

L'ANALYSE DES CORPS GRAS ALIMENTAIRES

LE PLAN :

- I. Introduction
- II. Des généralités sur les corps gras
- III. Analyses des corps gras
- IV. Recherche d'altération
- V. Recherche d'adultération
- VI. L'huile d'olive

I -INTRODUCTION

La production des corps gras a pour but essentiel l'alimentation sans pour cela sous-estimer le rôle important des huiles dans l'industrie (les huiles siccatives pour la préparation des peintures).

Dans l'alimentation, ils se présentent soit sous forme apparente tels que le beurre, l'huile ou sous forme dissimulée dans les aliments tels que le lait, les fromages, les œufs...etc. Dans les deux cas, ils sont indispensables au maintien de la santé chez l'homme.

Du fait de leur importance, ils sont soumis à un contrôle rigoureux afin de juger de leur qualité, Déterminer leur composition en acides gras et aussi détecter les altérations possibles.

II-DES GENERALITES SUR LES CORPS GRAS

1-DEFINITIONS :

1)-Basée sur les propriétés organoleptiques. Les corps gras alimentaires sont des produits liquides (huile) ou solides (beurre) :

- De couleur jaunâtre ;
- Au toucher onctueux ;
- Le plus souvent de saveur fade ;
- A l'état de fraîcheur, les matières grasses doivent présenter une neutralité parfaite.

2)-Les corps gras alimentaires (CGA) sont constitués principalement de lipides qui sont des esters d'acides gras et d'alcool. Les lipides se présentent soit à l'état apparent (huile, beurre), soit à l'état dissimulé (viandes).

Huiles et graisses CGA D'origine animale ou végétale composées uniquement de triglycérides et quelques constituants mineurs

Beurre et margarine sont des émulsions d'une phase aqueuse dans une phase grasse.

2-CLASSIFICATION ET COMPOSITION :

❑ Selon l'origine : Les corps gras peuvent avoir deux origines bien distinctes :

- Origine animale : Laitière (lait, crème, beurre, fromages), viandes et poissons consommés...
- Origine végétale : Parmi les graisses d'origine végétale on distingue les huiles et les margarines.

- ❑ Selon le point de fusion On différencie généralement les huiles des graisses par leur point de fusion.

➤ Les huiles : sont des corps gras liquides à la température de 15 °C,

➤ Les graisses : sont plus ou moins solides à 15°C ; on dit aussi « concrètes ».

- ❑ Selon la structure chimique Les corps gras alimentaires sont majoritairement constitués de lipides. On peut classer ces lipides en deux fractions :

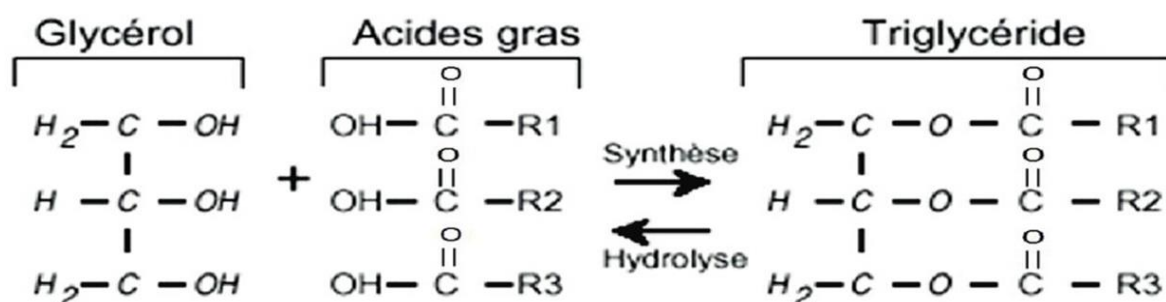
1. Les saponifiables (à base d'acides gras)
2. Les insaponifiables

LES CONSTITUANTS MAJEURS SAPONIFIABLE	LES CONSTITUANTS MINEURS L'INSAPONIFIABLE
Les triglycérides Les acides gras Les phospholipides	Les stérols Les vitamines Tocophérols et alcools triterpéniques

A -les Lipides saponifiables :

Quantitativement la plus importante fraction, représentée principalement par les triglycérides qui sont des esters d'acides gras et d'alcool qui est le glycérol.

a-1- Acides Gras: Un acide gras est constitué d'atomes de carbone (C) formant la chaîne carbonée, d'atomes d'hydrogène (H) saturant les liaisons autour du carbone et d'oxygène (O) en bout de chaîne (groupe carboxyle COOH)



- Les acides gras libres : molécules peu abondantes sous cette forme dans les matières grasses fraîches. Les acides gras se distinguent par :
 - Le nombre d'atomes de carbone : Il varie de 4 à 24. Ce nombre est le plus souvent pair (règne végétal), parfois impair (règne animal).
 - L'insaturation (Δ) ou nombre de doubles liaisons éthyléniques ($\text{C}=\text{C}$)
1. 0 Doubles liaisons : L'acide gras est saturé. Trouvé généralement dans les graisses et il est nocif à la santé.

2. 1 Double liaison : L'acide gras est mono-insaturé.
3. Plusieurs doubles liaisons : L'acide gras est poly-insaturé.
- La forme des doubles liaisons (isomérisation géométrique) : la forme cis et Trans

2-Lipides simples :

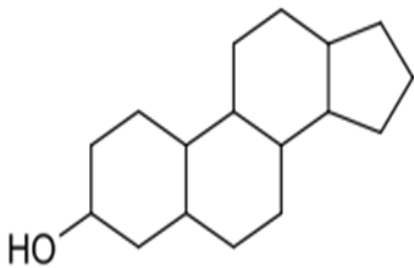
- ✓ Glycérides

Les lipides alimentaires sont représentés majoritairement par les triglycérides (95-98%). Un triglycéride est constitué d'une molécule de glycérol estérifié par trois molécules d'acides gras semblables ou différents

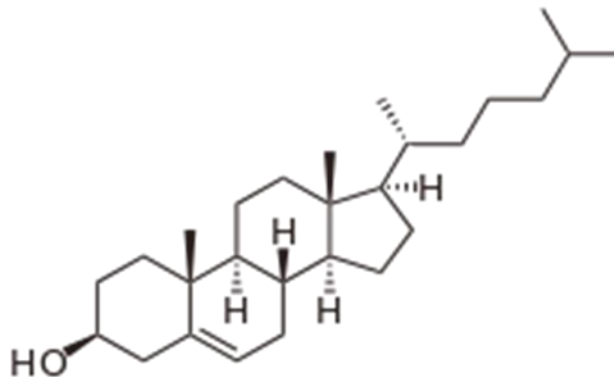
3- Lipides complexes : Les lipides complexes sont des lipides qui contiennent en plus du carbone, hydrogène et oxygène, un ou plusieurs hétéroatomes (Phosphore, azote, soufre

B. Les lipides insaponifiables : La fraction insaponifiable est constituée de composés qui après hydrolyse basique (saponification), sont très peu solubles dans l'eau mais solubles dans des solvants traditionnels des corps gras.

