

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences et de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires
Filière : Science Alimentaire
Option : Bioprocédé et technologie Alimentaire



Réf :

Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme
MASTER

Thème

Enrichissement d'une margarine de table Cevital Spa
avec des extraits de graines d'épices
(anis vert, fenouil et sésame)

Présenté par :
M. DJOUDER Tarek & M^{lle} BABOURI Amel

Soutenu le : Jeudi 22 Juin 2017 à 11h

Devant le jury composé de :

M. BOUDRIES H.	MCA	President.
M^{me} GHEMGHAR H .	MCA	Encadreur.
M. MOUSSI K.	MAA	Examineur.
M. HEDJAL S.		Invité

Année universitaire: 2016/2017

Remerciements

Au terme de cette étude et de notre cycle universitaire, nous n'avions su résister au regard rétrospectif sur notre parcours. Nous apparurent ainsi tant de situations qui nous suggèrent humilité et reconnaissance.

Nos parents et proches n'avaient pas ménagé leurs efforts à nous voir un jour élevés au-dessus des difficultés les plus redoutées socialement. Pourrions-nous dire qu'un tel seuil est désormais atteint ? Nous nous empresserons plutôt à leur exprimer notre sentiment de reconnaissance en leur demandant de bien vouloir accepter nos modestes performances.

Qu'aurions-nous été sans la grâce de notre Créateur ? Lui Seul a pu nous atteindre par son inimitable secours quand toutes les autres mains sont restées impuissantes. Nous Lui exprimons donc notre plus vive gratitude.

Prendre son intitulé de thème et plonger dans la réalisation de son mémoire, on le sait rarement que ça équivaut à un plongeon dans le Styx. Méthode, sélection de documentation, hiérarchisation, style de rédaction et amalgames divers, tout cela se voit une fois que nous y sommes immergés. On en sort comment ? Par l'apport que personne ne pourra mesurer et encore moins payer. C'est là que notre chère promotrice, M^{me} GUMEGHAR, nous démontra l'irremplaçable apport d'un encadreur. Nous vous exprimons notre vive gratitude.

Notre aimable Jury, qui accepta de jeter un regard sur notre étude et l'évaluer, nous fait part d'une heureuse décision car nombreuses sont les conjonctures où ils ne pourraient déployer l'effort requis par un travail multidisciplinaire, presque impossible à contenir au plan interactionnel, un travail qui va au-delà d'une banale consultation évaluative. Si plusieurs d'entre nous, étudiants, purent reprendre courage et redémarrer depuis la lisière dangereuse de la saturation, c'est bien par l'encouragement que l'écrasante majorité des jurys distillent au cours de ces soutenances que nous redoutons pourtant encore et toujours. Veuillez bien accepter notre reconnaissance.

Qu'est-ce qu'un jury dans la totalité de la communauté des enseignants ? C'est un corps indissociable où nulle action ne pourrait se défaire du mérite de telle autre action. Un effort d'ensemble qu'illustre ce professeur d'une autre filière qui conseille – repêche devrions-nous avouer – l'étudiant qui n'avait pu venir à meilleur moment consulter son responsable immédiat. Nous vous remercions vivement.

L'Université n'est pas réductible à telle ou telle de ses entités socioprofessionnelles. Très fréquentes sont les occasions où un tracas administratif vient supplanter le cursus, psychologiquement parlant. C'est là qu'intervient l'administrateur, nous accordant de son temps et ses ressources sans escompter paiement ni autre forme d'avantage que celui de la joie de prêter main forte à éliminer une difficulté parmi tant d'autres. Nos remerciements aussi à l'aimable communauté administrative de notre université.

Au fond de certains interstices, seuls nos camarades étudiants et autres amis peuvent trouver langue et action appropriées à maintenir le cours tumultueux d'une vie universitaire soumise sporadiquement à la redoutable impétuosité de l'âge. Nous remercions chacun d'eux.

