p2) (ISO 662 deuxième édition 15-09- 1998).

La teneur en eau est déterminée par la formule suivante :

$$H (\%) = \frac{(P0+P1)-P2}{P1} * 100$$

Avec :

**H (%)** : humidité exprimée en pourcentage massique ;

**P0** : poids de bécher vide en gramme (g) ;

**P1** : poids de la prise d'essai en gramme (g) ;

**P2** : poids de bécher contenant l'échantillon après le refroidissement en (g).

#### 5.1.2 pH

Après séparation des deux phases, le pH est mesuré directement sur la phase aqueuse à l'aide d'un pH-mètre (NE. 1. 2.430/1989).

#### 5.1.3 Indice d'acide

L'acidité de la margarine peut être définie comme la quantité d'acides gras libres présents dans sa matrice lipidique (Bello *et al.*,2016).

Pour déterminer l'indice d'acide de la margarine, 10 grammes de matière grasse ont été pesés et ajoutés à un erlenmeyer contenant 75 millilitres d'éthanol et quelques gouttes de phénolphthaléine comme indicateur coloré. Le mélange est homogénéisé sur une plaque

chauffante. Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 0,1N est utilisée pour réaliser une titration jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au rose pâle (Norme de l'entreprise).

La réaction chimique d'hydrolyse des acides gras libres présents dans la margarine est la suivante :



L'indice d'acide a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$A (\%) = \frac{V_{eq} * N * M}{P * 10}$$

Avec :

**A (%)** : Acidité exprimée en pourcentage massique ;

**V<sub>eq</sub>** : Volume d'équivalent de NaOH (ml) ;

**N** : Normalité de la solution NaOH (0.1N) ;

**P** : Prise d'essai gramme (g) ;

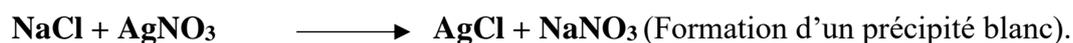
**M** : Masse Molaire d'acide palmitique (256g/mol).

### 5.1.4 Teneur en sel

La teneur en sel de la margarine est définie comme la quantité de sel contenue dans la margarine, exprimée en pourcentage par rapport au poids total de la margarine (Kontogianni et Voutsinas,2008).

Le processus de titrage pour déterminer la teneur en sel dans un échantillon de margarine implique la pesée de 5 g d'échantillon dans un erlenmeyer, suivi de l'ajout de 100 ml d'eau distillée préalablement chauffée. Après agitation et refroidissement la solution a été titrée avec une solution de nitrates d'argent AgNO<sub>3</sub> 0.1N en présence de quelques gouttes de chromate de potassium, utilisé comme un indicateur coloré. Le titrage se poursuit jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au rouge brique (Norme de l'entreprise).

Les réactions qui se produisent lors du titrage de sel avec du nitrate d'argent et en présence de chromate de potassium sont les suivantes :



Le calcul de taux de sel est donné par la formule suivante :

$$Ts (\%) = \frac{V_{eq} * N * M}{P * 10}$$

Avec :

**Ts (%)** : Taux de sel ;

**Veq** : Volume équivalent (ml) de la solution nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) ;

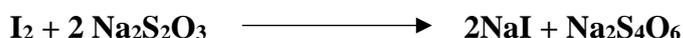
**N** : Normalité de la solution nitrate d'argent (0.1 N) ;

**M** : Masse molaire (58.5 g/mol) du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ;

**P** : Prise d'essai en gramme (g).

### 5.1.5 Indice de peroxyde (IP)

L'indice peroxyde est la quantité d'oxygène présent dans l'échantillon exprimée en milliéquivalent gramme d'oxygène actif par Kg du corps gras (meq g d' $\text{O}_2$  / Kg) dans les conditions opératoires décrites. Le titrage avec de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium selon la réaction suivante (NE.1.2.98 ,1988) :



Pour déterminer l'indice de peroxyde, 5 g de margarine fondue ont été mélangés avec 12 ml de chloroforme, 18 ml d'acide acétique et 1 ml de solution d'iodure de potassium. Après une minute d'incubation à l'abri de la lumière, 75 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'amidon (indicateur coloré) ont été ajoutés. Le mélange est ensuite titré avec une solution de thiosulfate de sodium (0,01 N) jusqu'à l'apparition de la couleur transparente. Un blanc est préparé dans les mêmes conditions (Norme de l'entreprise).

Le calcul de l'indice de peroxyde par la formule suivante :

$$IP = \frac{(V * V0) * N}{m} * 1000$$

Avec :

**IP** : Indice de peroxyde exprimé en meq g/kg ;

**V** : Volume du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) de la chute de burette utilisé pour le titrage ;

**V0** : Volume de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) utilisé pour l'essai à blanc ;

**m** : Masse de la prise d'essai en gramme (g) ;

**N** : Normalité du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) utilisé pour le titrage 0.01N.

### 5.1.6 Teneur en solide SFC (solid Fat Content)

Consiste à déterminer le taux de solide dans la matière grasse à une certaine température, elle est réalisée par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Le taux de solide est exprimé en pourcentage, il nous renseigne sur la caractéristique physique qui influence beaucoup les propriétés rhéologiques et sensorielles des corps gras (ISO 8292 ,1995).

Pour évaluer la teneur en solides de la margarine, nous avons versé de la phase grasse dans deux tubes jusqu'à une hauteur de 3 cm. Ensuite, les tubes ont été placés dans une étuve à

100 °C pendant un moment, puis à 70 °C pendant 2 minutes. Après cette étape, ils ont été immergés dans un bain à 0°C pendant une heure pour les refroidir complètement. Dans le premier tube, le refroidissement a débuté à 5°C, puis progressivement à 15°C, 25°C, et enfin 35°C, chaque palier durant 30 minutes. Pour le deuxième tube, le refroidissement a été initié à 10°C, puis la température a été augmentée à 20°C, 30°C, et enfin 40°C, en maintenant chaque étape pendant 30 minutes. Enfin, chaque tube a été analysé par RMN à différentes températures. (Norme de l'entreprise).

### 5.1.7 Détermination du point de fusion

Le point de fusion de la margarine est la température à laquelle la margarine passe de l'état solide à l'état liquide, en présence de la chaleur (Owusu-Apenten et Wong, 2014).

Pour déterminer le point de fusion de la margarine, environ 1 cm de phase grasse a été versée dans deux tubes capillaires, qui ont été ensuite placés au congélateur. Après 20 minutes, les tubes ont été suspendus dans un bécher rempli d'eau froide, où la sonde d'un thermomètre a été plongée. Le bécher a été chauffé progressivement de sorte à augmenter la température d'environ 0,5 °C par minute, et la température a été notée lorsque la matière grasse commence à monter dans les tubes capillaires (Annexe I) (Norme de l'entreprise).

### 5.1.8 Rancimat (Test de résistance à l'oxydation accélérée)

Le test de Rancimat est une méthode d'analyse utilisée pour mesurer la stabilité oxydative des lipides. L'échantillon a été exposé à un flux constant d'air chaud, Au cours de cette exposition, les produits oxydés générés, en particulier les acides gras libres, ont été mesurés à l'aide d'une électrode de conductivité, ce qui permet de déterminer la stabilité oxydative de l'échantillon. Les résultats donnent un temps d'induction (TIR), exprimé en heures qui correspond à la durée nécessaire pour que la production de produits d'oxydation atteigne un certain seuil (Niki et Yamamoto,2013).

Dans cette analyse, 3g de la margarine préparée est soumise à des conditions d'oxydation accélérées avec une température constante de 98°C, un débit d'air de 10 L/H et l'ajout d'eau distillée jusqu'à 60 ml. Les mélanges ont été placés dans des flacons et insérés dans un appareil connecté à un microordinateur pour contrôler l'analyse et enregistrer automatiquement les résultats. La période d'induction et la stabilité à l'oxydation des échantillons ont été exprimées en heures.

### 5.1.9 Test de Schaal (test d'oxydation simulant les conditions réelles)

Le Test de Schaal, également appelé Test d'oxydation à la température de stockage accélérée, est une méthode couramment utilisée pour évaluer la résistance d'une huile ou d'une

graisse alimentaire à l'oxydation en simulant les conditions réelles de stockage (Shahidi et Zhong, 2010).

Le test pratiqué consiste à exposer la matière grasse à l'oxydation en la plaçant dans une étuve à une température de 25 °C. L'oxydation a été alors détectée en mesurant l'indice de peroxyde sur des échantillons prélevés une fois par 7 jours pendant plusieurs jours jusqu'à atteindre la deuxième oxydation, conformément à la méthode décrite par Wolf en 1968.

### **5.2 Analyses microbiologiques des margarines élaborées**

Les risques de contamination microbienne des margarines proviennent principalement de la phase aqueuse, qui est plus vulnérable aux contaminations microbiennes que les matières grasses. Les microorganismes peuvent se développer dans cette phase, altérant ainsi la qualité de la margarine. Les acides gras libres, les aldéhydes et les cétones produits par ces microorganismes peuvent causer des altérations de l'odeur, du goût et de la texture de la margarine (Motarjemi et Lelieveld, 2013).

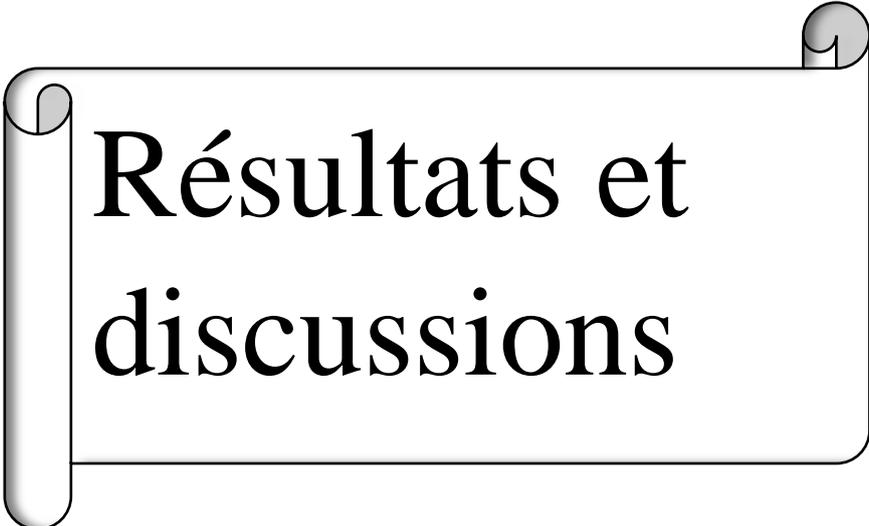
Des analyses microbiologiques ont été effectuées sur les produits finis pour détecter les germes pathogènes et pour évaluer la qualité hygiénique du produit. Cela inclut le dénombrement des micro-organismes tels que les germes aérobies, les levures et les moisissures, les coliformes, le *Staphylococcus aureus* et les *Salmonelles* (Jay *et al.*, 2005).

#### **✓ Préparation de la solution mère et des dilutions**

La préparation de la solution mère pour l'analyse de la margarine implique les étapes suivantes : 40 g de chaque margarine à analyser ont été pesés. Ensuite, 34 ml de la solution Ringer ont été ajoutés à l'erlenmeyer contenant le mélange, qui a été ensuite fermé avec du coton cardé et du papier aluminium. Le mélange a été ensuite placé dans un bain-marie à 45 °C jusqu'à dissolution complète et séparation des deux phases. Les analyses quantitatives et qualitatives ont été effectuées à partir de cette solution mère de la margarine, ainsi que de ses dilutions décimales ( $10^{-1}$  et  $10^{-2}$ ). Ces dilutions ont été préparées selon la méthode classique en utilisant de l'eau physiologique stérile. Les dénombrements ont été résumés dans le tableau suivant :

**Tableau XII :** Germes recherchés dans les margarines élaborées et les conditions d'analyse.

<b>Germe</b>	<b>Prélèvement</b>	<b>Milieu</b>	<b>Ensemencement</b>	<b>Incubation</b>	<b>Résultats attendu</b>	<b>Norme</b>
<b>Germes aérobie</b>	1 ml de solution mère + 1 ml de la dilution 1/10	PCA	En masse	30°C / 72h	Colonies blanches	ISO 4833
<b>Levures et moisissures</b>	1 ml de solution mère + 1 ml de la dilution 1/1	OGA	En masse	30°C / 72h	Colonies rondes et opaques	ISO 21527-2
<b>Coliformes</b>	1 ml de solution mère	VRBL	En double	44°C / 24h à 48h	Colonies rouges-violettes	ISO : 7251
<i>Staphylococcus aureus</i>	1 ml de solution mère	PB	En masse	37°C / 24h à 48h	Colonies noires avec un halo	ISO 6888-1
<i>Salmonelle</i>	2.5 de SM + 225 ml d'eau péptonée	SFB	En masse	37°C / 24h à 48h	Colonies vertes-bleues et centre noir	ISO : 6579



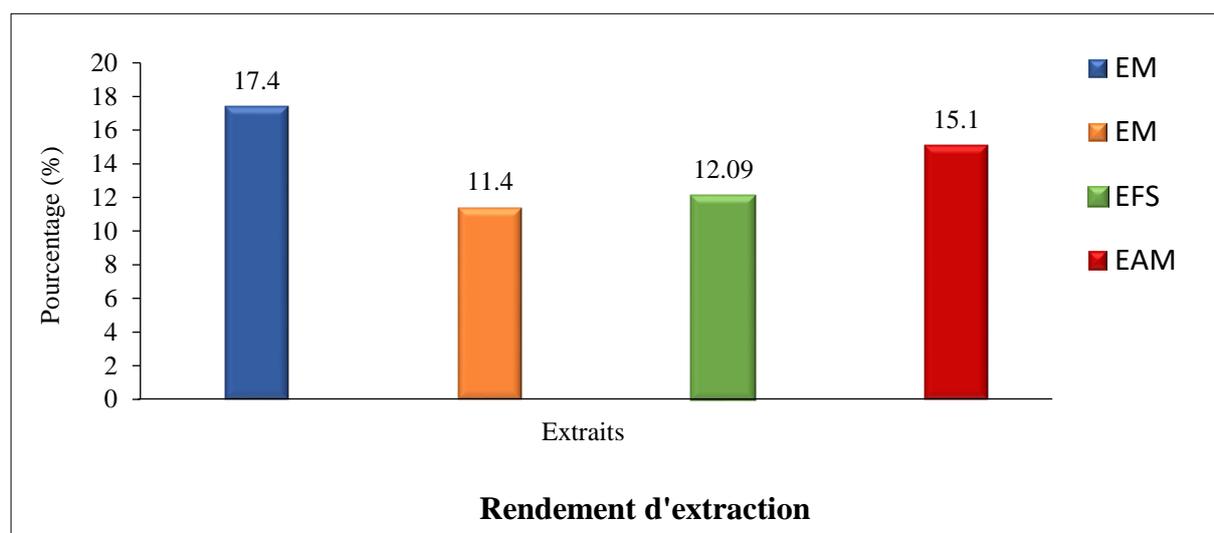
**Résultats et  
discussions**

### 1 Rendement d'extraction

L'extraction par macération avec de l'éthanol 70% a permis de donner un rendement d'extraction de 17,4 % à partir de 10g de poudre fine des pépins de raisin.