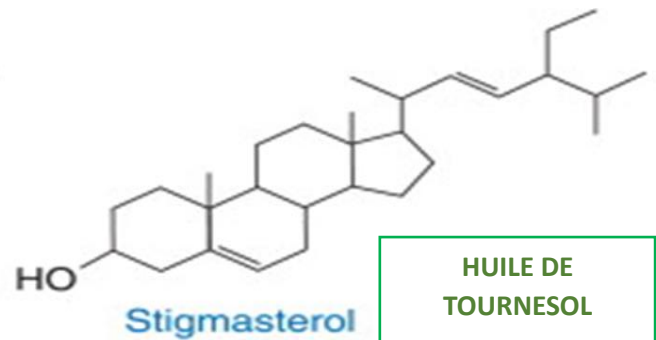
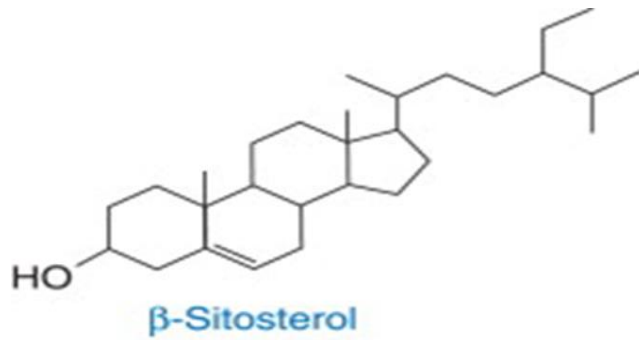
-1- Stéroïdes : On les trouve à l'état libre ou estérifié par un acide gras. Dans le règne animal, le principal stérol est le cholestérol ; dans le règne végétal, on parle de phytostérols.



Noyau stérol

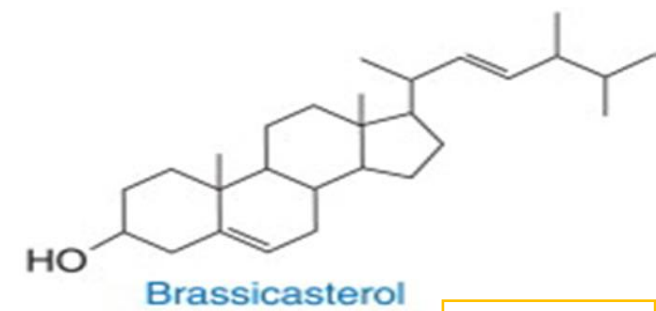
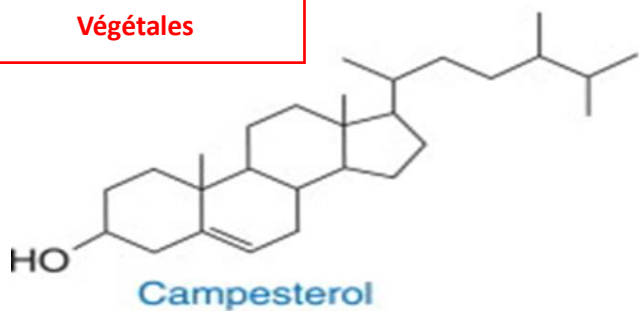


Cholestérol

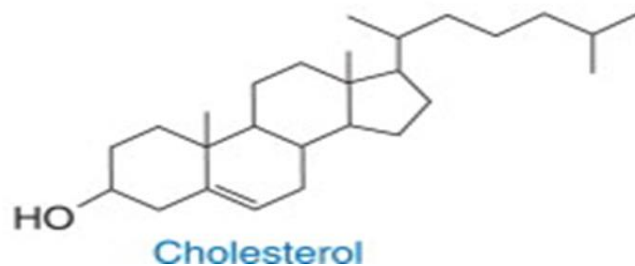


HUILE DE
TOURNESOL

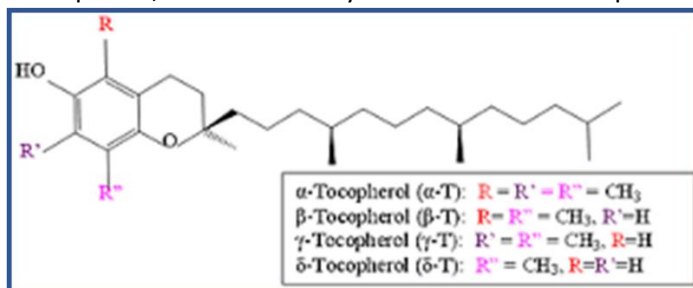
Huile Et Graisse
Végétales



Huile De
Colza



b-2- Tocophérols : Les tocophérols sont des composés possédant à la fois une activité vitaminique et une activité antioxydante. Alors que l'activité vitaminique décroît de l' α tocophérol au δ tocophérol, l'activité antioxydante croît de l' α tocophérol au δ tocophérol.



b-3- Pigments : Les carotènes, caroténoïdes (xanthophylles) et chlorophylles contribuent à la couleur des huiles.

Les chlorophylles sont des substances colorantes et antioxydantes à l'obscurité et pro oxydantes en présence de la lumière,

Leur teneur dans le cas d'huile d'olive dépend aussi bien du procédé d'extraction que du stade de maturité.

Autres constituants : ➤ Vitamines : les corps gras renferment également les vitamines A, D, E et K. alcools triterpéniques

Remarque : Une teneur faible en chlorophylle favorise plus de stabilité pour l'huile car elles sont pro oxydantes en présence de la lumière, alors que les teneurs élevées en caroténoïdes agissent beaucoup plus sur la stabilité de l'huile en raison de leur propriété antioxydante

3-PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

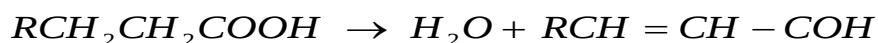
- Etat naturel et aspect : Les corps gras purs sont incolores, mais ils sont plus ou moins colorés en jaune ou en brun. Les corps gras d'origine végétale renferment toujours de la chlorophylle.

Généralement, à l'état de pureté les corps gras possèdent l'odeur des matières qui les ont fournis.

- Densité : Leur densité est inférieure à celle de l'eau.
- Le point de fusion et le point de solidification : Ils permettent d'apprécier le degré de pureté d'un corps gras.
- Solubilité : Tous les acides gras dont le nombre de carbone est supérieur à 8 sont insolubles dans l'eau et sont généralement solubles dans les solvants organiques tels que l'éther, le chloroforme et le benzène.
- La viscosité : diminue en fonction de l'insaturation ainsi qu'avec le chauffage. Elle augmente avec l'oxydation et le poids moléculaire.
- Conductibilité électrique : Les huiles sont bonnes conductrices d'électricité à l'exception de l'huile d'olive.
- Action de la chaleur :

On assiste à deux cas :

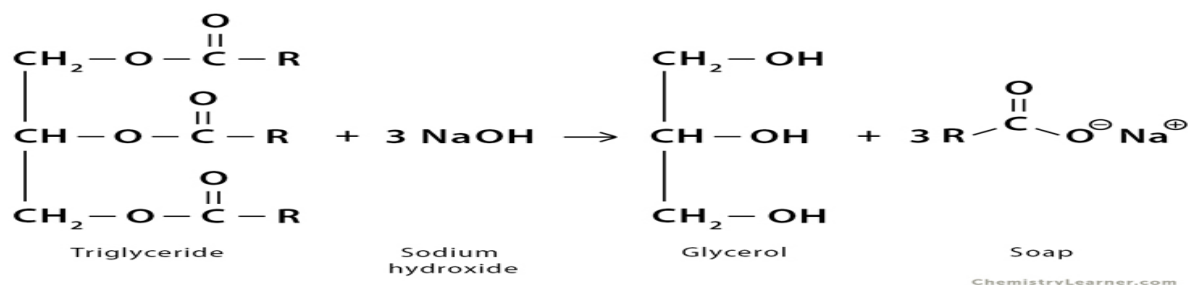
- $T^{\circ} < 300^{\circ}\text{C}$: il y'a réaction de **décarboxylation**.
- $T^{\circ} \geq 300^{\circ}\text{C}$: il y'a **déshydratation interne et apparition d'un aldéhyde insaturé « acroléine »** qui provoque chez l'homme des troubles généraux particulièrement une atteinte hépatique appelée « acroléinose ».