Remerciements

Bien des personnes avaient également apporté leur touche à la continuité de notre effort ; touche souvent crue passagère et de peu de poids, le temps se chargea à sa manière de nous en éclairer sur l'implication insoupçonnée. Merci donc à chaque personne qui contribua à l'achèvement de notre travail.



Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Nos parents et proches n'avaient pas ménagé leurs efforts à nous voir un jour élevés au-dessus des difficultés les plus redoutées socialement. Pourrions-nous dire qu'un tel seuil est désormais atteint ? Nous nous empresserons plutôt à leur exprimer notre sentiment de reconnaissance en leur demandant de bien vouloir accepter nos modestes performances.

*Mes chers frères, Walid et sa femme Rahima, Billal et sa femme Hassiba,
Mes sœurs, Salma, Soumia et Marieme (meyou),
qui ont toujours été là pour moi.
À mon ange le trésor de la famille "Lina".*

*À l'un des cadres de l'université de Bejaïa, notre chef de département M. Katy
Djamel Din, ma source d'encouragement et cause de réussite.*

À ma binôme M^{ELLE} Amel, pour patience en cour de ce travail.

Mes amis : Abd Nour, Hichem, Massi, Kahina, Sihem, Sabrina.

Mes collègues de travail.

*À tous ce qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce
travail.*

.Et sans oublier mon chat.



Tarek,

Dédicace

Un rêve qui se réalise grâce à Dieu le tout puissant, ce mémoire est enfin achevé, je le dédie aux personnes qui me sont très chères :

À la mémoire de mon très cher papa qui a toujours rêvé de ce jour, que son âme repose bien au paradis, ce travail est le fruit de ses conseils qui resteront à jamais gravés dans mon cœur et mon esprit.

À celle qui tien le paradis sous ces pieds, qui a sacrifié sa vie, qui a tous donnée que pour voir ma réussite, à ma cher maman voila le premier fruit de ton éducation, je serais toujours reconnaissante pour ton soutien et que dieu te protège et te donne santé et longue vie.

À mon cher, mon héros, mon unique frère karim, merci pour ton soutien et je te souhaite une réussite dans tes études.

À mes petites sœurs samia et ibetisseem je vous souhaite une réussite dans votre vie et surtout vos études.

À la mémoire de mes grands parents, Djedi Sedik et setsi yakouth et surtout a Setsi ouchenikh avec qui j'ai passée tous mon enfances, que votre âmes reposent bien au paradis.

À Ma cher tante farida et son marie ahecen qui ont toujours été présent pour moi, ainsi que leur enfants mounir et dylia, que dieu réalise vos rêves.

À Tonton mousse qui été toujours la pour le moindre service merci infiniment.

À Mr le directeur Adenan khaled pour son soutien et sa disponibilité que dieu vous protège pour votre famille.

À tous mes amis en particulier wardia, sabrina, sihem, lamia, bania, khoukha merci pour votre présence dans ma vie.

À mes oncles, tantes merci pour votre amour.

À mes cousins, cousines en particulier tina avec la quelle j'ai partagé mes meilleures moments, je vous souhaite tous que de bonheur et de joie.

À mes collègues de travail pour leur aide et leur amitié, merci infiniment.

À mon binôme qui a été un 2^{ème} frère pour moi, merci d'être compréhensive.