Le résultat en rendement enregistré dans cette étude est supérieur à celui rapporté par certains auteurs. Nawaz *et al.* (2006) ont noté un taux d'extraction de 11.4% en utilisant la méthode d'extraction par macération avec de l'éthanol 50% comme solvant. Tandis que Ghafoor *et al.* (2012) ont obtenu un taux d'extraction de 12,09 % en appliquant la technique d'extraction par fluide supercritique (EFS) en présence de l'éthanol 7 %, sous les conditions optimales de température (44 à 46 °C) et de pression de CO<sub>2</sub> (153 à 161 Bar). D'autre part, Li *et al.* (2011) ont atteint un taux d'extraction de 15,1 ±1.5% en utilisant la méthode d'extraction assistée par micro-ondes avec de l'éthanol 70% (32 min à 55°C). (Figure 20).

La différence de rendement d'extraction enregistrée par les études citées ci-dessus par rapport à notre étude est probablement due à la méthode d'extraction utilisée, la nature et la concentration du solvant et la variété de raisin utilisé dans chaque étude.



**Figure 20 :** Comparaison des taux d'extraction (Nawaz *et al.*, 2006 ; Li *et al.*, 2011 ; Ghafoor *et al.*, 2012).

**EM :** macération éthanol 70% ; **EM :** macération éthanol 50% ; **EFS :** extraction fluide supercritique ;

**EAM :** extraction assistée par micro-onde

### 2 Dosage des composés phénoliques totaux

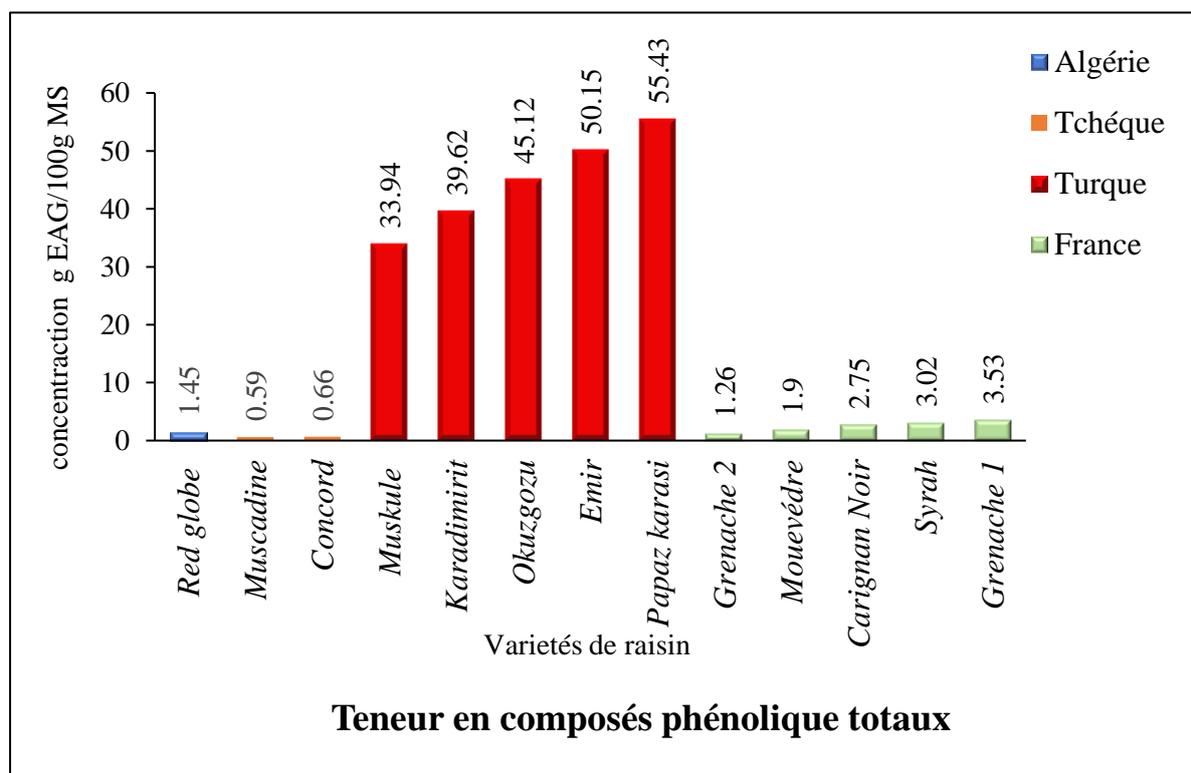
Le dosage des polyphénols totaux donne une évaluation quantitative globale en diverses classes de composés phénoliques présents dans l'extrait des pépins de raisin. La quantité totale de composés phénoliques, exprimée en gramme équivalents d'acide gallique pour 100 grammes de poudre sèche, est calculée en utilisant l'équation de régression linéaire basée sur la courbe d'étalonnage de l'acide gallique (Annexe II).

Le résultat obtenu dans la présente étude révèle une teneur en composés phénoliques totaux de  $1,45 \pm 0,03$  g EAG /100g en matière sèche (MS) de pépin de raisin.

Lors de la comparaison de ce résultat avec une autre étude portant sur cinq différentes variétés de raisin en France, des différences ont été observées (Figure 21). Parmi les variétés étudiées, *Grenache 1*, *Grenache 2*, *Syrah 1*, *Carignan Noir*, *Mourvèdre*, les teneurs obtenus varient entre  $1.26 \pm 0,1$  et  $3,53 \pm 0,12$  g EAG/100g MS, dont la variété *Grenache 2* ( $1.26 \pm 0,1$  g EAG/100g) enregistre une teneur plus faible par rapport à la variété de notre étude ( $1,45 \pm 0,03$  g EAG /100g) (Ky *et al.*, 2014).

Selon une étude réalisée par Yemis *et al.* (2007) sur cinq différentes variétés de raisin cultivées en Turquie (*Karadimrit*, *Okuzgozu*, *Emir* et *Papaz Karasi*), les teneurs en composés phénoliques notées varient de 33,94 g EAG/ 100g MS pour la variété *Muskule* à 55,43 g EAG/ 100g MS pour la variété *Papaz Karasi*.

Une étude réalisée en République tchèque sur deux variétés distinctes de raisin *Muscadine* et *Concord* a enregistré des teneurs de 0,593 et 0,666 g EAG/ 100 g MS respectivement (Antonic *et al.*, 2020) (Figure 21). Ces résultats soulignent l'importance et l'influence de l'effet variétale et la méthode d'extraction sur la teneur en composés phénoliques des grains de raisin.



**Figure 21 :** Comparaison des teneurs en composés phénolique totaux de la variété étudiée avec de différentes variétés de raisin (Yemis *et al.*, 2007 ; Ky *et al.*, 2014 ; Antonic *et al.*, 2020).

### 3 Pouvoir antiradicalaire (Test DPPH•)

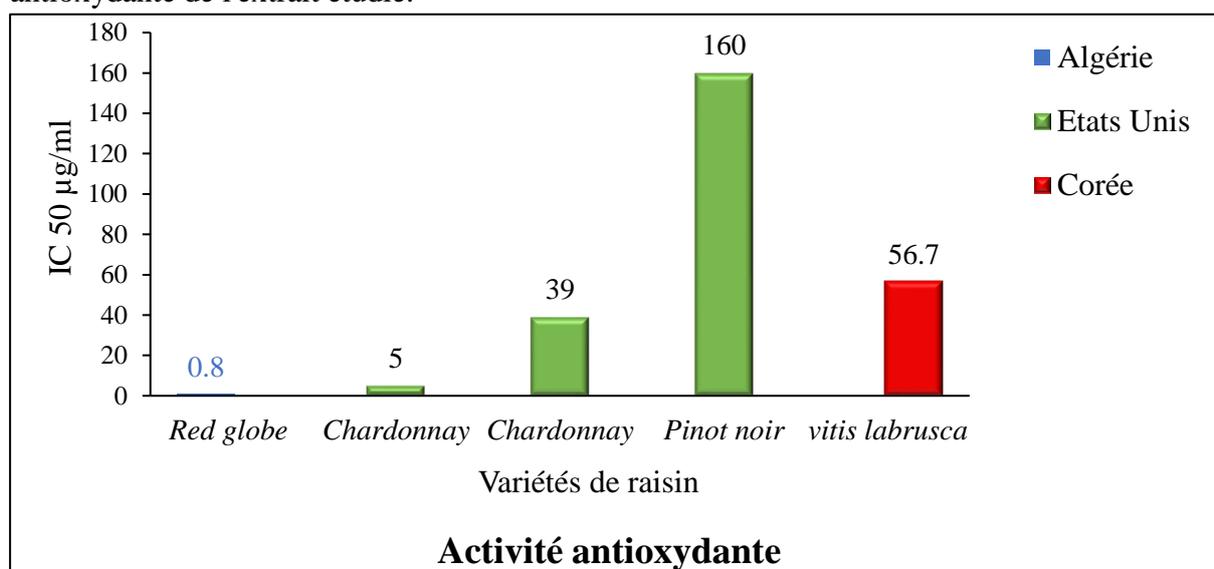
La détermination de l'activité antiradicalaire au DPPH• est l'une des méthodes les plus efficaces et largement utilisées pour l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits d'origine végétale (Chougui *et al.*, 2015).

L'IC<sub>50</sub> est inversement lié à la capacité antioxydante d'un composé, car il exprime la quantité d'antioxydant requise pour inhiber 50% d'un radical libre. Plus la valeur d'IC<sub>50</sub> est basse, plus l'activité antioxydante d'un composé est élevée (Pokomy *et al.*, 2001). Dans la présente étude la valeur d'IC<sub>50</sub> est de l'ordre de 0,8µg/ml (Figure22).

Les études de Cheng *et al.* (2006) et Parry *et al.* (2006) ont obtenu des valeurs d'IC<sub>50</sub> nettement supérieures à celle notée dans la présente étude. Dans l'étude de Cheng *et al.* (2006) menée aux États-Unis sur des raisins de la variété *chardonnay*, l'IC<sub>50</sub> était de 5 µg/ml, tandis que dans une autre étude menée la même année aux États-Unis par Parry *et al.* (2006), les valeurs d'IC<sub>50</sub> pour deux variétés différentes, à savoir le *pinot noir* et le *chardonnay*, étaient respectivement de 160 et 39 µg/ml. Ces valeurs sont nettement plus élevées que celle observée dans la présente étude (Figure22).

D'autres études ont montré des valeurs d'IC<sub>50</sub> encore plus élevées, comme celle rapportée par Park *et al.* (2013) dans la région de Séoul en Corée, qui était de 56,7 ± 3,7 µg/ml (Figure 22).

Dans l'ensemble, les résultats suggèrent clairement que la région influence sur l'activité antioxydante de l'extrait étudié.



**Figure 22 :** Activité antiradicalaire des grains de raisin de la variété étudiée et celle d'autres variétés (Cheng *et al.*, 2006 ; Parry *et al.*, 2006 ; Park *et al.*, 2013).

## 4 Margarines élaborées

### 4.1 Propriétés physico-chimiques des margarines élaborées

L'ensemble des résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur les cinq margarines élaborées ( $M_0$ ,  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau XIII:** Caractéristiques physico-chimiques des margarines élaborées.