3-PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

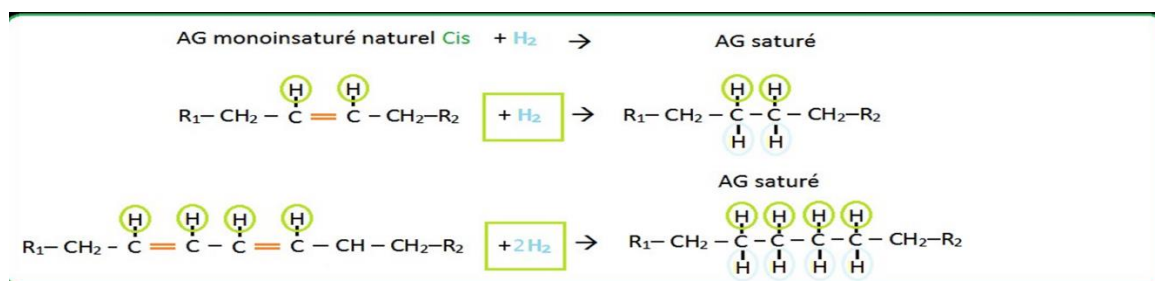
A-PROPRIÉTÉS DUES À LA FONCTION CARBOXYLE

Hydrolyse et saponification : L'hydrolyse des triglycérides libère un ou plusieurs A.G. La réaction peut se faire par l'acide sulfurique ou par voie enzymatique. La saponification est une hydrolyse alcaline par KOH ou NaOH, conduisant à la formation de savons avec les cations monovalents ou bivalents : les savons naturels sont des sels de sodium



B-PROPRIÉTÉS DUES AUX DOUBLES LIAISONS :

1-Hydrogénation : Elle se réalise en présence de catalyseurs (nickel finement divisé), par un courant d'hydrogène, les doubles liaisons des A.G insaturés des triacylglycérols sont saturées. Cette réaction est utilisée dans l'industrie alimentaire pour améliorer la conservation des graisses



2-Oxydation : Leur oxydation est d'autant plus importante qu'il y'a de doubles liaisons. L'oxydation des corps gras commence toujours par la formation de peroxydes instables qui se fragmentent rapidement pour donner lieu à des composés oxygénés volatils à chaîne courte : aldéhydes et cétones. Ces composés sont responsables de l'odeur et du goût désagréables caractéristiques du rancissement.



Remarque :

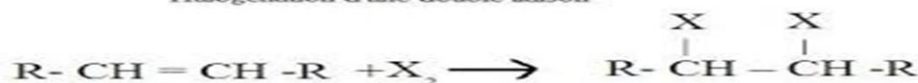
Il faut noter aussi que parmi les altérations susceptibles de toucher les huiles et les graisses est l'auto-oxydation des huiles et des graisses à l'air libre qui a pour résultat :

1- Le rancissement : qui produit des peroxydes puis, par rupture de la chaîne, des aldéhydes responsables de l'odeur, et des acides (tous toxiques).

2- La siccativité : des huiles polyinsaturées comme l'huile de lin, par fixation du dioxygène, se polymérisent en vernis et solides imperméables.

3-Fixation Des Halogènes A la température ordinaire, l'iode se fixe sur la ou les doubles liaisons donnant un dérivé halogéné de l'acide gras insaturé (2 atomes d'iode par double liaison). Cette réaction est utilisée pour établir la proportion d'acides gras insaturés d'une matière grasse. Il s'agit en fait d'une évaluation de l'aptitude des acides gras à rancir : plus il y'a des insaturations sur l'acide gras, plus il serait sensible à l'O₂.

Halogénéation d'une double liaison

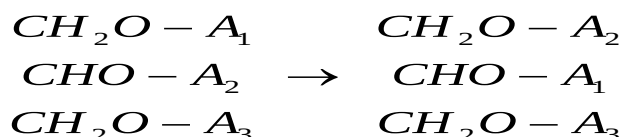


C-AUTRE PROPRIETES

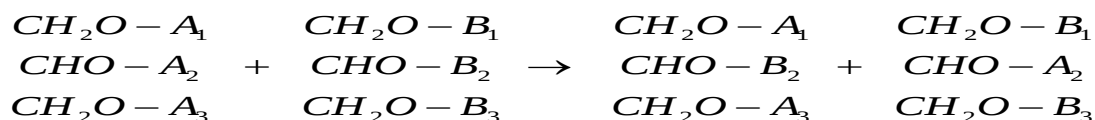
Réaction de trans-estérification :

Dans des conditions appropriées de température et de milieu (absence d'humidité et présence de catalyseur), les chaînes d'acides gras des triglycérides peuvent s'échanger les uns avec les autres :

-Soit à l'intérieur d'un même triglycéride. C'est la trans-estérification intramoléculaire



-Soit entre triglycérides différents. C'est la trans-estérification intermoléculaire.



III-ANALYSE DES CORPS GRAS :

BUT DE L'ANALYSE

L'examen des matières grasses a pour but de :

- Vérifier leur identité(origine)
- Dépister la fraude s'il y a lieu (mélange d'huiles de faible coût à des produits à forte valeur ajoutée telle que l'huile d'olive, de noix).
- Déterminer leur composition en acides gras et leur qualité pour la consommation

Il importe d'en prélever avec soin un échantillon moyen et de procéder à son homogénéisation.

LE CONDITIONNEMENT

Au niveau du conditionnement des échantillons pour laboratoire, il est important de respecter un certain nombre de dispositions précises, à savoir :

- ❖ Utiliser des récipients propres et secs en matériaux inertes vis-à-vis des matières grasses. C'est ainsi qu'il faut proscrire tout contenant renfermant du Fer ou du Cuivre du fait du rôle pro oxydant qu'exercent ces métaux sur les huiles et corps gras. Les récipients en verre sont de ce fait fortement recommandés.
- ❖ Remplir les récipients en laissant un volume d'air min pour permettre la seule dilatation du corps due aux variations de T°.
- ❖ Protéger les échantillons durant leur stockage de la lumière et de la chaleur.

Détermination Des Caractères Physiques :

1-La Masse Volumique :La détermination de la masse volumique est réalisée à l'aide d'un pycnomètre selon des méthodes normalisées (NF ISO 6883 ou UICPA 2-101).

2-Indice De Réfraction : (ISO 6320)

Principe :

- Les huiles et graisses possèdent des pouvoirs réfringents différents et font dévier, selon leur nature, plus ou moins les rayons lumineux qui les traversent.
- Il est mesuré suivant la norme ISO 6320 à 20 °C pour les huiles fluides et à 40 °C pour les graisses. L'indice de réfraction est mesuré à l'aide de réfractomètres, de type Abbe,
- La température est choisie de façon que le corps soit entièrement liquéfié.
- L'indice de réfraction est mesuré sur le corps gras anhydre et filtré.

Interprétation des résultats :

L'indice de réfraction dépend, de **la composition chimique** du corps gras et de **la température** :

- Il croît avec l'insaturation ou la présence sur les chaînes grasses de fonctions secondaires.
- C'est une fonction linéaire décroissante de la T°.
- On note un rapport étroit entre l'indice de réfraction et l'indice d'iode. Pour une huile ni oxydée ni polymérisée, les deux indices varient dans le même sens.
- Indice de réfraction permet de déceler les falsifications

Huiles riches en acide oléique 1,468 à 1,472

Huiles riches en acide linoléique 1,471 à 1,477

Huiles riches en acide linoléique 1,480 à 1,523

Graisses animales (40 °C) 1,470 à 1,480

3-COULEUR : La méthode la plus utilisée sur le plan industriel et commercial est : la méthode **LOVIBOND** (NF ISO 15-305)

- Consiste à comparer la couleur de l'échantillon à un jeu de verres colorés **jaunes** et **rouges** dont la superposition permet de réaliser une couleur identique à celle de l'échantillon.
- Chaque verre porte l'indication de son nombre d'unités Lovibond et ces indications sont additives (ex : le verre 5R=3R+2R)
- Le rapport des valeurs des verres jaunes et

des verres rouges, est précisé dans la norme pour chaque type de corps gras.