Sommaire

Introduction	1
Synthèse bibliographique	
Chapitre I : Généralité sur la margarine	
I. Historique de la margarine	2
II. Définition de la margarine	2
III. Composition et types des margarines	2
IV. Processus de fabrication de la margarine	3
V. Valeur nutritionnelle de la margarine.....	3
VI. Altération de la margarine.....	3
Chapitre II : Généralités sur l'oxydation et les antioxydants	
I. Oxydation de la margarine	4
II. Antioxydants.....	4
III. Antioxydants phénoliques	4
IV. Mécanismes d'action des antioxydants	4
V. Radicaux libres	5
VI. Extraction des antioxydants par ultrasons.....	6
VI.1. Historique.....	6
VI.2. Principe d'extraction par ultrasons	6
VI.3. Avantage de l'extraction des antioxydants par ultrasons	6
VII. Optimisation de l'extraction suivant le plan d'expérience	7
Chapitre III: Description des épices utilisées	
I. Anis vert.....	8
I.1. Dénomination et classification de l'anis vert.....	8
I.2. Description botanique et structure morphologique de l'anis vert	8
I.3. Usage de l'anis vert.....	9
II. Fenouil	9
II.1. Dénomination et classification du fenouil	9

II.2. Description botanique et structure morphologique du fenouil	10
II.3. Usage du fenouil	10
III. Sésame.....	10
III.1. Dénomination et classification du sésame.....	11
III.4. Description botanique et structure morphologique de sésame	11
III.3. Usage du sésame	11

Partie pratique

Chapitre I : Matériels et méthodes

I. Échantillonnage.....	12
II. Test d'humidité.....	12
III. Traitement des échantillons et extraction des antioxydants	12
III.1. Traitement des échantillons.....	12
III.2. Extraction	13
IV. Optimisation des paramètres d'extraction.....	13
V. Caractérisation des extraits.....	14
V.1. Rendement d'extraction	14
V.2. Dosage des polyphénols totaux	14
V.3. Dosage des flavonoïdes	15
V.4. Évaluation de l'activité antioxydante	16
VI. Élaboration de la margarine	16
VII. Analyses physico-chimique des margarines	17
VII.1. Taux d'humidité.....	17
VII.2. Teneur en sel.....	17
VII.3. Détermination du point de fusion	18
VII.4. Détermination du pH	19
VII.5. Détermination du taux de solide SFC	19
VII.6. Détermination de l'indice de peroxyde.....	19

VIII. Évaluation de la stabilité oxydative de la margarine.....	20
Chapitre II : Résultats et discussions	
I. Test d'humidité.....	21
II. Optimisation de l'extraction.....	21
II.1. Plan d'expérience Box-Behnken.....	21
II.2 Analyse des résultats du plan Box-Behnken.....	21
II.3. Coefficient de détermination.....	24
II.4. Modèle global et manque d'ajustement.....	25
II.4.1. Analyse de variance.....	25
II.4.2. Effet des facteurs.....	26
II.5. Analyse de surface de réponse.....	27
II.6. Modèle mathématique.....	29
II.7. Paramètre optimaux et leurs validations.....	30
III. Caractérisation des extraits optimisés.....	30
III.1. Rendement d'extraction.....	30
III.2. Dosage des polyphénols totaux.....	31
III.3. Dosage des flavonoides.....	32
III.4. Évaluation de l'activité antioxydante.....	33
IV. Analyse physico-chimique de la margarine.....	33
IV.1. Taux d'humidité.....	33
IV.2. Potentiel hydrique.....	34
IV.3. Teneur en sel.....	34
IV.4 Point de fusion.....	34
IV.5. Analyse de la texture par RMN.....	34
IV.6. Indice de peroxyde.....	35
IV.7. Test de Shaal.....	35
Conclusion.....	38

Liste des annexes

Annexe N°1	Processus de fabrication de la margarine.
Annexe N°2	Structure chimique de quelques antioxydants.
Annexe N°3	Photos des trois catégories d'épices utilisés.
Annexe N°4	Diagramme de traitement des échantillons et d'extraction des antioxydants.
Annexe N°5.a	Courbe d'étalonnage pour les PPT.
Annexe N°5.b	Courbe d'étalonnage pour les flavonoïdes.
Annexe N°6.a	Photo du dispositif de détermination du point de fusion.
Annexe N°6.b	Résonance Magnétique Nucléaire.
Annexe N°6.b	Résonance Magnétique Nucléaire.
Annexe N°7	Présentation de lieu de stage.