Analyse	Résultats					Norme
	$M_0$	$M_E$	$M_{GR25}$	$M_{GR50}$	$M_{GR100}$	
Teneur en eau (%)	18	18	18	18	18	18
PH	4,8	4,82	4,8	4,73	4,75	3,5 à 5,5
Indice d'acide (%)	0,12	0,14	0,14	0,14	0,14	0,3
Teneurs en sel (%)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,4
Indice peroxyde (Meq d'O <sub>2</sub> /Kg MG)	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	10
Point de fusion (C°)	36,7	36,7	36,7	36,7	36,7	37

$M_0$  : margarine témoin ;  $M_E$  : avec vitamine E ;  $M_{GR25}$  : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 25 ppm ;  $M_{GR50}$  : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 50 ppm ;  $M_{GR100}$  : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 100 ppm.

#### 4.1.1 Teneur en eau, pH, indice d'acide et indice de peroxyde

##### ➤ Teneur en eau

La teneur en eau est un paramètre critique lors de la production de la margarine, car elle peut influencer à la fois sa texture, sa stabilité et sa durée de conservation (Jridi *et al.*, 2017).

Les différentes margarines testées ( $M_0$ ,  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ), ont toutes présentées une teneur en eau de 18% (Tableau XIV). Cette teneur est cohérente avec la composition de base de la margarine qui comprend généralement entre 82 et 84% de phase grasse et entre 16 et 18% de phase aqueuse. Ces valeurs sont conformes aux normes ISO 662, ce qui confirme que la teneur en eau des margarines étudiées est appropriée pour une utilisation alimentaire sûre et efficace.

Les résultats obtenus révèlent que l'incorporation de l'extrait phénolique des grains de raisin dans les margarines étudiées n'a pas entraîné de modification de la teneur en eau. Par conséquent, cela démontre que l'addition de l'extrait des pépins de raisin n'a aucun impact négatif sur la qualité de la margarine en ce qui concerne sa teneur en eau.

### ➤ pH

La valeur du pH mesure la concentration d'acide libre ou d'ions hydrogène dans un produit. Elle est généralement définie comme le logarithme négatif des ions hydrogène (Nor Adilah *et al.*, 2017). Le maintien d'un pH compris entre 4 et 5,5 dans la margarine vise à assurer un goût optimal et à prévenir le développement de micro-organismes indésirables (Karleskind et Wolff, 1992).

Les margarines testées ( $M_0$ ,  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) ont révélé des valeurs de pH comprises entre 4,73 et 4,82 (Tableau XIV), ce qui correspond à la plage optimale recommandée de 3,5 à 5,5 pour la margarine de table selon la norme ISO662. Ces résultats indiquent que les doses d'acide acétique ajoutées aux margarines ont été respectées et que l'extrait phénolique des grains de raisin n'a pas influencé négativement le pH des margarines enrichies.

### ➤ Indice d'acide

L'acidité est un paramètre important pour évaluer le degré d'altération des corps gras par hydrolyse. Elle mesure la quantité d'acides gras libres présents dans le corps gras, qui sont le résultat de l'hydrolyse des triglycérides (Soulimani, 2010).

Les résultats de l'indice d'acide des margarines testées ( $M_0$ ,  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) ont révélé une similarité notable entre toutes les margarines, incluant la margarine témoin, avec des valeurs comprises entre 0,12% et 0,14% (Tableau XIV). Ces valeurs respectent les limites autorisées définies par la norme ISO 662.

L'ajout de l'extrait phénolique des grains de raisin aux margarines n'a présenté aucun effet négatif sur la teneur en acides gras libres ni sur leur oxydation. Les margarines enrichies ont présenté des valeurs d'indice d'acide comparables à la margarine témoin ( $0.12 \pm 0.02$ ), indiquant que l'extrait phénolique des pépins de raisin n'affecte pas la qualité des margarines, et ne provoque pas l'hydrolyse des triglycérides et l'oxydation des acides gras.

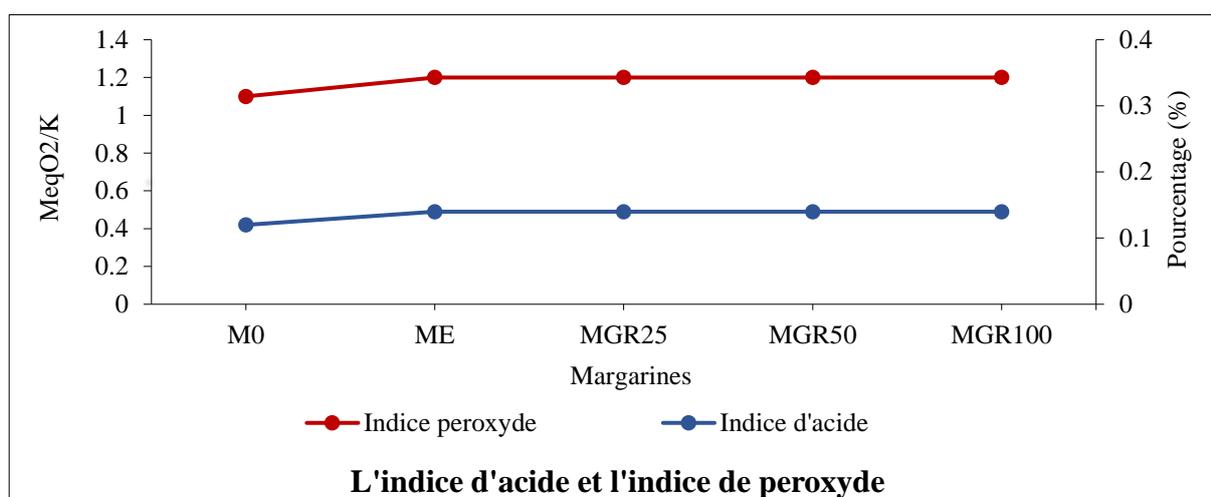
### ➤ Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde rend compte de l'altération des corps gras par oxydation. Inconvénient majeur touchant essentiellement les acides gras insaturés (Amrane *et al.*, 2017). Toutes les margarines étudiées ont révélé un indice de peroxyde de l'ordre de  $1,1 \pm 0,1$  MeqO<sub>2</sub>/Kg (Tableau XIV). Ces valeurs se situent en dessous de la limite maximale de 10 MeqO<sub>2</sub>/Kg établie par la norme NE.1.2.98/88. Ces résultats démontrent que les margarines ne sont pas oxydées, ce qui est un indicateur positif de leur qualité et de leur stabilité.

En comparant la margarine témoin  $M_0$  aux margarines enrichies en extrait phénolique des grains de raisin ( $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) et en vitamine E ( $M_E$ ), il n'y a pas de différence dans

les valeurs d'indice de peroxyde. Cela suggère que l'ajout de l'extrait de grain de raisin n'a pas entraîné l'oxydation des margarines enrichies.

L'indice peroxyde suit en allure l'indice d'acide, car ils sont tous les deux des indicateurs de la détérioration oxydative de la margarine. Lorsque la margarine se dégrade, les peroxydes et les acides gras libres commencent à s'accumuler. Ainsi, plus l'indice de peroxyde augmente, plus l'indice d'acide augmente également. Par conséquent, il est important de surveiller régulièrement les indices de peroxyde et d'acide afin d'évaluer la qualité de la margarine et de garantir sa durée de conservation optimale (Aldai *et al.*, 1995) (Figure 23).



**Figure 23 :** Comparaison entre l'indice de peroxyde et l'indice d'acide des margarines élaborées.

Les résultats de cette étude ont été comparés à ceux d'autres études portant sur des margarines enrichies en différents antioxydants naturels des fruits et légumes. L'étude menée par Amrane *et al.* (2017) sur une margarine enrichie en extrait naturel de fruit de datte a révélé une teneur en eau élevée de 38,8%. En revanche, les margarines contenant de l'oléorésine de poivron rouge doux (*Capsicum annuum*) et du jus de tomate jaune (*Solanum betaceum Cav*) de Martínez-Girón (2022) ainsi que l'extrait de pelure de figue de Barbarie de Chougui *et al.* (2015) avaient des teneurs en eau similaires à celles de notre étude. Pour le pH, toutes les margarines testées avaient une plage de valeurs de 4,5 à 4,73 ± 0,18. Les indices d'acide rapportés par Amrane *et al.* (2017) et par Martínez-Girón (2022) étaient légèrement supérieurs à ceux de notre étude avec des valeurs de 0,17% et 0,2%, respectivement. En ce qui concerne l'indice de peroxyde, notre étude a révélé un indice de peroxyde inférieur à celui rapporté par Amrane *et al.* (2017) qui ont observé un indice de peroxyde plus élevé de 2,3 meq O<sub>2</sub>/Kg. Martinez-Giron (2022) a rapporté un indice de peroxyde plus faible de 0,8 meq O<sub>2</sub>/Kg, tandis que Chougui *et al.* (2015) ont obtenu un indice de peroxyde de 0,38 ± 0,05 meq O<sub>2</sub>/Kg (Figure 25).

### 4.1.2 Teneur en sel

Le sel est souvent ajouté à la margarine pour rehausser la saveur, améliorer la sapidité et la stabilité de l'émulsion, et prolonger sa durée de conservation grâce à son effet bactériostatique (Hansen, 2006). Dans la présente étude les résultats de la teneur en sel (NaCl) des margarines élaborées ( $M_0$  ;  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) ne présente pas une différence par rapport à la margarine témoin dont la teneur en sel (NaCl) est de 0,35% (Tableau XIV), ce qui démontre qu'elles sont conformes à la norme ISO 662.

### 4.1.3 SFC

La valeur SFC se rapporte au pourcentage des matières grasses qui sont solides à des températures différentes (de 5° à 40° C avec un pas de 5°C). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

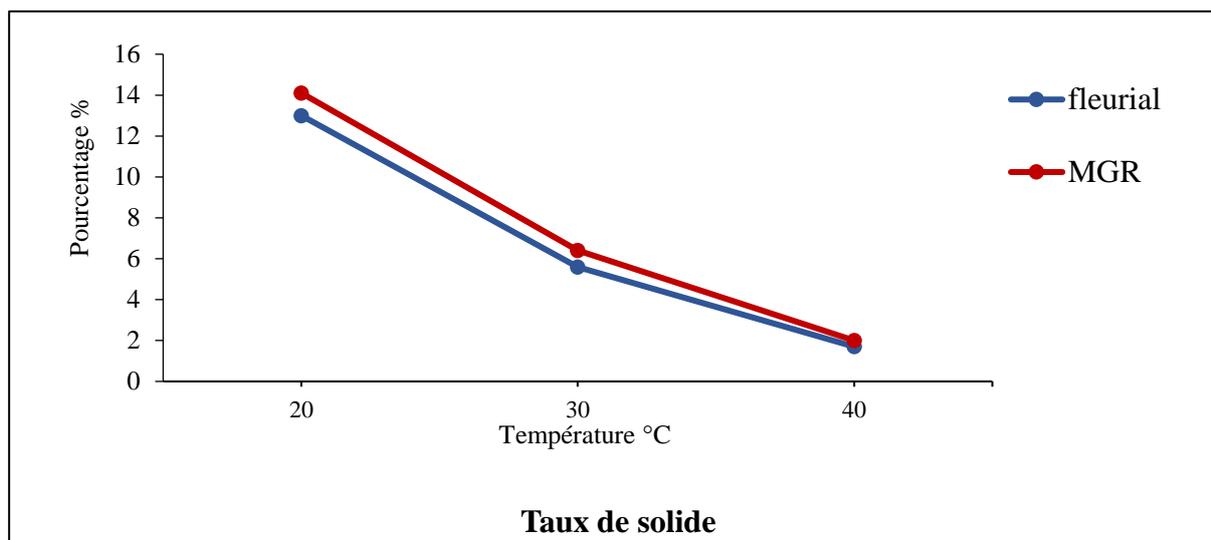
**Tableau XIV:**Teneurs en solide pour les margarines élaborées et une margarine commerciale.

T (C°)	5	10	15	20	25	30	35	40
<b>Margarines</b>	35,3	28,3	21,1	14,1	9,5	6,4	4,2	2
<b>Fleurial</b>	/	/	/	13	/	5,6	/	1,7

Les analyses du SFC pour les margarines formulées ( $M_0$ ,  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ), montrent que la teneur en matières grasses solides diminue au fur et à mesure que la température augmente. Les résultats indiquent que la teneur en matières grasses solides est de 35,3% à 5 °C, puis diminue progressivement jusqu'à atteindre 2% à une température de 40°C (Tableau XIV).

Les résultats obtenus dans la présente étude suggèrent que la température peut influencer le SFC de la margarine. Les graisses insaturées présentes dans la margarine ont tendance à fondre à des températures plus élevées, ce qui réduit le pourcentage de matières grasses solides dans la margarine. De plus, les différentes graisses utilisées dans la margarine ont des points de fusion distincts, ce qui peut les rendre plus ou moins solides à différentes températures (Lida, Sikorska et Kowalska, 2002).