Ex : **huile de coprah max 20 unités jaunes, 2 rouges max**

4-POINT DE FUMEE – POINT D'ECLAIR – POINT DE FEU

- **Point de fumée** : dont la détermination est très imprécise, est la T° à laquelle l'échantillon chauffé progressivement dans des conditions bien définies, émet des fumées de façon continue. On utilise pour cette détermination l'appareil de Cleveland
- **Point d'éclair** : la T° à laquelle se produit, en présence d'une flamme, l'inflammation nette des vapeurs de l'échantillon chauffé. On utilise l'appareil de Pensky Martens
- **Point de feu** : la T° à laquelle, si on continue à chauffer l'échantillon après l'observation du point d'éclair, l'huile elle-même prend feu et brûle pendant au moins 5 sec, après le retrait de la flamme

Note : les acides gras ont un point de fumée, un point d'éclair et un point de feu très inférieurs à celui des triglycérides correspondant. Il en résulte que les points de fumée, d'éclair et de feu d'une huile varient considérablement en fonction de son acidité libre.

Le point d'éclair est utilisé pour évaluer la teneur en hexane résiduaire des corps gras

5-Viscosité : Il n'existe pas de méthode **particulière** pour mesurer la viscosité des corps gras. On utilise les méthodes par écoulement employées pour les produits pétroliers.

- ✓ La viscosité diminue en fonction de l'insaturation ainsi qu'avec le chauffage.
- ✓ Elle augmente avec l'oxydation.

LES DETERMINATIONS CHIMIQUES

A-Détermination Des Constituants Majeurs

- I. LES INDICES
- II. LES TRIGLYCÉRIDES
- III. LES ACIDES GRAS
- IV. LES PHOSPHOLIPIDES

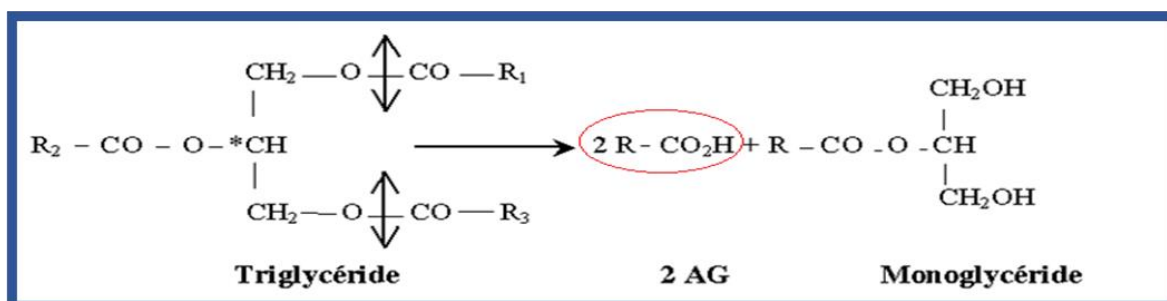
I. LES INDICES

1/INDICE D'ACIDE : ISO 1740

Les matières grasses s'altèrent par vieillissement en donnant naissance, par hydrolyse, à des acides gras.

L'hydrolyse des CG peut être soit chimique (présence d'eau) ou enzymatique par les enzymes lipolytiques (huile de palme, de karité, d'olive)

Cette acidité peut être mesurée par alcalimétrie, en milieu éthéro-alcoolique, à l'aide de potasse alcoolique titrée.



Il est exprimé :

- **L'indice d'acide est le nombre de mg de potasse alcoolique(KOH) nécessaires pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 g de matière grasse.**
- Acidité : est le pourcentage en gramme d'acides gras libres (pourcentage en gramme d'acide oléique)

➤ Mode Opératoire :

- -Peser, à 0,01g près, dans une fiole conique, 5 à 10 g de la MG.

- -Ajouter, à la PE, 50 à 100 ml du mélange éthanol-éther di éthylique et dissoudre la matière grasse.
- -Ajouter 0,1ml de la solution de $\phi\phi$.
- -Titrer à l'aide de la solution alcoolique de KOH (0.1 N) jusqu'à apparition d'une coloration rose pale persistante durant au moins 10s.
- Soit n la chute de burette en ml

➤ **Expression des résultats :**

1L KOH 1N	→	PM KOH = 56,11 g
1L KOH 0,1N	→	5,611 g KOH
1ml KOH 0,1N	→	5,611 mg KOH
n ml KOH 0,1N	→	n 5,611 mg KOH
n 5,611(mg)	→	PE (g)
IA	→	1 (g)

$$IA = (n \cdot 5,611 / PE) \text{ mg KOH /gr}$$

Calcul de l'acidité :

L'acidité **A** peut s'exprimer en grammes pour 100 d'AG libre (selon la nature du corps gras) :

En acide palmitique (M=256) => huile de palme

En acide laurique (M=200) => les huiles de coprah, de palmiste et de laurier.

En acide oléique (M=282) => Pour les autres graisses ou huiles

1 L KOH 1N	→	M de l'acide gras choisi en g
1 L KOH 0,1N	→	M / 10 g
1 ml KOH 0,1N	→	M / 10000 g
n ml KOH 0,1N	→	n M / 10000 g
n M / 10000 (g)	→	PE (g)
A	→	100 g

$$A = (n \cdot M / 100 \cdot PE) \text{ g\%}$$

➤ **Interprétation :** Une huile de bonne conservation doit présenter une acidité nulle ou faible,

On ne tolère pas que celle-ci dépasse 2 g % en acide oléique ; correspondant à un IA d'environ 4 mg KOH / g.

Remarque

1. **L'HUILE DE PALME** : est une huile végétale extraite de la pulpe des fruits du palmier à huile (*Elaies guineensis*), un arbre originaire d'Afrique tropicale
2. **HUILE DE PALMISTE** : est extraite des graines - les noyaux - du fruit du palmier à huile
3. **L'HUILE DE COPRAH** : Parfois appelée huile de Coco désodorisée, est issue de la pulpe séchée de la noix de Coco, contrairement à l'huile de Coco vierge qui est issue de la pulpe fraîche et garde une délicieuse odeur de Coco.

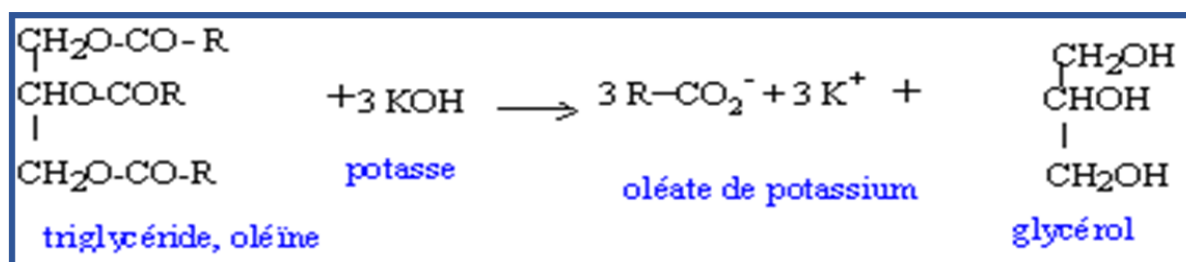
2/INDICE DE SAPONIFICATION

L'indice de saponification est la quantité de potasse (KOH) exprimée en **mg nécessaire pour saponifier **1 gr** de corps gras.**

Cet indice est déterminé suivant la norme NF ISO 3657.