Liste des figures

figure	page
Fig. N°01 : photo de la margarine.	2
Fig. N°2 : Représentation photographique de différentes parties d'anis vert.	9
Fig. N°3 : Représentation photographique de différentes parties du fenouil.	10
Fig. N°4 : représentation photographique de différentes parties de sésame.	11
Fig. N°5 : Schéma représentatif du protocole de dosage des polyphénols totaux.	15
Fig. N°6 : Schéma représentatif du protocole du dosage des flavonoïdes.	15
Fig. N°7 : Schéma représentatif du protocole d'évaluation de l'activité antioxydante.	16
Fig. N°8 : Réaction expliquant le principe d'évaluation du taux de sel.	21
Fig. N°9 : Plan de prédiction réelle de la poudre des graines étudiées.	25
Fig. N°10 : Surface de réponse pour interaction temps-température (graines d'anis vert).	28
Fig. N°11 : Surface de réponse pour interaction temps-température (graines de fenouil).	28
Fig. N°12 : Surface de réponse pour interaction temps-température (graines de fenouil).	29
Fig. N°13 : Résultats de rendement d'extraction des graines étudiées.	31
Fig. N°14 : Les résultats de dosage des PPT.	32
Fig. N°15 : Teneur en flavonoïdes des extraits étudiés.	32
Fig. N°16 : Pouvoir réducteur des extraits des graines étudiés.	33
Fig. N°17 : résultats de l'indice de SFC.	35
Fig. N°18 : Courbe des résultats du test de Shaal.	36

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau N°1 : Déférents types de margarine.	2
Tableau N°2 : Mécanismes d'oxydation des lipides.	4
Tableau N°3 Dénomination et classification de l'anis vert.	8
Tableau N°4 : Dénomination et classification du fenouil.	9
Tableau N°5 : Dénomination et classification du sésame.	11
Tableau N°6 : Facteurs et niveaux d'extraction.	13
Tableau N°7 : Matrice d'expérimentation.	13
Tableau N°8 : Recette de margarine-témoin et des margarines élaborées.	17
Tableau N°9 : Résultats d'application du plan BBD et valeurs réelles (graines d'anis vert).	22
Tableau N°10 : Résultats d'application du plan BBD et valeurs réelles (graines de fenouil).	23
Tableau N°11 : Résultats de l'application du plan BBD et valeurs réelles (graines de sésame).	24
Tableau N° 12 : valeur de coefficient de détermination.	24
Tableau N°13 : Analyse de variance (graines d'anis vert).	25
Tableau N°14 : Analyse de variance (graines du fenouil).	25
Tableau N°15 : Analyse de variance (graines du sésame).	25
Tableau N° 16 : Coefficients de régression estimés du modèle polynomial pour l'anis vert.	26
Tableau N° 17 : Coefficients de régression estimés du modèle polynomial pour fenouil.	26
Tableau N° 18 : Coefficients de régression estimés du modèle polynomial pour sésame.	27
Tableau N°19 : Équations polynomiales.	29
Tableau N°20 : Les conditions optimales d'extraction des polyphénols.	30
Tableau N° 21 : résultats des analyses des extraits d'épices.	30
Tableau N°22 : Analyse physico-chimique de la margarine de table.	34
Tableau N°23 : Résultats de test de Shaal.	36

I. Oxydation de la margarine

La cause majeure de dégradation de la margarine lors de sa fabrication et aussi pendant sa conservation est l'oxydation des lipides, elle affecte les acides gras insaturés présents. Les recommandations nutritionnelles conseillent d'augmenter la part relative des acides gras polyinsaturés (AGPI) dans la ration en raison notamment de leur rôle dans la prévention de pathologies du système cardiovasculaire et de l'obésité (Martin and Andriantsitohaina, 2002). Cette oxydation est généralement influencée par les antioxydants, ces derniers sont à proprement parler des inhibiteurs de l'oxydation (HOLASOVA et al., 1993).