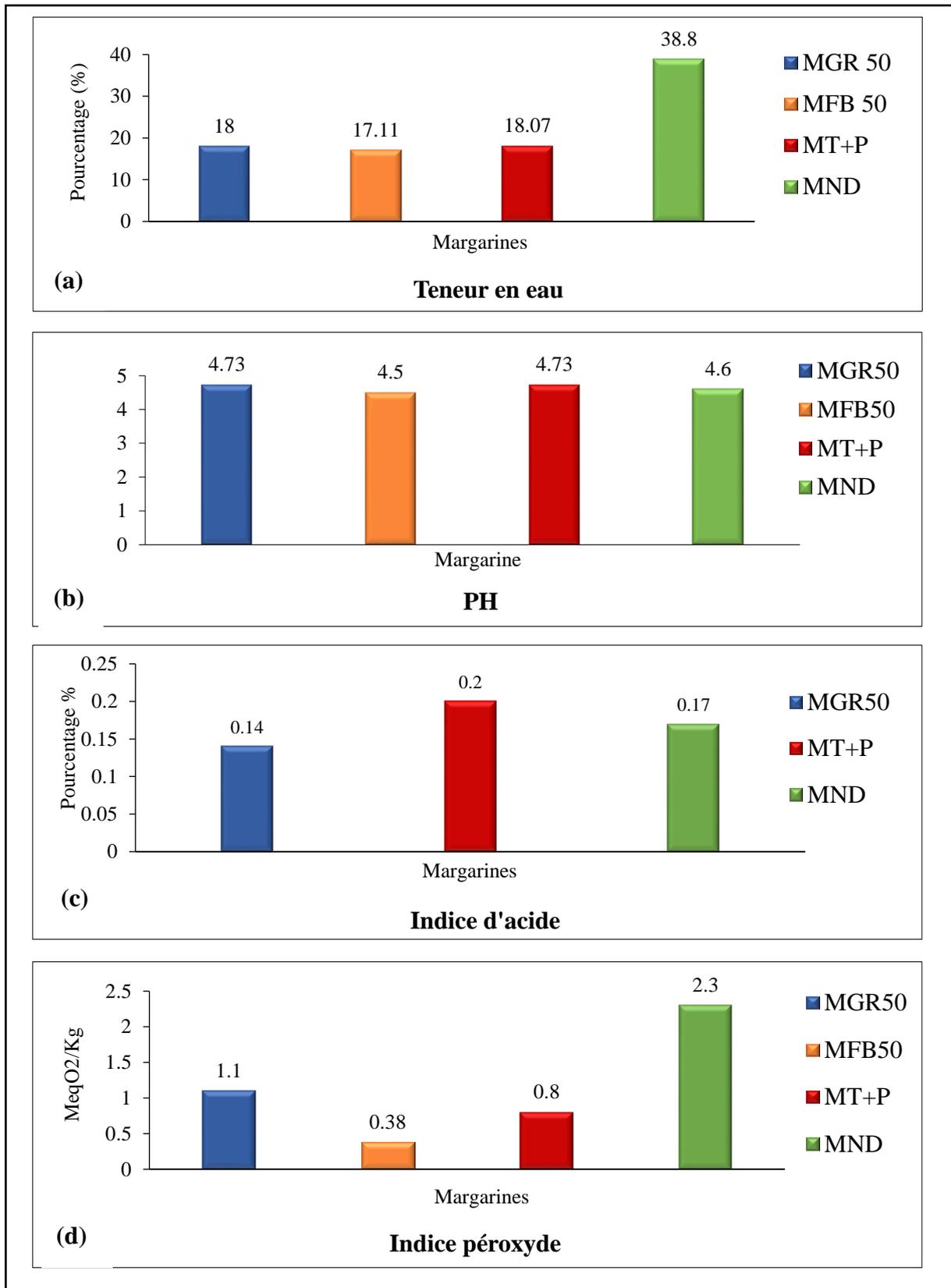
En comparant les teneurs en solide des margarines étudiées à celles de la margarine commerciale "Fleurial" (Figure 24).



**Figure 24 :** Comparaison des Taux de solide d'une margarine enrichie en extrait phénolique des grains de raisin à 50ppm et une margarine commerciale « Fleurial ».

**MGR :** margarine enrichie en extrait phénolique des grains de raisin.

Les résultats montrent clairement que nos margarines formulées présentent des teneurs en solide plus élevées que la margarine commerciale "Fleurial" à 20 C°, 30 C° et 40 C°. Les différences des teneurs en solide entre les deux types de margarines peuvent être dues à des facteurs tels que les processus de fabrication, les conditions de refroidissement, de cristallisation et de durcissement des margarines, qui peuvent varier entre les productions en laboratoire et industrielles. Les différences de structure moléculaire résultant de ces processus peuvent entraîner des variations de teneur en solides à différentes températures.



**Figure 25** : Comparaison des paramètre physico-chimie de différentes margarines enrichis en antioxydants naturels des fruits et légumes. (a) : Teneur en eau ; (b) : pH ; (c) : indice d'acide ; (d) : indice peroxyde (Chougui *et al.*, 2015 ; Amrane *et al.*,2017 ; Martínez-Girón, 2022).

**M<sub>GR50</sub>** : Margarine avec extrait des pépins de raisin à 50ppm ; **M<sub>FB50</sub>** : avec extrait des figuiers Barbarie à 50ppm ; **M<sub>T+P</sub>** : avec 5% jus de tomate et 100ppm huile de poivron ; **M<sub>FD</sub>** : avec extrait de fruit de datte.

### 4.1.4 Point de fusion

Le point de fusion des matières grasses, telles que les margarines, est lié à leur composition en acides gras. Les acides gras saturés (AGS) à longue chaîne ont tendance à avoir des points de fusion plus élevés que ceux des acides gras insaturés (AGI) à courtes chaînes (Gunstone, 2001).

Selon les résultats enregistrés. La valeur du point de fusion de 36,7°C pour les margarines élaborées ( $M_0$ ,  $M_E$ ,  $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) est en accord avec les spécifications de la norme ISO662. Pour les pays chauds, le point de fusion de la margarine doit être fixé de manière à ce qu'elle soit fondante dans la bouche mais aussi plastique à température ambiante pour supporter le travail mécanique lors de la tartinabilité (Amrane *et al.*, 2017).

### 4.1.5 Rancimat (test de résistance à l'oxydation accélérée)

La mesure de la stabilité oxydative est essentielle pour évaluer la qualité des corps gras. Parmi les méthodes couramment utilisées pour évaluer cette stabilité, le test Rancimat (Moser, 2009). Ce test prédit la stabilité oxydative de l'huile et ainsi sa durée de conservation (Hidalgo *et al.*, 2006).

Les temps d'induction obtenus par le test de Rancimat des margarines formulées sont représentés dans le tableau XVI. Une période d'induction plus longue est associée à un meilleur effet de conservation, tandis qu'une valeur plus basse indique une plus grande susceptibilité à l'oxydation (Ciuffreda *et al.*, 2012).

**Tableau XV** : Résultats du test de Rancimat des margarines formulées.

Margarine	$M_0$	$M_E$	$M_{GR25}$	$M_{GR50}$	$M_{GR100}$
Temps d'induction (h)	10,09	15,07	18,10	18,71	12,44

Selon les résultats du test Rancimat, les margarines enrichies en extrait phénolique des pépins de raisin ( $M_{GR25}$ ,  $M_{GR50}$ ,  $M_{GR100}$ ) ont montré des temps d'induction plus longs que la margarine témoin  $M_0$  (Tableau XV). Les périodes d'induction les plus longues ont été observées pour les margarines  $M_{GR50}$  et  $M_{GR25}$ , avec respectivement 18,71 heures et 18,10 heures, tandis que la margarine enrichie en vitamine E a enregistré un temps d'induction de 15,07 heures. La margarine témoin a enregistré le temps d'induction le plus court, avec une valeur de 10,09 heures (Figure 26).

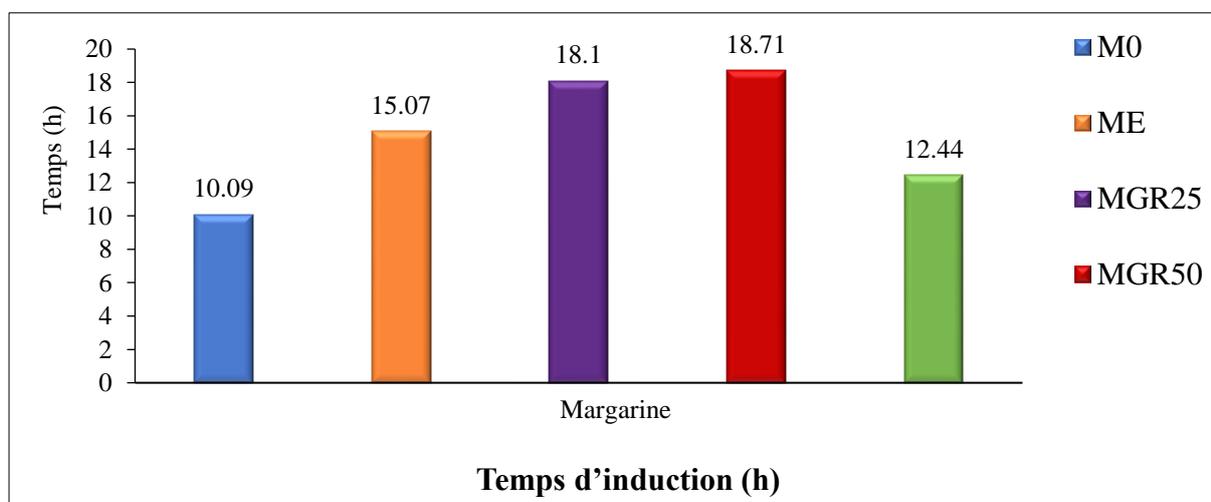
Ces résultats suggèrent que l'extrait phénolique des pépins de raisin peut améliorer la stabilité oxydative des margarines. Par conséquent, l'utilisation de cet extrait phénolique naturel

pour renforcer la stabilité oxydative des margarines pourrait constituer une alternative plus saine et plus naturelle à l'utilisation répandue de vitamine E synthétique.

Cependant, il est important de noter que la margarine  $M_{GR100}$  présente un temps d'induction légèrement inférieur (12,44 heures) par rapport aux margarines  $M_{GR25}$  et  $M_{GR50}$ .

Cela pourrait indiquer que l'augmentation de la concentration d'extrait phénolique au-delà d'une certaine limite n'entraîne pas nécessairement une amélioration supplémentaire de la stabilité oxydative mais plutôt un effet prooxydant.

Globalement, ces résultats suggèrent que l'ajout d'extrait phénolique des grains de raisin aux margarines améliore leur stabilité oxydative, prolongeant ainsi leur durée de conservation.



**Figure 26 :** Temps d'induction des différentes margarines élaborées.

$M_0$  : margarine témoin ;  $M_E$  : avec vitamine E ;  $M_{GR25}$  : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 25 ppm ;  $M_{GR50}$  : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 50 ppm ;  $M_{GR100}$  : avec l'extrait phénolique des grains de raisin à 100 ppm.

### 4.1.6 Test de Schaal

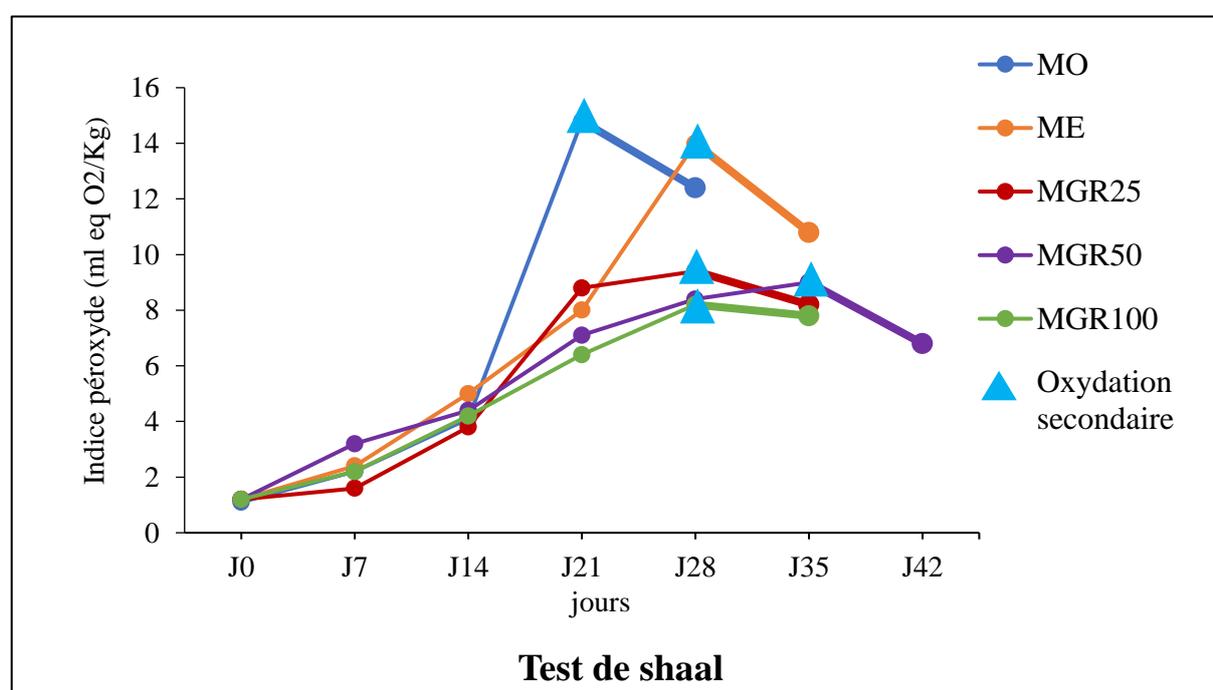
La variation de l'indice de peroxyde en fonction de la durée de stockage, est illustrée par la figure 27.