Il est nécessaire d'opérer :

- en phase homogène ;
- à température élevée en présence d'un excès d'une solution éthanolique de potasse. Cet excès est ensuite dosé par retour, ce qui permet de déterminer la quantité de potasse consommée



➤ Expression des résultats :

1L HCl 1N	1L KOH 1N
1L HCl 1N	56,11 g KOH
1L HCl 0,5 N	0,5. 56,11= 28,05 g KOH
1ml HCl 0,5N	28,05 mg KOH
($n_0 - n$) ml HCl 0,5 N	($n_0 - n$).28,05 mg KOH
($n_0 - n$). 28,05 mg KOH	PE (g) de MG
IS	1 g

$$IS = (n_0 - n).28,05 / PE$$

➤ Interpretation:

- Il permet d'apprécier la longueur de la chaîne hydrocarbonée;
- Pour un poids donné de triglycéride, la quantité de KOH nécessaire à la saponification augmente avec la diminution de longueur de chaîne des acides gras.

- Lorsque le corps gras est un acide gras l'**IS** et l'**IA** ont alors la même valeur.

Exemples :

Coprah 255 à 260 Beurre 215 à 235

Palme 195 à 205

Soja 188 à 195 Colza 170 à 182 Arachide 189 à 196

Olive 185 à 196 Tournesol 188 à 193

Les huiles comestibles **Is**
varie entre 185-200

3/ INDICE D'IODE

C'est le nombre de **grammes** d'iode fixé par **100 g** de corps gras.

Il est déterminé suivant la norme NF ISO 3961. En présence d'un large excès d'halogénure d'iode, l'iode est fixé sur les doubles liaisons en une heure. L'iode non consommé est ensuite dosé par le thiosulfate. Plusieurs méthodes sont proposées :

- méthode de Wijs en présence de trichlorure d'iode ;
- méthode de Hanus en présence de monobromure d'iode ;
- méthode au brome.

Expression des résultats :

PM de l'iode = 126,9. On a :

1L Na ₂ S ₂ O ₃ 1N	126,9 g d'I
1L Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N	12,69 g d'I
1ml Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N	12,69 mg d'I=0,01269g
(n ₀ -n) ml Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N	(n ₀ -n).12,69 mg d'I
(n ₀ -n).12,69 mg d'I	PE g de MG
I _i	100g

L'indice d'iode sera égale à :

$$I_i = (n_0 - n) \times 0,01269 \times 100 / PE = (n_0 - n) \times 1,269 / PE$$

n: nombre de ml de la solution de Na₂S₂O₃ 0,1N utilisé pour le dosage.

n₀ : nombre de ml de la solution de Na₂S₂O₃ 0,1N utilisé pour le blanc.

➤ Remarque

Ces trois méthodes donnent des résultats équivalents mais il est aussi possible d'obtenir le résultat par le calcul lorsque la composition en acides gras est bien connue, sachant que l'indice d'iode pour l'acide oléique est de 90, 181 pour le linoléique et 274 pour le linoléique

$$\text{indice d'iode} = \frac{(90 \times \% \text{oléique}) + (181 \times \% \text{linoléique}) + (274 \times \% \text{linoléique})}{100}$$

➤ **Interprétation des résultats :**

L'indice d'iode permet de classer les huiles en :

- ☐ Huiles **non siccatives** (olive, arachide, amande, colza, navette) d'indices d'iode inférieurs à 100,
- ☐ Huiles **demi-siccatives** (coton, sésame, maïs, soja) d'indices d'iode compris entre 100 et 130,
- ☐ Huiles **siccatives** (noix, lin) d'indices d'iode supérieurs à 130.

3/ INDICE DE PEROXYDE (IP)

Les premiers composés formés au cours de l'oxydation sont les peroxydes ou les hydro peroxydes.

Ceux-ci vont ensuite évoluer vers des composés plus stables : aldéhydes, cétones, acides.

L'indice de peroxyde représente l'état d'oxydation au moment du dosage.

L'indice de peroxyde est le nombre de microgrammes d'oxygène actif contenus dans un gramme de corps gras et susceptibles d'oxyder l'iodure de potassium

➤ **Mode opératoire :**

Le dosage peut être réalisé selon les normes NF T 60-220 et ISO 3960.

Après mise en solution du corps gras dans du solvant (chloroforme-acide acétique 10-15 v/v , on ajoute l'iodure de potassium en solution saturée.

Après un temps de repos, on dose l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon

. Il est exprimé en:

- 1. microgrammes par gramme*
- 2. en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme*

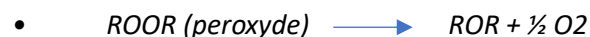
3. milli molécule d'oxygène /Kg

Calculs et expression des résultats :

PE la prise d'essai en grammes

n le nombre de millilitres de thiosulfate versés dans le dosage

n0 utilisés dans la réaction à blanc



1 molécule de peroxyde libère $\frac{1}{2}$ molécule d'oxygène (soit un atome d'oxygène) pour oxyder le I- (du KI) en I₂

1 molécule de peroxyde $\rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2$ (1atome d'Oxygène) $\rightarrow 16$ gramme $\rightarrow 2$ eq d'O₂

$\frac{1}{2}$ molécule de peroxyde $\rightarrow \frac{1}{2} \text{O}$ ($\frac{1}{2}$ atome d'oxygène) $\rightarrow 8$ gramme $\rightarrow 1$ eq d'O₂

1 l Na₂S₂O₃ (N) $\rightarrow 1$ eq $\rightarrow 8$ g d'O₂ $\rightarrow \frac{1}{2}$ molécule de peroxyde

1 ml Na₂S₂O₃ (N) $\rightarrow 1$ meq $\rightarrow 8$ mg d'O₂ $\rightarrow \frac{1}{2}$ millimolécule de peroxyde

1 ml Na₂S₂O₃ (N/100) $\rightarrow 0.01$ meq $\rightarrow 0.08$ mg d'O₂ $\rightarrow 1/200$ millimolécule de peroxyde

$(n-n_0)\text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ N}/100 \rightarrow (n-n_0)*0.01 \text{ meq} \rightarrow (n-n_0)*0.08 \text{ mg d'O}_2 \rightarrow (n-n_0)/200 \text{ millimolécule peroxyde}$

- **Résultat en meq d'O₂/Kg de matière grasse :**

$(n-n_0)*0.01 \text{ meq} \rightarrow P \text{ (g)}$

IP $\rightarrow 1000 \text{ g} = 1\text{kg}$

$$IP = \frac{(n-n_0)*10}{P} \text{ meq d'O}_2/\text{Kg de matière grasse}$$

- **Résultat en millimolécules de peroxyde /Kg de matière grasse :**

$(n-n_0)/200 \text{ millimolécule de peroxyde} \rightarrow P \text{ (g)}$

IP $\rightarrow 1000 \text{ g} = 1\text{kg}$

$$IP = \frac{(n-n_0)*5}{P} \text{ millimolécules de peroxyde /Kg de matière grasse}$$

- **Résultat en µg d'O₂/g de matière grasse:**

Conversion:

$(n-n_0)*0.08 \text{ mg d'O}_2 = (n-n_0)*80 \text{ µg d'O}_2$

Calcul:

$(n-n_0)*80 \text{ µg d'O}_2 \rightarrow P \text{ (g)}$

IP $\rightarrow 1\text{g}$

$$IP = \frac{(n-n_0) \cdot 80}{p} \mu\text{g d'O}_2/\text{g de matière grasse}$$

$$IP (\mu\text{g/g}) = 16 IP (\text{mol/kg}) = 8 IP \text{ meq d'O}_2/\text{kg}$$

➤ **Remarque : Les** valeurs IP basses ne signifient pas stabilité durant le stockage.