L'oxydation des lipides peut s'effectuer par différents mécanisme (tableau N°2)

Tableau N°2 : Mécanismes d'oxydation des lipides.

Type d'oxydation	Catalyseur	Agent oxydant	Prévention
Auto-oxydation (lipides insaturés)	Métaux lourds, radicaux libres	Oxygène libre	Antioxydants
Oxydation enzymatique (lipides polyinsaturés)	Lipoxygénases	Oxygène triplet	Inactivation des enzymes
Oxydation due à l'oxygène singulet (lipides insaturés)	Molécules photosensibles	Oxygène singulet	Piégeurs d'oxygène singulet

Source : Graille, 2003.

II. Antioxydants

Au plan de la définition, un antioxydant se dit à toute substance qui, lorsqu'elle est présente en faible concentration comparée à celle du substrat oxydable, prévient ou retarde de manière significative l'oxydation de ce substrat (Berger, 2006; Li et al., 2006).

III. Antioxydants phénoliques

Les polyphénols sont des composés organiques possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques auxquels sont directement liés un ou plusieurs groupements hydroxyles libres ou engagés dans une fonction ester, éther, ou hétéroside (Bruneton, 2009). Les structures chimiques de quelques composés phénoliques sont données dans l'annexe N°2.

III.1. Classification des polyphénols

Les polyphénols sont classés comme suit :

- **Acides phénoliques**

On englobe sous la dénomination générale d'acides phénoliques, d'une part, les acides benzoïques et, d'autre part, les acides cinnamiques (Cheynier, 2005).

▪ Flavonoïdes

Le terme *flavonoïde* rassemble de nombreux composés naturels répartis en plusieurs familles dont les plus importantes sont les catéchines, la quercétine, les isoflavones.

Pigments naturels, ils donnent leurs couleurs aux plantes (Crozier et al., 2010; Fossen et al., 1999). Parmi les flavonoïdes, existe aussi les anthocyanes, ce terme est issu du grec *anthos* = fleur, *kuanos* = bleu sombre, présents dans un certain nombre de végétaux : myrtille, raisin noir, aubergine, etc. Ils donnent leurs couleurs aussi bien aux feuilles d'automne qu'aux fruits rouges. Leur structure de base est caractérisée par un noyau « *flavylium* » (Fossen et al., 1999).

▪ Tannins

Ce sont leurs propriétés qui caractérisent les tannins, notamment par leur combinaison avec des protéines (Hagerman and Butler, 1989) et des polymères tels que les polysaccharides. Cette propriété explique leur astringence provoquée par une perte des propriétés lubrifiantes de la salive par suite de précipitation, par les tannins, des protéines et des glycoprotéines qu'elle (la salive) contient. Enfin les tannins inhibent les enzymes par combinaison avec leur fraction protéique (Perret, 2001; Ribéreau-Gayon and Gautheret, 1968).

III.2. Efficacité des antioxydants phénoliques

Les antioxydants les plus efficaces sont ceux aux énergies de liaisons les plus faibles au niveau du groupe donneur d'hydrogène. L'efficacité des antioxydants phénoliques est due en particulier à la stabilisation des radicaux phénoliques par délocalisation des électrons autour du cycle aromatique. Elle (l'efficacité) dépend également du nombre de fonctions OH à hydrogène labile (Yaacoub, 2009).

IV. Mécanismes d'action des antioxydants

Selon GNOUL A., (2009), il y a deux options pour retarder la réaction d'oxydation :

- intercepter les radicaux libres responsables de la réaction en chaîne ;
- éviter la décomposition des hydro-péroxydes dans les radicaux libres.

V. Radicaux libres

Ce sont des espèces chimiques possédant un ou plusieurs électrons célibataires (non apparié) sur la couche externe, ce qui les rend extrêmement réactifs. Ils tendent par conséquent à dérober au plus vite un électron à un autre composé afin d'obtenir à nouveau des électrons appariés et devenir un composé stable. La molécule qui doit céder un électron mute à son tour en radical libre et devient réactive (Heirlings et al., 2004 ; Valko et al., 2007).