Les valeurs de l'indice de peroxyde au moment d'élaboration des margarines se présentent comme suit : 1,1 meq  $O_2$ / Kg pour la margarine témoin ( $M_0$ ) et 1,2 meq  $O_2$ / Kg pour la margarine enrichie en vitamine E, ainsi que pour les margarines enrichies en extrait phénolique des grains de raisin à différentes concentrations (25, 50, 100 ppm). Ces résultats sont inférieurs à la limite maximale de 10 Meq $O_2$ /Kg établie par la norme NE.1.2.98/88.

L'indice de peroxyde a atteint le seuil limite d'altération de 10 meq  $O_2$ /kg à partir de  $T=21$  jours pour la margarine témoin et à  $T=28$  jours pour la margarine enrichie en vitamine E, les autres margarines enrichies en extrait phénolique des grains de raisin ont maintenu des indices

de peroxyde inférieurs à 10 meq O<sub>2</sub>/kg tout au long de l'étude. Cela indique que l'extrait phénolique des grains de raisin a une activité antioxydante supérieure à celle de la vitamine E dans la margarine, offrant une meilleure protection contre l'oxydation des matières grasses.

Une diminution de la teneur en peroxyde de la margarine témoin (M<sub>0</sub>) et celle enrichie en vitamine E respectivement à T= 21 jours, T= 28 jours. Concernant les margarines enrichies en extrait phénolique des grains de raisin cette diminution a été observé à T= 28 jours pour les margarines enrichies à 25 ppm et à 100 ppm de l'extrait et à T=35 jours pour la margarine enrichie à 50 ppm. Ce changement peut être expliqué par la décomposition des peroxydes sous l'effet de la température en aldéhydes, cétones et acides gras à chaîne courte, également connue sous le nom d'oxydation secondaire (Figure 27).

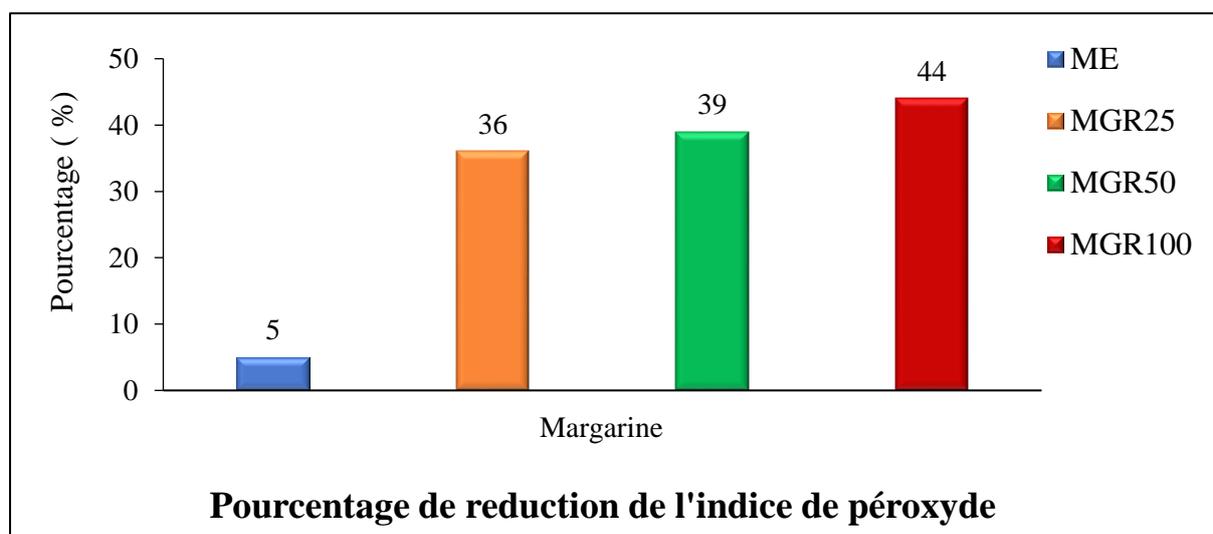


**Figure 27** : Variation de l'indice de peroxyde en fonction du temps de stockage des margarines élaborer par rapport à la margarine témoin.

Afin de déterminer la margarine ayant une meilleure stabilité oxydative un pourcentage de réduction de l'indice en peroxyde a été calculé pour les margarine enrichie en vitamine E, ainsi que pour les margarines enrichies en extrait phénolique des grains de raisin.

Les résultats obtenus, présentés dans la figure 28, montrent une différence dans la réduction de l'indice de peroxyde entre les différentes margarines enrichies en différents composés antioxydants utilisés. La margarine enrichie en vitamine E (M<sub>E</sub>) a montré une réduction de seulement 5%, suggérant une efficacité relativement faible par rapport aux autres margarines testées. En revanche, la margarine enrichie à 25 ppm d'extrait phénolique des grains

de raisin ( $M_{GR25}$ ) a affiché une réduction de 36% de l'indice de peroxyde tandis que, la margarine enrichie en 50 ppm d'extrait phénolique des grains de raisin ( $M_{GR50}$ ) a réduit l'indice peroxyde de 39%, Enfin, la margarine enrichie à 100 ppm d'extrait phénolique des grains de raisin ( $M_{GR100}$ ) a présenté la meilleure performance avec une réduction de l'indice peroxyde de 44%. Cette augmentation du pourcentage de l'indice de peroxyde pour les margarines enrichies en extrait phénolique des grains de raisin à différentes concentrations par rapport à celle enrichie en vitamine E indique que l'extrait phénolique des grains de raisin possède des propriétés antioxydantes plus puissantes ce qui lui confèrent une capacité d'améliorer la stabilité oxydative de la margarine ainsi prolonger sa durée de vie.



**Figure 28 :** Pourcentage de réduction de l'indice de peroxyde pour les margarines enrichies en vitamines E et en extrait phénoliques des grains de raisin à différentes concentrations par rapport au témoin

Selon les résultats du test du Rancimat et du test de Schaal, la margarine enrichie à 50 ppm d'extrait phénolique des grains de raisin se révèle être la plus stable sur le plan oxydatif. Elle affiche le temps d'induction le plus long, atteignant 18,71 heures, par rapport aux autres margarines testées (Figure 26). De plus, elle entame sa deuxième phase d'oxydation au 35e jour, soit une semaine plus tard que les autres margarines qui ont commencé cette phase au 28e jour, que ce soit pour la margarine additionnée de vitamine E ou celles enrichies à 25 et 100 ppm d'extrait phénolique des grains de raisin (Figure 27). Par ailleurs, elle enregistre une réduction de l'indice de peroxyde de 39% au 35e jour, une valeur comparable à celle de la margarine enrichie à 100 ppm, qui montre une réduction de 44% au 28e jour (Figure 28).

4.2 Qualité microbiologique des margarines élaborées

Le Tableau XVI présente les paramètres de qualité microbiologique évalués dans différentes formulations de margarine (M<sub>0</sub>, M<sub>E</sub>, M<sub>GR25</sub>, M<sub>GR50</sub>, M<sub>GR100</sub>) démontrant de bons résultats dans toutes les formulations, indiquant une qualité acceptable pour la consommation humaine. Aucune différence n'a été observée selon le type de formulation, y compris la formulation de référence M<sub>0</sub>. Ces résultats sont attribués aux bonnes pratiques d'hygiène et de fabrication appliquées lors de la production des margarines. De plus, l'extrait phénolique des grains de raisin est connu pour avoir des propriétés antimicrobiennes (Corrales *et al.*,2009), ce qui est bénéfique pour les margarines enrichies. La qualité des ingrédients utilisés est également un facteur important, et dans toutes les formulations, de l'eau osmosée de qualité adaptée à la consommation humaine a été utilisée pour minimiser les risques microbiologiques.

Tableau XVI : Résultats des analyses microbiologiques des margarines élaborées.

Désignation	Unité	M <sub>0</sub>	M <sub>E</sub>	M <sub>GR25</sub>	M <sub>GR50</sub>	M <sub>GR100</sub>	Norme
Germes aérobies	ufc/g	< 10	<10	<10	<10	<10	ISO 4833
Coliformes	ufc/g	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence	ISO : 7251
<i>Staphylococcus à coagulase +</i>	ufc/g	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence	ISO 6888-1
Levures	ufc/g	<10	<10	<10	<10	<10	ISO
Moisissures	ufc/g	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence	21527- 2
<i>Salmonella</i>	ufc/25g	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence	ISO : 6579

UFC : Unité Formant Colonie.

Des résultats similaires ont été rapportés par Chougui *et al.* (2015) qui ont constaté l'absence de coliformes fécaux et *Salmonella*, ainsi que des *Staphylococcus aureus* < 10 UFC/g dans des margarines fabriquées à partir de figue de Barbarie ou d'extrait de peau de figue de Barbarie (*Opuntia ficus-indica*).

**Conclusion**

L'objectif de la présente étude est de trouver une alternative naturelle à la vitamine E, largement utilisée comme antioxydant dans la margarine. Dans cette optique, l'extrait phénolique des grains de raisin a été utilisé comme antioxydant pour élaborer des margarines à différentes concentrations d'extraits (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm) au niveau du complexe agroalimentaire CEVITAL Béjaia.

Les grains de raisin utilisés dans cette étude ont été obtenus à partir des raisins de la variété *Red Globe*, achetés au niveau du marché de la région de Bejaia. Les pepins ainsi obtenus ont été broyés puis soumis à une extraction par macération avec de l'éthanol 70% (extraction par épuisement). Les résultats obtenus ont révélé un rendement d'extraction de 17,4% et une teneur en composés phénoliques de  $1,45 \pm 0,03$  g EAG/100 g. De plus, l'évaluation de l'activité antioxydante au DPPH<sup>•</sup> a démontré une excellente capacité antiradicalaire de l'extrait (0.8µg/ml).

Les analyses physico-chimiques (teneur en eau, pH, indice d'acide, indice de peroxyde, teneur en sel, SFC, point de fusion) et microbiologiques des margarines élaborées ont révélé des résultats conformes aux normes réglementaires.

La stabilité oxydative des margarines élaborées, déterminée par le test de Rancimat, a indiqué que ces dernières présentaient une bonne résistance à l'oxydation à différente concentration en extrait. En particulier, la margarine additionnée d'extrait phénolique à 50 ppm (M<sub>GR50</sub>) qui a montré une meilleure résistance à l'oxydation, suivie de près par celle à une concentration de 25 ppm (M<sub>GR25</sub>) puis de la margarine enrichie en vitamine E. Cela démontre que l'extrait phénolique des grains de raisin constitue un agent antioxydant efficace, permettant ainsi d'assurer une bonne stabilité oxydative de la margarine et une conservation optimale de ce produit.

Les résultats de l'évaluation de la stabilité oxydative par le test Schaal indiquent que les margarines enrichies à l'extrait phénolique des grains de raisin à différentes concentrations (25, 50 et 100ppm) sont plus résistantes à l'oxydation que la margarine additionnée de vitamine E. La margarine enrichie à 50 ppm d'extrait phénolique est la plus résistante vis-à-vis l'oxydation forcée.

En perspective, il serait souhaitable de :

- ✓ Déterminer le profil phénolique de l'extrait de grain de raisin par HPLC
- ✓ Tester cet extrait sur d'autres produits alimentaires en substitution à des antioxydants artificiels comme le BHT (butyle hydroxy toluène) et le BHA (butyle hydroxy anisole).

- ✓ Suivre l'effet de l'extrait phénolique des grains de raisin sur la stabilité oxydative de différentes formulations de margarine.
- ✓ Exploiter les grains d'autres fruits pour et évaluer leur effet sur la stabilité oxydative, en comparaison aux grains de raisin.

# Références bibliographiques

### A

ABOIRON J., HAMEURY E. (2004). Additifs alimentaires : les lécithines. Université de Paris Val de Marne.

Aldai, N., Barron, L.J., and Ignat, A. (1995). Durée de conservation de la margarine : évaluation de l'indice peroxyde et de l'indice d'acide. *Revue Française des Corps Gras* 42(1), 29-33.

Alfonzo, M. E., F. S. Rodriguez, L. M. Torres, and G. A. Gonzalez. "Water content determination of margarines by oven drying and pulsed nuclear magnetic resonance: A comparative study." *International Journal of Food Properties*, vol. 15, no. 6, 2012, pp. 1384-1394.

Amrane, D. (2017). Margarine à l'extrait naturel du fruit de dattes. Editions Universitaires Européennes. ISBN-10 : 6202117355. ISBN-13 : 978-6202117355.

Amrani Joutei K., Glories Y. (1994). et Mercier M. Localisation des tanins dans les pellicules de raisin. *Vitis*, 33, 133-138.

Amrouche. (2016). L'altération des aliments [<http://geniealimentaire.com/spip.php?article190>] (consulté le 10.04. 2023).

Antonic, B., Dordevic, D., Jancikova, S., Holeckova, D., Tremlova, B., & Kulawik, P. (2020). Effect of Grape Seed Flour on the Antioxidant Profile, Textural and Sensory Properties of Waffles. *Foods*, 9(9), 1241. <https://doi.org/10.3390/pr9010131>.

Anonyme 1: (a): <https://bordeauxartcontemporain.com/evenement/pampre-it-up/>.

(b): <http://miam-images.centerblog.net/3118-grappe-de-raisin>.

(c): <https://www.istockphoto.com/fr/search/2/image?phrase=photos+de+raisin+coup%C3%A9+en+deux>.