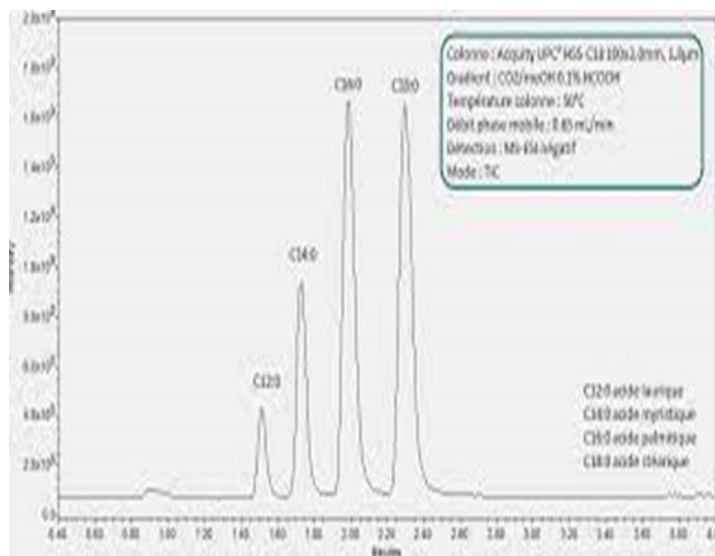
Le recours à la détermination des coefficients d'absorption en UV (K232, K270) des liaisons conjuguées, renseigne sur la présence ou l'absence de précurseurs ou du début d'oxydation et donc sur la prévision de la stabilité.

II. LES TRIGLYCERIDES

Ce sont les principaux constituants des corps gras (97 à 99 %). De ce fait, de très nombreux auteurs se sont penchés sur l'analyse des triglycérides.

L'analyse peut se faire soit par :

1. Chromatographie couche mince
2. CPG
3. Chromatographie liquide



P : Acide palmitique

S : Acide stéarique

O : Acide oléique

Po : Acide palmitoléique

My : Acide myristique

L : Acide linoléique

Ln : Acide linoléique

Ga : Acide gadoléique

NI : non identifié

Huile d'olive	Huile de tournesol
OOL 16,7	LLL 36,3
POL 10,9	OLL 29,1
OOO 31,3	PLL 11,3
POO 22,6	

« COMPOSITION CENTESIMALE MASSIQUE TRIGLYCERIDIQUE »

Remarque : La connaissance des compositions triglycéridiques des huiles et graisses est essentielle pour leur caractérisation. Ainsi, une composition similaire en acides gras pour deux corps gras d'origine botanique différente peut conduire à une composition dissemblable en triglycéride

III. LES ACIDES GRAS

Les acides gras étant les constituants essentiels des triglycérides, c'est par leur connaissance que l'analyste peut déterminer les caractéristiques d'identité des corps gras, selon :

- la présence ou non de certains acides gras ;
- les proportions des acides gras entre eux.

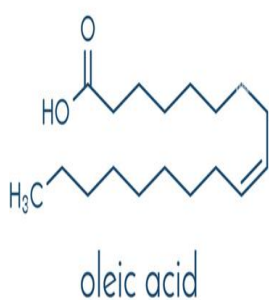
Les acides gras peuvent être analysés sous forme libre, mais, généralement les acides gras sont analysés après désactivation sous forme ester.

Les méthodes d'estérification sont nombreuses. Le choix s'effectuera en fonction des acides gras à analyser : présence d'acides gras libres, d'acides gras à chaîne courte, d'acides gras à fonction alcools ou acides...

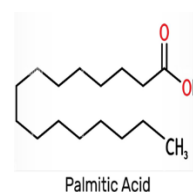
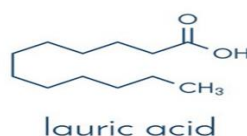
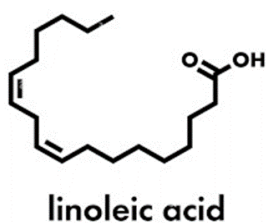
L'analyse des acides gras se fera par CPG ou HPLC

	Ac Laurique C12	Ac palmitique C16	Ac oléique C18 1	Ac linoléique C18 2
COPRAH	++			
PALMISTE	++			
PALME		++		
OLIVE			++	
TOURNESOL				++
SOJA				++
MAIS				++
COLZA			++	

Principaux Acides Gras De Certaines Huiles



REMARQUE



L'huile d'olive possède la particularité d'être très riche en un acide gras mono insaturé, l'acide oléique (C18 : 1w9 > 60 %), accompagné de trois autres acides gras principaux l'acide linoléique (C18 : 2w6),

IV. LES PHOSPHOLIPIDES

Les phospholipides forment des mélanges complexes présents dans la plupart des matières grasses végétales ou animales. Les teneurs sont très variables (de quelques milligrammes par kg à des grammes par kg)

1-Dosage par le phosphore: En se basant sur un poids moléculaire moyen, la quantité de phospholipides se déduit de la teneur en phosphore mesurée.

$$\text{Phospholipides} = \text{Phosphore} \times 26,5$$

1 mg de phosphore correspondant en général à 26,5 mg de phospholipides.

Différentes méthodes permettent de doser le phosphore: Méthodes colorimétriques ;Méthode par spectrométrie d'absorption atomique

2- Dosage des phospholipides Dans les échantillons à teneur élevée en phospholipides, il est possible de déterminer la teneur directement par précipitation à l'acétone, lavage, puis gravimétrie.

3- Phospholipides individuels Cette analyse peut se faire :par chromatographie couche mince sur gel de silice ;par chromatographie liquide haute pression

Détermination des constituants mineurs

- I. Fractionnement de l'insaponifiable
- II. La fraction stérolique
- III. Alcools triterpéniques, tocophérols
- IV. Colorants et vitamines

I. FRACTIONNEMENT DE L'INSAPONIFIABLE

La fraction insaponifiable ne représente généralement que 0,5 à 2 % des corps gras. Alors que la fraction saponifiable ne contient que des triglycérides, la fraction insaponifiable est composée de différents groupes, chaque groupe ayant un nombre plus ou moins important de constituants

Après saponification du corps gras, la fraction insaponifiable peut être extraite (à l'aide d'hexane ou d'oxyde diéthylique) puis pesée après séchage.

Le fractionnement s'effectue généralement par CCM sur plaque de silice,

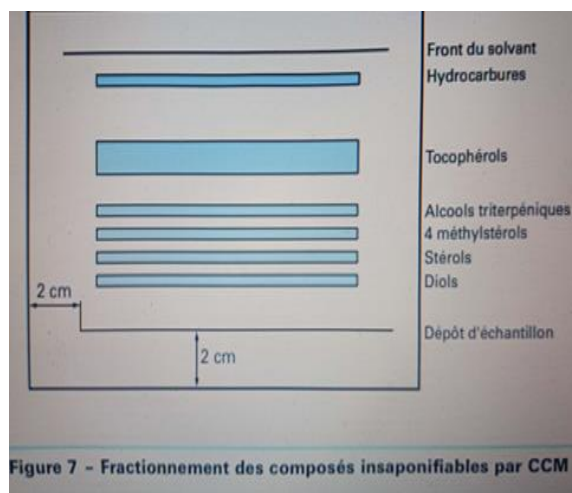


Figure 7 - Fractionnement des composés insaponifiables par CCM

II. LES STEROLS

Les stérols sont analysés par CPG. Les différents stérols sont identifiés par le temps de rétention relatif exprimé par rapport au β sitostérol, composé généralement majeur dans les huiles et graisses végétales, les graisses animales contenant essentiellement du cholestérol.

	Cholestérol	Brassicastérol	campesterol	Δ^7 stigmasténol	7avenostérol
Tournesol				++	++
Colza		++	++		
Matière grasse laitière ;poisson	++				

Stérols Caractéristiques De Quelques Corps Gras »

III. ALCOOLS TRITERPENIQUES, TOCOPHEROLS

Les alcools triterpéniques, les méthylstérols, sont séparés par CCM lors du fractionnement de l'insaponifiable (R_f légèrement supérieur à celui des stérols

- 1) Comme pour les stérols, les tocophérols peuvent être caractéristiques d'une huile et donc être utilisés comme marqueurs. Ainsi, le **δ -tocophérol** est caractéristique **des huiles de soja**. Il est en revanche absent des huiles d'olive.
- 2) La présence de **tocotriénol** dans une huile d'olive par exemple indique l'addition d'huile **de palme**.
- 3) Les diols triterpéniques, **érythrodiol et uvaol**, sont caractéristiques des huiles de **pépins de raisins** et de **grignons d'olive**. Ces composés permettent de mettre en évidence ces deux huiles dans des huiles d'autres natures.

IV. COLORANTS ET VITAMINES

Les colorants naturels des corps gras sont essentiellement des caroténoïdes et des chlorophylles.

Les caroténoïdes sont analysés à partir de la fraction insaponifiable en CLHP

La détermination de la teneur en vitamine A s'effectue par CLHP de la même manière que pour le carotène.

LA MESURE DE L'ALTERATION DU CORP GRAS (PARAMETRE DE QUALITE)

Les lipides sont des composés altérables en raison de la présence de chaînes grasses insaturées et de certains composés mineurs peu stables.

La présence, au contact des huiles et des graisses, d'oxygène, de lumière, d'eau, de matières organiques en suspension (huiles vierges), de traces métalliques, d'enzymes, est un facteur de dégradation.

- I. L'indice d'acide, Indice de Peroxyde
- II. Spectrométrie Ultraviolette
- III. Indice de Para Anisidine, Mesure de la Résistance à l'Oxydation
- IV. Les Composés Polaires Et Les Polymères De Triglycérides

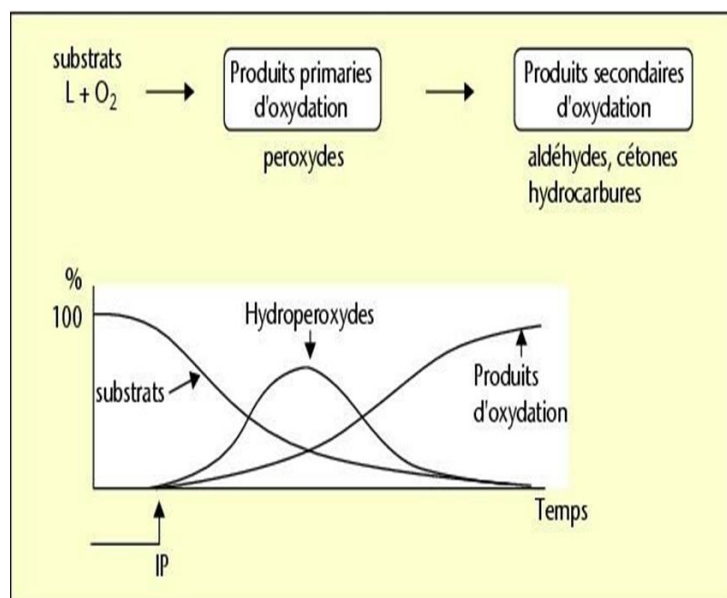
I. L'INDICE D'ACIDE, INDICE DE PEROXYDE

L'Indice de peroxyde IP représente l'état d'oxydation d'un corps gras au moment du dosage. L'indice de peroxyde ne peut en aucun cas rendre compte du passé oxydatif d'une matière grasse.

L'oxydation des chaînes grasses insaturées forme des peroxydes ou hydroperoxydes.

Ces composés sont labiles et se décomposent en composés plus stables : aldéhydes, cétones, acides. Aussi, de ce fait, l'indice de peroxyde évolue au cours du temps en passant par un maximum avant de décroître de telle sorte qu'un faible indice de peroxyde n'est plus à ce stade un critère fiable de la mesure de l'oxydation.

Il est alors nécessaire de déterminer l'indice d'anisidine et (ou) de réaliser une analyse organoleptique



Selon L'acidité nous pouvant classer l'huile d'olive en

- ✓ Huile d'olive vierge extra : huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0,8 g/100 g
- ✓ . Huile d'olive vierge : huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 2 g/100 g
- ✓ Huile d'olive lampante = l'acidité est supérieure à 2.5%

II. SPECTROMETRIE ULTRAVIOLETTE

L'analyse spectrométrique dans l'ultraviolet fournit des indications sur **la qualité** d'une matière grasse, sur son **état de conservation** et sur les **modifications dues aux processus technologiques du raffinage**.

Au cours de l'oxydation, particulièrement à des températures élevées, il peut y avoir un phénomène de conjugaison des doubles liaisons. Dans le cas des corps gras polyinsaturés, les diènes conjugués absorbent à 232 nm, alors que certains produits secondaires (cétones, α -dicétones) absorbent au voisinage de 268 nm. La mesure peut s'effectuer selon les normes UICPA 2.505 et NF ISO 3656.

Le coefficient $K\lambda$ d'extinction spécifique à la longueur d'onde λ est l'absorbance d'une solution à 1 % (poids/volume) pour un trajet optique de 1 cm

Les faibles extinctions sont observées dans les huiles fraîches et bien conservés

REMARQUE : La détermination du coefficient spécifique d'extinction dans l'ultraviolet à 270 nm (K_{270}) pour une solution d'huile à 1 % dans un solvant permettait de déterminer si l'huile avait été raffinée.

En effet le traitement thermique du raffinage et le passage sur terre activée entraînent d'une part l'élimination de composants mineurs et d'autre part une conjugaison des doubles liaisons des acides gras avec formation de diènes et de triènes conjugués qui absorbent entre 225 nm et 280 nm.



Le recours à la détermination des coefficients d'absorption en UV (K_{232} , K_{270}) des liaisons conjuguées, renseigne sur la présence ou l'absence de précurseurs ou du début d'oxydation et donc sur la prévision de la stabilité.

III. INDICE DE PARA ANISIDINE, MESURE DE LA RESISTANCE A L'OXYDATION

d

L'indice de para-anisidine (IpA) permet la quantification des composés aldéhydiques, souvent caractéristiques de l'odeur de rance ➡ mesure les produits II aire d'oxydation dans l'huile,

L'indice de para-anisidine est 100 fois l'augmentation d'absorbance d'une solution d'essai, mesurée à une largeur d'onde de 350 nm dans une cuve de 10 mm d'épaisseur, après réaction avec la para-anisidine dans les conditions de l'essai. C'est un indice sans unité

La connaissance des indices de peroxyde IP et de para-anisidine permet de déterminer la valeur TOTOX (Total Oxidation Value) :

$$\text{TOTOX} = 2 \text{ IP} + \text{IpA}$$

Selon l'OMS, le seuil de 26 ne doit pas être dépassé pour une huile alimentaire.

1. TotOx < 10 : huile de relativement bonne qualité et peu oxydée.
2. TotOx < 26 : huile acceptable pour la santé.
3. TotOx >26) : huile trop oxydée, trop dénaturée. Consommation potentiellement dangereuse pour la santé.

Mesure de la résistance à l'oxydation par le test de Swift :

Si l'on sait bien déterminer l'oxydation d'un corps gras, à un moment donné, il est beaucoup plus difficile d'évaluer sa résistance à l'oxydation. Celle-ci peut être estimée par des tests d'oxydation accélérés.