Anonyme 2: <http://chateaulaforet.e-monsite.com/pages/respect-du-terroir-1.html>.

Anonyme 3 : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Polyphenol.html>.

Anonyme 4 : <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/flavonol>.

Anonyme 5 : <https://www.laboratoriumdiscounter.nl/fr/produitschimiques/az/g/acidegallique>.

Anonyme 6 : [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Caffeic\\_acid.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Caffeic_acid.svg).

Anonyme 7 : <https://en.wikipedia.org/wiki/File:%28%2B%29-Catechin.png>.

Anonyme 8 : <https://www.pepinderaisin.fr/procyanidineb2/>.

Anonyme 9 : <https://www.pharmacorama.com/pharmacologie/medicamentsvitamines/vitamine-e-tocopherol/>.

Anonyme10:[https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fchimactiv.agroparistech.fr%2Ffr%2Faliments%2Fantioxydantdp%2Fprincipe&psig=AOvVaw3Myjg9ojBDtS3FFjJNeVwJ&ust=1687433618449000&source=images&cd=vfe&ved=0CBEQjRxqFwoTCMi0\\_J2i1P8CFQAAAAAdAAAAABAE](https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fchimactiv.agroparistech.fr%2Ffr%2Faliments%2Fantioxydantdp%2Fprincipe&psig=AOvVaw3Myjg9ojBDtS3FFjJNeVwJ&ust=1687433618449000&source=images&cd=vfe&ved=0CBEQjRxqFwoTCMi0_J2i1P8CFQAAAAAdAAAAABAE)

## B

Balu, M.; Sangeetha, P.; Murali, G.; Panneerselvam, C.(2006).Modulatory role of grape seed extract on age-related oxidative DNA damage in central nervous system of rats. *Brain Res. Bull.*, 68,469–473.

Bagchi, D., Garg, A., Krohn, R. L., Bagchi, M., Tran, M. X., & Stohs, S. J. (1997). Oxygen free radical scavenging abilities of vitamins C and E, and a grape seed proanthocyanidin extract in vitro. *Research communications in molecular pathology and pharmacology*, 95(2), 179-189.

Basiron, Y. (2007). Palm oil production through sustainable plantations. *The Planter*, 83(976), 343-356.

Bate-Smith,E.C. Astringency in foods. *Food*, 1954, 23, 419-429.

Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). Margarine. In *Food Chemistry* (4th ed., pp. 1077-1084). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7\\_67](https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7_67)

Bello, R., Ochekwu, G., & Abubakar, U. (2016). Effect of fenugreek seed powder on the quality characteristics of table margarine. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 1(1), 8-16.

Boskou, D. (1996). Margarines. *Bailey's industrial oil and fat products*, 4, 137-223.

Bouhamidi, R., Prevost, V., & Nouvelot, A. (1998). High protection by grape seed proanthocyanidins (GSPC) of polyunsaturated fatty acids against UV-C induced peroxidation. *Life Sciences*, 321, 31–38.

Brossaud, F., Cheynier, V., Asselin, C. & Moutounet, M. (1999). Flavonoids compositional differences of grapes among site test planting of Cabernet franc. *American Journal of Enology and Viticulture* 50 (3), 277 – 284.

Buschini, A., Fernandez-Lopez, J., Pérez-Alvarez, J. A., Rando, R., & Mantovani, A. (2017). Phenolic acids and flavonoids in oat hulls and groats subjected to different heat treatments: implications for processing. *Journal of Cereal Science*, 73, 7-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.11.010>.

Belyagoubi-Benhammou N. (2012). *Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien*. Thèse de Doctorat en Biologie. Université Aboubakr Belkaïd, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, des Sciences de la Terre et de l'Univers, Tlemcen, 109 p.

### C

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

Chougui N., Djerroud N., Naraoui F., Hadjal S., Khellaf A., Zeroual B. et Larbat R.

2015. Physicochemical properties and storage stability of margarine containing *Opuntia ficus indica* peel extract as antioxidant. *Food chemistry*, 173: 382-390

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

Carbonneau, A., A. Deloire, L. Torregrosa, B. Jaillard, A. Pellegrino, A. Métaï, H. Ojeda, E. Lebon et P. Abbal. (2015). *Traité de la vigne : physiologie, terroir, culture*. Paris : Dunod.

Castillo-Pichardo, L., Cubano, L. A., & Dharmawardhane, S. (2010). Dietary grape polyphenol resveratrol increases mammary tumor growth and metastasis in immunocompromised mice. *Cancer Prevention Research*, 3(1), 78-87. <https://doi.org/10.1158/1940-6207.CAPR-09-0095>.

Carr R et Vaisey-genser M. (2003). Margarine method of Manufacture. In "Encyclopedia of food sciences and nutrition". Caballero B (Ed.). Academic press. pp 3709-3714.

Carrier, M., Ramírez-Sánchez, I., Truan, J. S., Radhakrishnan, R., Emond, C., & Gagné, S. (2012). Stilbenes in the skin, pulp and seeds of selected red grape cultivars (*Vitis vinifera* L.): determination by HPLC-DAD/ESI-MS. *Journal of Food Composition and Analysis*, 26(1-2), 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.01.005>.

- Cécillon, C., Bessis, R., Dargent, R., & Ducasse, M. A. (2008). Quantification of stilbenes in grapevine vegetative and berry tissues using HPLC-UV-FLD. *Food Chemistry*, 109(3), 472-479. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.12.076.
- Chakraborty, S., & Thilakarathna, W. (2018). Flavonols in cocoa and human health. *Antioxidants*, 7(3), article 39. <https://doi.org/10.3390/antiox7030039>.
- Cheng, Z., Moore, J., & Yu, L. (2006). High-throughput relative DPPH radical scavenging capacity assay. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(4), 742-747. DOI: 10.1021/jf0523088.
- Cheynier V., 2005. Dietary polyphenols and health: Proceedings of the I<sup>st</sup> international conference on polyphenols and health. *American Journal of Clinical and Nutrition*, 81 (1), Pp 223S-229S.
- Chira K., Suh J.H., Saucier C. et Teissède P.L. (2008). Les polyphénols du raisin, article de synthèse. *Phytothérapie*, 6, 75-82.
- Chougui, N., Djerroud, N., Naraoui, F., & Hadjal, S. (2015). Physicochemical properties and storage stability of margarine containing *Opuntia ficus-indica* peel extract. *Journal of oleo science*, 64(8), 867-875.
- Ciuffreda, E., Baldino, N., Amorati, R., & Schoubben, A. (2012). Packaging design as a tool to control the oxidative stability of emulsions. *Food Research International*, 48(1), 310-319.
- Clifton, P.M. (2004). Effect of Grape Seed Extract and Quercetin on Cardiovascular and Endothelial Parameters in High-Risk Subjects. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 272-278. PII. S1110724304403088. Retrieved from <http://jbb.hindawi.com>.
- Collin, S., & Crouzet, J. (Coord.). (2011). Polyphénols et procédés : Transformation des polyphénols au travers des procédés appliqués à l'agroalimentaire, éditions TEC & DOC, paris.
- Colonna-Ceccaldi, F., & Fournier, M. (2011). Les huiles alimentaires. Tec & Doc Lavoisier.
- Corrales M, Han JH, Tauscher B. Antimicrobial properties of grape seed extracts and their effectiveness after incorporation into pea starch films. *International Journal of Food Science & Technology* 2009; 44(2): 425-433.
- Crépineau, M., & Sébédo, J. L. (2015). La science des huiles alimentaires. Tec & Doc Lavoisier.

Cronquist, 1981. An integrated System of Classification of Flowering Plants, Colombia University Press; pp: 162.

Cossut, J., Defrenne, B., Desmedt, C., Ferroul, S., Garnet, S., Roelstraete, L., Vanuxeem, M. et Vidal, D. 2002. Les Corps Gras: Entre Tradition et Modernité. Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires. pp: 2 1-64.

### D

Davidson, A. (2014). Margarine. In T. Earle (Ed.), *The Oxford Companion to Food* (3rd ed.). Oxford, UK : Oxford University Press.

Do, T.N.H., Shen, T., Chen, C., & Huang, Q. (2014). Identification of bioactive compounds in Chinese mandarin peels with antioxidant and anticancer properties. *Journal of Functional Foods*, 7, 526-536.

Douaouri, NE. (2018). Contribution à une étude phytothérapeutique, anti-inflammatoire et antioxydante du grenadier (*Punicagranatum L.*) – Etude in vivo (Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem). Repéré à <http://hdl.handle.net/123456789/646>.

Dia K., Munier M. et Vandredeuil D. (2001). Autres valorisations de la matière grasse laitière. In « Valorisation de la matière grasse laitière ». Université de Lille, pp : 19-22

### E

Etienne.E,2002 : introduction à la transformation industrielle des fruits, éditions TEC & DOC, paris.

Ewing-Mulligan, M. et McCarthy, E. (2017). *Le vin pour les nuls*. Paris : Éditions First.

Expertise France. (2020). Étude de faisabilité pour la création d'une usine de production de margarine en Algérie. Expertise France.

### F

Folin O, Ciocalteu V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *J Biol Chem.* 1927;73(2):627-650.

Fournioux, J.-C., et M. Adrian. 2011. *Morphologie et anatomie de la vigne*. Bordeaux: Féret.

Fracassetti, D., Costa, C., Moussa, Z., & Tomasi, D. (2012). Phenolic composition, antioxidant activity and stilbene content of white *Vitis vinifera* varieties grown in Trentino-Alto Adige/Südtirol (Italy). *Molecules*, 17(9), 10770-10784.

Frankel, E.N. 1998. Lipid oxidation. The Oily Press (vol. 10). Dundee, Scotland.

Fuleki, T., Szollosi-Varga, I. B., & Balazs, Z. K. (2011). Condensed tannins in seeds of grape cultivars. *Acta Alimentaria*, 40(2), 164-171.

## G

Gao, J. P., S. M. Li, Y. J. Chen, Y. Q. Wang, and H. M. Li. "Antioxidant activity of peel and pulp of Cathay grape (*Vitis vinifera* × *Vitis amurensis*)." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, no. 10 (2010): 5949-5956. DOI: 10.1021/jf100193c.

García-Marino, M., Pasqualone, A., Summo, C., Caponio, F., & Bilbao-Sáinz, C. (2015). Phenolic acid content in fresh grape seeds: Assessment of extraction procedures. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 167-171. DOI: 10.1016/j.jfca.2015.02.011.

Gertz C. (2016). *Chemical and Physical Properties of Food Lipids*. CRC Press.

Ghafoor, K., AL-Juhaimi, F. Y., & Choi, Y. H. (2012). Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds and Antioxidants from Grape (*Vitis labrusca* B.) Seeds. *Plant Foods for Human Nutrition*, 67(4), 407–414. doi: 10.1007/s11130-012-0313-1.

Graf, S., & Watzl, B. (2021). Margarine. In *Comprehensive Natural Products III* (pp. 1-32). Elsevier.

Gomez-Caravaca AM., Gomez-Romero M., Arraeza-Roman D., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutiérrez A., 2006. Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *Journal of pharmaceutical and biomedical Analysis*, 41, ppl220-1234.

Gu, L., Kelm, M. A., Hammerstone, J. F., Beecher, G., Holden, J., Haytowitz, D., & Prior, R. L. (2003). Concentrations of proanthocyanidins in common foods and estimations of normal consumption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5016-5023.

Guendouze, S. Gougam, F. Khodir, et A. Djouab. (2017). Incorporation de polyphénols extraits des noyaux de dattes dans la margarine : valorisation des déchets agro-industriels locaux. *Journal de la société chilienne de chimie*, Volume 62, Numéro 3, pages 3660-3667. DOI: 10.4067/S0717-97072017000300018.

Guillén M., Ibragotia M. et Sopelana P. (2016). Margarine: composition et analyse. Encyclopedia of food health, 646-653.

Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Padley, F. B. (1986). The Lipid Handbook. Chapman and Hall.

Gunstone, F. D. (2001). Fatty acids and lipids: from chemistry to cuisine. Chapman & Hall.

Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Dijkstra, A. J. (2007). The Lipid Handbook with CD-ROM (3rd ed.). CRC Press.

Gunstone, F. D. (1997). Vitamin E in food and feed. Food Chemistry, 60(2), 179-186.

Graille, J., 2003, Lipides et corps gras alimentaires, éditions TEC & DOC, Paris.

## H

Hansen, K. D. (2006). Fats and margarines. In Food processing handbook (pp. 1080-1116). Wiley-VCH

Hidalgo F.J., Leon M.M. Et Zamora R., 2006. Antioxidative Activity of Amino Phospholipids and Phospholipid/Amino Acid Mixtures in Edible Oils As Determined by the Rancimat Method. J. Agric. Food Chem, vol.54, pp. 5461-5467.

Hua, W., & Huang, Z. (2007). Enhancement of iron absorption from ferrous gluconate by grape polyphenols in iron-deficient rats. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55(13), 5340-5345. <https://doi.org/10.1021/jf070483u>

Huglin P. et Schneider; 1998 : Biologie et écologie de la vigne. Ed. Payot. Lausanne., Lavoisier Tec Et Doc, Paris, 2e édition 370 p.

Hui, Y. H., Guo, M., & Gaba, R. (2006). Handbook of food science, technology, and engineering (Vol. 4). CRC press.

## I

Innawong B., et al. (2015). Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Margarine during Storage. Journal of Food Science and Technology, 52(6), 3331-3341.

ISO 8292:1995. Produits à base de matière grasse végétale -- Estimation de la teneur en solides à la température ambiante à l'aide de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou de la spectrométrie diélectrique -- Méthode de référence.

## Références bibliographiques

---

ISO 662:1998, Produits alimentaires - Détermination de la teneur en humidité (méthode de séchage en étuve), deuxième édition, International Organization for Standardization, Genève, Suisse, 15 septembre 1998.

ISO 11418-1:2016 "Analyse des liquides - Mesure de l'acidité - Partie 1: Méthode de la titration potentiométrique et méthode de la titration colorimétrique".

**ISO Norme Internationale. (2002).** Méthode ISO 6579 :2002. Microbiologie des aliments méthode horizontale pour la recherche des Salmonella SSP.

**ISO Norme Internationale. (2003)** .4833 :2003 Microbiologie des aliments Méthode horizontale pour le dénombrement des microorganismes.

**ISO Norme Internationale. (2003).** ISO 6887-4/2003 : Microbiologie des aliments – Préparation des échantillons, de la suspension mère et des dilutions décimales en vue de l'examen microbiologique.

**ISO Norme Internationale. (2003)** .4833 :2003 Microbiologie des aliments Méthode horizontale pour le dénombrement des microorganismes.

ISO. (2003). Méthode ISO. 6888-1. Microbiologie des aliments-Méthode horizontale pour le dénombrement des staphylocoques  $\ddagger$  coagulase positive (Staphylococcus aureus et autres espèces). Ed:3.

**ISO Norme Internationale. (2005).** Méthode ISO 7251:2005 : Microbiologie des aliments méthode horizontale, pour le dénombrement des coliformes

**ISO Norme Internationale. (2008).** 21527-1.2008 : Microbiologie des aliments Méthode horizontale pour le dénombrement des levures et moisissures.

## J

Jay, J.M., Loessner, M.J., & Golden, D.A. (2005). Modern Food Microbiology. Springer.

Jeandet P., Bessis R. et Gautheron B. The production of resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) by grape berries in different developmental stages. Am. J. Enol. Vitic., 1991, 42, 41-46.

Jridi, N., Tlili, I., Kadri, A., Gargouri, Y., & Kammoun, R. (2017). Enrichment of margarine in antioxidants extracted from grape (Vitis vinifera L.) pomace: Optimization study using response

surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*, 54(7), 1915-1924. doi:10.1007/s13197-017-2604-1.

### K

Kallithraka, S., Sinanoglou, V. J., Gertz, C., & Melliou, E. (2018). A Review of the Nutritional and Health-Related Properties of *Origanum vulgare* and Its Active Constituents. *Medicines*, 5(3), 101.

Kamal-Eldin, A. and Lampi, R.S. (2018). *Lipid Oxidation in Food*. Academic Press. ISBN: 978-0-12-811942-0

Kammerer, D., Claus, A., Carle, R., & Schieber, A., 2004. Polyphenol Screening of Pomace from Red and White Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4360-4367.

Kaur, M., Mandair, R., Agarwal, R., & Agarwal, C. (2010). Grape seed extract induces cell cycle arrest and apoptosis in human colon carcinoma cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(24), 12802-12810. doi: 10.1021/jf1025762.

Kar, P., Laight, D., Rooprai, H. K., Shaw, K. M., & Cummings, M. (2009). Effects of grape seed extract in Type 2 diabetic subjects at high cardiovascular risk: a double-blind randomized placebo-controlled trial examining metabolic markers, vascular tone, inflammation, oxidative stress and insulin sensitivity. *Diabetic Medicine*, 26, 526–531.

Karakaya, S. (2013). Bioavailability of phenolic compounds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(9), 936-948.

Karapinar, M.; Sengun, I.Y. Antimicrobial effect of koruk (unripe grape—*Vitis vinifera*) juice against *Salmonella*.

Karleskind A. et Wolff J.p. (1992). *Manuel des corps gras*. Lavoisier, TEC& DOC, paris.

Kennedy, J. A., & Jones, G. P. (2001). Analysis of proanthocyanidin cleavage products following acid-catalysis in the presence of excess phloroglucinol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(4), 1740-1746.

Kennedy J.A. (2002). *Understanding grape berry development*. Practical Winery & Vineyard Journal, p. 1-5. (Citer par Derradji-Benmeziiane, F. 2015) Company. Inc., 1-25

Kennedy JA, Saucier C. *Grape and Wine Phenolics: Chemistry and Biology*. Springer Science & Business Media; 2012.

Kiskó G, Roller M, Pók S, Szűcs V, Lugasi A. Analysis of Resveratrol and Other Phenolic Compounds in Berry Skin of Grapevine (*Vitis vinifera* L. cv. Ezerjő). *Food Chemistry*. 2018 May 1;246:399-405. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.12.090. Epub 2017 Dec 23. PMID: 29291825.].

Kone, S. (2001). *Fabrication artisanale de la margarine*. Infogate. Document CEVITAL.

Kontogianni V. G., and Voutsinas L. P. "Margarine and Similar Products". *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 7, no. 2, 2008, pp. 15-31.

Ky, I., Lorrain, B., Kolbas, N., Crozier, A., & Teissedre, P.L. (2014). Wine by-Products: Phenolic Characterization and Antioxidant Activity Evaluation of Grapes and Grape Pomaces from Six Different French Grape Varieties. *Molecules*, 19(9), 4827-4847. doi: 10.3390/molecules19094827.

## L

Leth, T., Sondergaard, L., & Fagt, S. (2003). Tocopherol and tocotrienol content of dietary fats and oils consumed in Denmark. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 633-638.

Li, Y., Skouroumounis, G. K., Elsey, G. M., & Taylor, D. K. (2011). Microwave-assistance provides very rapid and efficient extraction of grape seed polyphenols. *Food chemistry*, 129(2), 570-576. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.068>.

Lida, E., Sikorska, E., & Kowalska, M. (2002). Temperature dependence of solid fat content in commonly used edible oils, fats, and margarines: A practical equation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(9), 895-900.

Liu, X. H., Yang, X. Y., Yu, J. P., Jiang, G. Q., Liu, Y. Y., & Mao, L. C. (2017). Phenolic profiles and antioxidant properties of grape (*Vitis vinifera* L.) pomace extracts obtained by supercritical fluids and hydroethanolic extraction. *Food Chemistry*, 218, 364-372.

Lorrain, B., Chira, K. & Teissedre, P.L. (2011). Phenolic composition of Merlot and Cabernet sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: Comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chemistry* 126, 1991–1999.

Lopes-Luts D., Alviano C., Alviano P., Kolodziejczyk P. (2008). Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia essential oils *Phytochemistry*, 69:1732-1738.

Luo, S. Li, C. Hao, Y. Tian, Z. Li, L. Yan. Composition of grape seed oil and defatted grape seed flour. *Food Chemistry*, 2010; 122 (2): 558-562.

## M

Macheix, J.J., Fleuriet, A., & Billot, J. (1990). *Fruit Phenolics*. CRC Press, Boca Raton, FL.

Maincent-Morel, M. (2015). *La Cuisine de référence*. 5ème Edition. BPI - L'Hôtellerie Restauration.

Mark W., Chase L.R., James L.R., 2009. A phylogenetic Classification of the land plants to accompany, Angiosperm Phylogeny Group (APG) III.

Martínez-Girón, J. (2022). Effect of the addition of sweet red pepper (*Capsicum annuum*) oleoresin and yellow tree tomato (*Solanum betaceum* Cav.) juice on quality parameters and shelf life of margarines. *Research Square*. doi: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1633702/v1>

Marinova, D., Ribarova, F. & Atanassova, M. (2005). Total phenolics and total flavonoids in bulgarian fruits and vegetables. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40 (3), 255-260.

Mattila, P., Kumpulainen, J. (2002). Determination of flavonoids in plant material by HPLC with diode-array and electro-array detections. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(17), 5577-5583.

Mattivi, F., Guzzon, R., Vrhovsek, U., Stefanini, M. & Velasco, R. (2006). Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), 7692 - 7702.

McWatters, K. H., Hotchkiss, J. H., & Pearce, R. A. (1988). The role of water activity in shelf life and safety of margarine. *Food Technology*, 42(8), 94-100.

Médina, Françoise. "Les lipides alimentaires : nutrition et santé." Editions Tec & Doc Lavoisier, 2013. ISBN: 978-2743016878.

## Références bibliographiques

---

Mélo, E.A., Lima, V.L.A.G., Maciel, M.I.S., Caetano, A.C.S. & Leal, F.L.L. (2006). Polyphenol, ascorbic acid and total carotenoid contents in common fruits and vegetables. *Brazilian Journal of Food Technology*, 9(2), 89-94.

Miguel-Chávez SR. (2017). Phenolic antioxidant capacity: a review of the state of the art. Phenolic compounds: Biological activity. IntechOpen, Rijika. 59-74. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/66897>.

Min D.B., Akouh C.C. (1998). Lipid oxidation of edible oil: Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology. Second Edition, Revised and Expanded Dekker. New York, Bâle. 283-296.

Monagas, M., Bartolome, B., Gómez-Cordovés, C., & Lebrón-Aguilar, R. (2006). Flavonols in grape (*Vitis vinifera*) skins: screening of 28 varieties by high-performance liquid chromatography coupled with diode array detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(21), 7963-7970.

Montagné, P., Turgeon, C. S. (2001). Larousse Gastronomique. 1st Edition. Clarkson Potter.

Morelle J., 2003. L'oxydation des aliments et la santé. Ed. Nouvelle Imprimerie Laballery, Paris, 250 p.

Moser, S., 2009. High throughput screening method for direct evaluation of the antioxidative properties of food constituents. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(4), pp.1328-1332.

Motarjemi, Y., & Lelieveld, H. (Eds.). (2013). Food safety management: a practical guide for the food industry. Academic Press.

Motte, Marie-José. "La margarine : histoire, fabrication et composition." LSA, n° 2505, 1995, pp. 40-41.

Movahed, S. K., & Nezhad, F. N. (2016). Chemical composition of grape seeds. *Journal of food science and technology*, 53(1), 392-395.

## N

Naczki M., Shahidi F., 2006. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical Analysis*. Article in press.

Nawaz, H., Shi, J., Mittal, G. S., & Kakuda, Y. (2006). Extraction of polyphenols from grape seeds and concentration by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 48, 176-181. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.006>.

Nayanatara, A. K., Murthy, Y. S. R., Dinesh, M., Nayanatara, V. V., & Vishnuvardhan, V. (2012). Evaluation of the chemopreventive efficacy of grape seed extract on prostate cancer in the dorsolateral prostate of N-methyl-N-nitrosourea induced rats. *Journal of Medicinal Food*, 15(9), 818-826. doi: 10.1089/jmf.2011.0275.

NE. 1. 2.430/1989. Margarine : détermination du pH de la phase aqueuse (Méthode Potentiométrique)

NF EN ISO Norme Internationale. (1998). Méthode ISO662. Les graisses et huiles animales et végétale la détermination du contenu des impuretés insolubles. And oils – Determination of peroxide value – Iodometric (visual) end point determination.

NE.1.2.98/1988. Margarine. Détermination de l'indice de peroxyde.

Niki, E., & Yamamoto, Y. (Eds.). (2013). *Lipid oxidation in food*. John Wiley & Sons.

Nor Adilah, A., Noranizan, M. A., Jamilah, B., & Nur Hanani, Z. A. (2017). Development of polyethylene films coated with gelatin and mango peel extract and the effect on the quality of margarine. *Food Packaging and Shelf Life*, 12, 20-27.

## O

O'Brien R.D. 2004. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. Ed: CRC Press, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York. PP: 744.

Okuda T. et Yokotsuka K. trans-Resveratrol concentrations in berry skins and wines from grapes grown in Japan. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1996, 47, 93-99.

Olayinka A. Oyelade, Dahiru Muhammad, Japhet J. Zakawanu, Adeniyi A. Adeleye, Oluwatoyin A. Ojo, Toyin O. Akintoye, and Oyeronke A. Odunola. (2018). Incorporation of Watermelon (*Citrullus lanatus*) Seed Phenolic Extract into Margarine: Physicochemical, Antioxidant, and Storage Stability Evaluation. *Journal of Food Science*, Volume 83, Issue 2, February 2018, pages 399-408.

Organisation Internationale de Normalisation. (2009). ISO 660:2009: Corps gras d'origines animale et végétale–Détermination de l'indice d'acidité.

Owen, P. L., Johns, T. (1999). Xanthine oxidase inhibitory activity of northeastern North American plant remedies used for gout. *Journal of ethnopharmacology*, 64(2): 149-16.

Owusu-Apenten, R. K., & Wong, D. S. W. (2014). *Introduction à la chimie des aliments*. Dunod.

### P

Pacottet, P. 2012. Viticulture. Rungis: Maxtor.

Packer, Lester, et Shukla Bharat B. "Natural Antioxidants in Human Health and Disease." Academic Press, 2013. ISBN: 978-0-12-405192-5.

Park, M., Cho, H., Jung, H., Lee, H., & Hwang, K. T. (2013). Antioxidant and anti-inflammatory activities of tannin fraction of the extract from black raspberry seeds compared to grape seeds. *Journal of Food Biochemistry*, Accepted for Publication, doi:10.1111/jfbc.12044.