Le test de Swift modifié consiste à faire barboter un courant d'air dans le corps gras chauffé à analyser. Cet air vient ensuite barboter dans une solution contenant un indicateur coloré (rouge de crésol). Les composés d'oxydation volatils entraînés modifient le pH de la solution colorée qui passe du violet au pourpre, puis au jaune, ce qui correspond à un indice de peroxyde d'environ 20 meq d'O₂/kg. Le résultat est exprimé par le temps (heures) mis par la solution pour changer de couleur

IV. LES COMPOSES POLAIRES ET LES POLYMERES DE TRIGLYCERIDES

Lorsque l'on chauffe des corps gras à des températures élevées (friture), les phénomènes d'oxydation et de dégradation des corps gras sont accélérés. Cette oxydation importante peut être appréciée par :

- l'accroissement de l'acidité libre ;
- l'accroissement de la viscosité ;
- l'accroissement de l'indice de réfraction ;
- la quantité de composés polaires issus de la dégradation. Ces composés polaires sont un ensemble de substances polaires présentes dans les corps gras non chauffés (monoglycérides, diglycérides, acides gras libres) ainsi que les produits polaires issus générés par le chauffage comme lors de la friture d'un aliment

Les graisses et les huiles ne doivent pas présenter des teneurs en composés polaires et en polymères de triglycérides supérieurs respectivement à 25 et 14 % (décret n°2008 – 184). Les graisses et les huiles ne satisfaisant pas aux dispositions du décret sont considérées comme impropres à la consommation humaine.

LA MISE EN EVIDENCE DES ADULTERATION DU CORP GRAS (RECHERCHE DE L'AUTHENTICITE)

L'adultération est une pratique frauduleuse consistant en l'ajout d'un produit de moindre valeur à un autre produit.

- I. La composition en acide gras
- II. Composition et la teneur en stérols
- III. Composition en triglycérides, tocophérol, dialcools triterpéniques
- IV. Mise en évidence d'huile raffinée dans une huile vierge

I. EXPLOITATION DE LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS

La détermination de la composition en acides gras est un moyen relativement simple pour contrôler la pureté d'un corps gras. Il suffit dans un premier temps de comparer les valeurs obtenues soit à celles de la littérature, soit aux valeurs obtenues à partir d'échantillons d'origine sûre.

Certains acides gras peuvent être considérés comme marqueurs.

Acide gras	Huile adultéré	Huile ajouté (faible cout)
D'acide linoléique	Huile d'arachide ou de tournesol	Du colza ou du soja.
Acide myristique	Huile d'olive	Huile de palme
L'acide érucique		L'huile de colza.
Acide linoléique sup à 50%	Huile d'olive	
Acide linoléique sup à 7%	HUILE D'OLIVE	



Selon la nature des corps gras et la proportion d'huiles de substitution, la composition en acides gras peut être insuffisante pour caractériser un mélange

II. EXPLOITATION DE LA COMPOSITION EN STEROL

Certains stérols peuvent être considérés comme d'excellents marqueurs d'espèces

L'utilisation de l'analyse des stérols permet de détecter facilement des huiles de type colza ou tournesol. « classique » à des teneurs inférieures à 2 % dans une huile d'olive.

Remarque : L'huile d'olive possède la particularité d'être très riche en **acide gras mono insaturé** : l'acide oléique (18:1 ω 9) à une teneur supérieure à 55 % avec trois autres acides gras principaux, l'acide palmitique (16:0), l'acide linoléique (18:2 ω 6), et l'acide stéarique (18:0).

L'apparition sur le marché de tournesol oléique (composition en acides gras semblable à l'huile d'olive) rend l'analyse des acides gras beaucoup moins efficace

Des taux importants de **Δ 7-stigmasténol** et de **Δ 7-avénastérol** permettent de mettre en évidence la présence d'huile de tournesol et L'huile de tournesol oléique d'où l'intérêt d'utilisation des stérols

Composition En Triglycérides, Tocophérol, Dialcools Triterpéniques

Les progrès de la CLHP ont permis de réaliser des tables de compositions triglycéridiques. Un composé tel que la trilinoléine peut être utilisé pour caractériser la présence d'huile de tournesol ou de pépins de raisins dans des huiles qui présentent habituellement une faible teneur en trilinoléine comme l'arachide ou l'olive.

La séparation des triglycérides s'effectue en fonction de leur nombre de carbone équivalent (ECN).

Equivalent Carbon number ECN qui est calculé en faisant la différence entre le nombre de carbone d'un triglycéride (NC) et deux fois le nombre de doubles liaisons n de ce triglycéride :

$$ECN = NC - 2n$$

Revenir à la partie tocophérol et dialcools

Mise En Évidence D'Huile Raffinée Dans Une Huile Vierge

La détermination du coefficient d'extinction spécifique est utilisée pour caractériser la qualité d'une huile ainsi que les traitements technologiques qu'elle a pu subir.

En effet, le traitement thermique et le passage sur terre activée réalisés au cours des étapes de raffinage entraînent :

- l'élimination de composants mineurs ;
- la formation d'acides gras E (trans) ;

– la conjugaison des doubles liaisons des acides gras, avec formation de diènes et de triènes conjugués qui absorbent entre 225 et 280 nm.

Le dosage des acides gras trans, par chromatographie en phase gazeuse, peut être utilisé pour mettre en évidence des ajouts d'huiles raffinées dans des huiles vierges

Le dosage des **stigmastadiènes** a été intégré à la panoplie analytique réglementaire concernant l'huile d'olive. Ces composés sont issus de la déshydratation du β -sitostérol, composé prépondérant dans les stérols de l'huile d'olive, lors d'opération de raffinage et particulièrement lors de la désodorisation et du passage sur terre activées.

T R A N S

Les acides gras trans sont des acides gras insaturés qui se forment lors du processus de transformation des huiles végétales en graisses solides ou semi-solides

Cette configuration entraîne une rigidité de la molécule, ce qui la rend solide ou semi-solide à température ambiante.

Les principales sources alimentaires d'acides gras trans sont les aliments transformés et préparés industriellement, tels que les biscuits, les pâtisseries, les plats frits, Ces aliments contiennent souvent des huiles partiellement hydrogénées, qui sont riches en acides gras trans

La consommation régulière d'acides gras trans a été associée à divers effets néfastes sur la santé. Ils augmentent le taux de cholestérol LDL (le « mauvais » cholestérol) et diminuent le taux de cholestérol HDL (le « bon » cholestérol), ce qui augmente le risque de maladies cardiovasculaires telles que les cardiopathies coronariennes. De plus, les acides gras trans peuvent favoriser l'inflammation, augmenter la résistance à l'insuline et augmenter le risque de développer un diabète de type 2.

CAS D'HUILE D'OLIVE

L'huile d'olive vierge est obtenue directement des olives, uniquement par des procédés

Mécaniques, éventuellement physiques et notamment thermiques, à condition qu'ils n'altèrent pas l'huile.

L'huile d'olive vierge ne doit subir de traitements autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration. Dans les huiles d'olive vierges, on distingue trois catégories :

l'huile d'olive vierge extra, l'huile d'olive vierge et l'huile d'olive vierge lampante.

L'huile d'olive vierge lampante est impropre à la consommation en l'état. Elle est raffinée puis mélangée à de l'huile d'olive vierge pour donner de l'huile d'olive qui devient alors consommable.

L'huile de grignons est obtenue par extraction avec des solvants ou des traitements physiques, à partir du tourteau restant lorsque l'huile d'olive vierge est extraite.

Critère de qualité	Critère d'authenticité
L'acidité	Stigmastadiènes ==huile raffinée
Indice de peroxyde	Acide gras trans==huile raffinée
Extinction spécifique en UV	Composition en acide gras==huile étrangère
Analyse organoleptique	Delta ECN 42==huile étrangère
Méthyl et éthyle ester	Composition et teneur en stérols==huile étrangère
	% en erythrodiol ,uvaol==recherche de grignons olive

Remarque :

La désodorisation des huiles vierges de qualité médiocre ou lampantes par chauffage sous courant d'azote a pour effet d'éliminer certains composés aromatiques générateurs de défauts. Au cours du processus de surmaturation des fruits, le méthanol ou l'éthanol issus de la fermentation des fruits se combinent aux acides gras libres pour former des éthyl ou méthyl esters détectables même après désodorisation. La présence de ces composés dans une huile d'olive vierge extra, au-delà d'un certain seuil, indique que l'huile a subi un processus de désodorisation ou une adjonction d'huile d'olive vierge désodorisée.