Parry, J., Su, L., Moore, J., Cheng, Z., Luther, M., Rao, J. N., Wang, J. Y., & Yu, L. L. (2006). Chemical compositions, antioxidant capacities, and antiproliferative activities of selected fruit seed flours. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(11), 3773-3778.

Pecket R. et Small C.J. Occurrence, localisation and development of anthocyanoplast. *Phytochemistry*, 1980, 19, 2571-2576.

Pokorny, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M. (1992). *Antioxidants in food: Practical applications*. CRC Press.

Pokorny, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M. (2001). *Antioxidants in food: Practical applications*. Boca Raton, Fla: CRC Press. 3841.2011.02318.x

Pratt, C. 1971. « Reproductive Anatomy of cultivated grapes - A review ». *American Journal of Enology and Viticulture*, 22(2): 92-109.

Prieto P., Pineda M., Aguilard M. (1999). Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E. *Analytical, Biochem*, 269(2) : 337–341.

Proctor, A. (2017). Soybean Oil: Production, Use, and Health Implications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(4), 361-376. doi: 10.1007/s11746-016-2996-7

### R

Radulescu, C., Buruleanu, L.C., Nicolescu, C.M., Olteanu, R.L., Bumbac, M., Holban, G.C. (2018). Phytochemical Profiles, Antioxidant and Antibacterial Activities of Grape (*Vitis vinifera* L.) Seeds and Skin from Organic and Conventional Vineyards. *Molecules*, 23(6), 1399. doi: 10.3390/molecules23061399.

- Rapport FAO (2000) Fruit production and consumption, data from World fruit program
- Rather, Z.A., Bhat, M.A., Khuroo, M.A., & Banerjee, A.K. (2018). Influence of Carrot Phenolic Extracts on Oxidative Stability and Physico-chemical Quality of Margarine. *LWT-Food Science and Technology*, 89, 93-99.
- Richter G. (1993). Composés phénoliques. In ; *Métabolisme des végétaux : physiologie et biochimie*, Ed. Tec et Doc. Pp 317-333.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications (Vol. 1)*. John Wiley & Sons.
- Ribéreau-Gayon, P. (2004). Phenolic Compounds and Wine Quality. *Advances in Food and Nutrition Research*, 47, 1-84. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(03\)47001-X](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(03)47001-X)
- Ribéreau-Gayon P. et Stonestreet E. Determination of anthocyanins in red wine. *Bull. Soc.Chim.*, 1965, 9, 2649-2652.
- Ristic, R., et P. G. Iland. 2005. « Relationships between Seed and Berry Development of *Vitis Vinifera* L. Cv Shiraz: Developmental Changes in Seed Morphology and Phenolic Composition». *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11(1): 43-58.
- Rizzini, A Anesi, S et al., 2012 "Flavan-3-ols in the grape seeds and skins of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir Berries".
- Robard et Antolovitch M, 1997. Analytical chemistry of fruit bioflavonoids. *Analyst*, 122, pp 11-34.
- Robinson, Jancis. (1996). *La Vigne et le Vin*. Paris : Éditions Flammarion.
- Roger, F. (1974). *Les industries des corps gras*. Ed : Technique et Documentation, Lavoisier, Paris. P : 283-291.
- Rosso, M., Panighel, A., Dalla Vedova, A., Colato, L., Flamini, R., & Dalla Vedova, A. (2014). Phenolic composition, antioxidant activity, and in vitro inhibitory effects on key enzymes relevant for hyperglycemia and hypertension of commonly consumed grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(48), 11786-11792.

- Saito, M., Hosoyama, H., Ariga, T., Kataoka, S., & Yamaji, N. (1998). Antiulcer activity of grape seed extract and procyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(4), 1460–1464.
- Sano, A., & Tokutake, S., Seo, A. (2013). Proanthocyanidin-rich grape seed extract reduces leg swelling in healthy women during prolonged sitting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93, 457–462.
- Sarni-Manchado, P., Cheynier, V., Moutounet, M., & Cabanis, J. C. (2010). Flavanols in grape seeds: diversity, occurrence, and chemical composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(11), 7589-7595. <https://doi.org/10.1021/jf1010728>
- Sarni-Manchado, P., Cheynier, V., & Moutounet, M. (2010). Analysis and Characterization of Flavan-3-ols in Seeds from *Vitis vinifera* cv. Marselan Using High-Performance Liquid Chromatography Coupled with a Diode Array Detector and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(1), 291-299. doi: 10.1021/jf903319d.
- Savary, G., & Pamentier, M. (2014). *Technologie des corps gras : De lipides alimentaires*. Tec & Doc Lavoisier.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. 16(3):144-158.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2010). *Lipid oxidation: measurement methods*. Bailey's industrial oil and fat products, Volume 1.
- Soulimani, R. (2010). Évaluation de la qualité des huiles et des graisses végétales. *L'Actualité Chimique*, 342, 33-40.
- Stauffer CE (1996). *Fats and oils*. Eagan Press Handbook Series, Eagan Press, St Paul, Minnesota.
- Sun B., Ribes A., Leandro M., Belchior A., Spranger M. (2006) . Stilbenes: quantitative extraction from grape skins, contribution of grape solids to wine and variation during wine maturation. *Anal. Chim. Acta*, 563, 382-390.

## T

Tebib, K., P. Besana, P. Besanacon, and J.M. Rouanet. 1994. Dietary grape seed tannins affect lipoproteins, lipoprotein lipases and tissue lipids in rats fed hypercholesterolemic diets. *J. Nut.* 124: 2452–2457.

Thorngate J.H. et Singleton L.V. Localisation of procyanidins in grape seeds. *Am. J. Enol.Vitic.*,1994,45,259-262.

Trevithick, J. T., Hosokawa-Muto, J., & Nakamura, M. (2007). *Antioxidant measurement and applications*. Springer Science & Business Media.

TRIMOLIERES J. SERVILLE Y. JACOTOT R. et DUPIN., (1984). Aliments riches en lipides. In : les bases de l'alimentation humaine T1. Ed : E.S.F-Paris. ISBN : 2-7101-0474-1.P140-167.typhimurium on salad vegetables. *Food Control* 2007, 18, 702–706

### V

Velioglu Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D. (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural Biotechnology and Molecular Biology Review* Vol. 1 (1),21-38.

Vincentini, O., Zinnai, A., & Venturi, F. (2017). *Grapes and Health: A Monographic Review*. *Nutrition Today*, 52(5), 227-241.

### W

Wang, E., Chan, A. C., & Chen, C. Y. (2017). The anti-inflammatory and antioxidant effects of grape seed and skin extract in an in vitro model of oxidative stress. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(5), 1112.

Wang, S.Y., & Lin, H.S. (2006). Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(23), 8696-8704.

Watson, R.R. and Preedy, V.R. (eds.) (2018). *Polyphenols in Plants*. Elsevier Inc.

Wolf, J.P. (1968). *Manuel d'analyse des corps gras*. Ed. Azoulay, Paris. pp. 524.

### Y

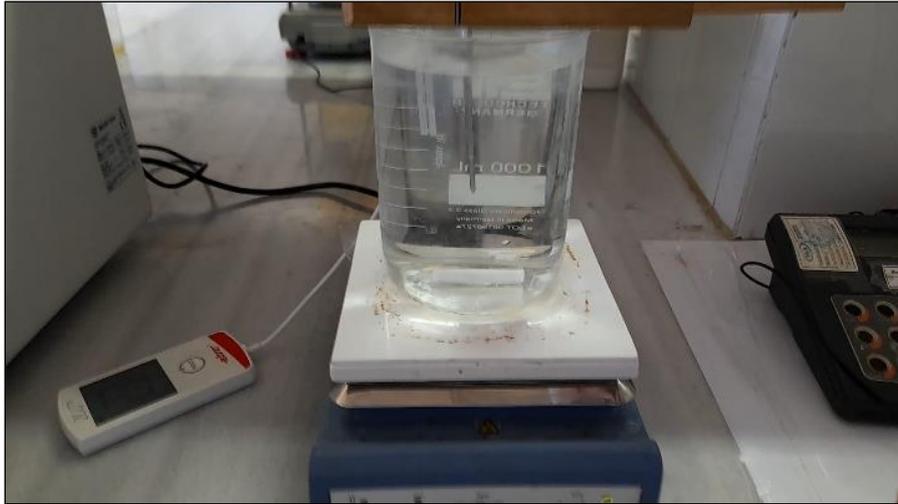
Yemis, O., Bakkalbasi, E., & Artik, N. (2007). Antioxidative activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts obtained from different varieties grown in Turkey. *Food Chemistry*, 100(1), 152-158. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.09.076.

Yu, L., Wang, Y., Lin, S., Chen, F., & Jiang, Y. (2017). Comparison of tannin determination methods and assessment of interlaboratory variation in wine tannin analysis. *Food Chemistry*, 221, 1402-1408.

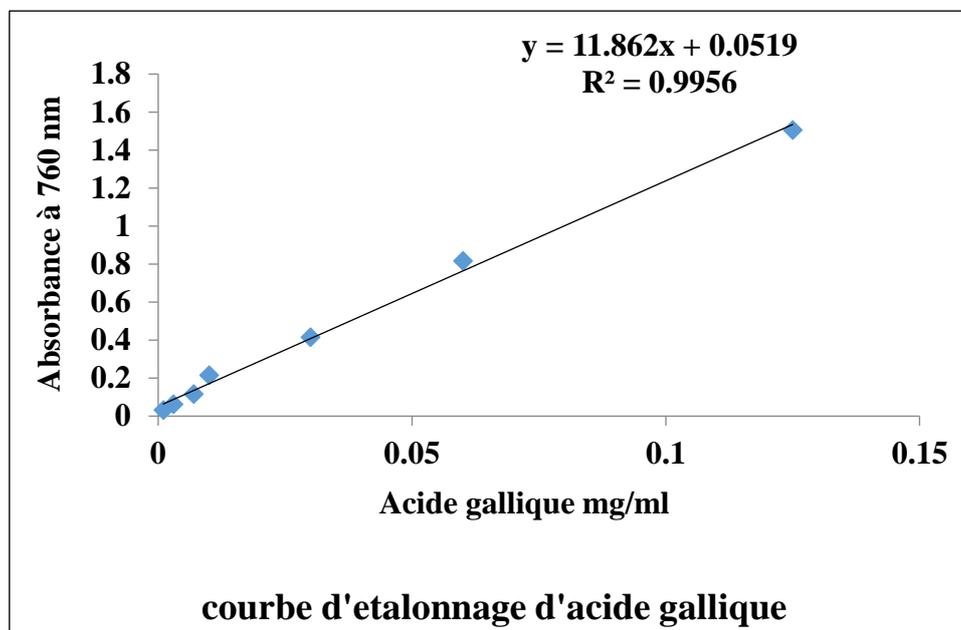
### Z

Zhang, C., Jiang, L., Xu, X., & Li, X. (2017). Beneficial effects of grape seed proanthocyanidin extract on intestinal dysfunction in a piglet model of intrauterine growth retardation. *Nutrients*, 9(12), 1310.

# Annexes



**Annexe I :** Photographie du test de point de fusion.



**Annexe II :** Courbe d'étalonnage pour le dosage PPT.



**Annexe III :** Photographie d'une margarine élaborée enrichie à 100ppm de l'extrait phénolique des grains de raisin.



**Annexe IV :** Photographie de la margarine enrichie à 25ppm de l'extrait phénolique des grains de raisin pendant le stockage à des conditions réelles (test de Schaal).

## **Résumé**

L'objectif de cette étude est l'incorporation de l'extrait phénolique des grains de raisin à différentes concentrations (25, 50 et 100 ppm) dans la margarine et de les comparer à une margarine préparée avec de la vitamine E synthétique et à un témoin sans aucune addition. L'analyse chimique a démontré que l'extrait phénolique des grains de raisin est riche en composés phénoliques totaux avec une teneur de 1,45g EAG/ 100g MS avec une excellente activité antioxydante ( $IC_{50}$  0.8mg/ml). L'effet de l'ajout d'extrait phénolique des grains de raisin sur la qualité de la margarine a été étudié en termes de stabilité oxydative, propriétés physicochimiques et microbiologiques. Les résultats ont montré que l'extrait phénolique des grains de raisin a augmenté la capacité antioxydante de la margarine, ce qui a permis d'augmenter sa résistance à l'oxydation. De plus, les analyses physico-chimiques et microbiologiques ont confirmé que la margarine élaborée répondait aux normes de qualité établies pour une margarine commerciale.

**Mots clés :** Grains de raisin, composés phénoliques, margarine, stabilité oxydative.

## **Abstract**

The objective of this study is to incorporate the phenolic extract from grape grains at different concentrations (25, 50 and 100 ppm) in margarine and to match it with a margarine prepared with synthetic vitamin E and a control without any addition. Chemical analysis has shown that the phenolic extract of grape grains is rich in total phenolic compounds with a content of 1.45g EAG/ 100g DM with excellent antioxidant activity ( $IC_{50}$  0.8mg/ml). The effect of the addition of phenolic extract from grape grains on margarine quality has been studied in terms of oxidative stability, physicochemical and microbiological properties. The results showed that the phenolic extract of grape grains increased the antioxidant capacity of margarine, which increased its resistance to oxidation. In addition, the physico-chemical and microbiological analyses confirmed that the margarine produced met the quality standards established for a commercial margarine.

**Key words:** Grape grains, phenolic compounds, margarine, oxidative stability.