On peut distinguer :

- Radicaux primaires ;
- Radicaux secondaires, issus de la réaction des radicaux primaires avec des entités biochimiques cellulaires (Gardès-Albert et al., 2003).

VI. Extraction des antioxydants par ultrason

Selon Alexandru et al., (2013) l'extrait obtenu par ultrasons possède un effet antioxydant important et une grande quantité de composés phénoliques par rapport à l'extraction hydroéthanolique classique.

VI.1. Historique

Inaudibles par l'oreille humaine, les ultrasons furent découverts en 1883 par le physiologiste anglais Francis Galton (1822-1911). Percée scientifique majeure, elle allait cependant attendre les années 1980, avec l'apparition des premiers générateurs ultrasonores fiables, pour que des chercheurs démontrent que les ondes ultrasonores offrent d'indéniables perspectives en chimie. Le terme *sonochimie* fit ainsi sa première apparition, mentionné par NEPPIRAS dans la revue *Physics Report*, pour son travail sur la cavitation (Draye et al., 2009; Gondrexon et al., 2008).

VI.2. Principe d'extraction par ultrason

Les ondes sonores génèrent des vibrations mécaniques dans un solide, un liquide ou un gaz. À la différence des ondes électromagnétiques, les ondes sonores peuvent se propager dans une matière et impliquer des cycles d'expansion et de compression lors de la propagation dans le milieu. L'expansion peut créer des bulles qui se forment, se développent et s'effondrent dans un liquide. Près d'une surface solide, l'effondrement de cavité est asymétrique et produit un jet de liquide à grande vitesse, phénomène appelé la « *cavitation acoustique* » (Ben Amor, 2008).

VI.3. Avantage de l'extraction des antioxydants par ultrason

L'extraction par ultrason est une méthode simple, efficace et peu coûteuse. Ses avantages les plus significatifs sont liés à l'augmentation du rendement d'extraction et une accélération de la cinétique par rapport à une extraction classique. Elle permet de travailler à des températures relativement basses et d'éviter la thermodestruction des composés thermosensible telle que les vitamines et les enzymes (Danielski et al., 2007).

VII. Optimisation d'extraction suivant le plan d'expérience

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit. Il s'agit des méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples. Les paramètres que l'on fait varier au cours des essais sont appelés facteurs, et les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées niveaux. Les plans d'expériences offrent un moyen simple et efficace de réduire le coût et d'augmenter la robustesse des études expérimentales effectuées lors de la conception ou de la validation d'un produit industriel. Ils permettent d'utiliser toute la connaissance du produit dont le concepteur peut disposer a priori, offrent un cadre de modélisation rigoureux, et leur mise en œuvre ne nécessite que des connaissances mathématiques élémentaires (Tinsson, 2010).

La maîtrise de l'oxydation est capitale à la gestion de l'évolution des systèmes biologiques dans leur complexité, particulièrement dans le cas des aliments dont la dégradation pourrait avoir des conséquences fâcheuses sur la sécurité alimentaire. Au nombre de ces produits vulnérables, la margarine est tout indiquée en raison de ses 82% d'huiles entrant dans sa composition, l'exposant entre les premières cibles vulnérables à l'oxydation (Karleskind and wolf, 1992).

Avec l'augmentation de la production de la margarine Cevital Spa, l'utilisation d'antioxydants suit une courbe ascendante. Le plus communément employé d'entre eux, le tocoblend reste à ce jour encore onéreux, d'où l'intérêt substantiel socio-économique que représentent les substances naturelles à propriétés antioxydatives.

Les récentes applications ont donné un regain d'intérêt aux antioxydants naturels pour leurs capacités de prémunition des organismes contre les dommages causés par le stress oxydatif. Des études ont établi que les épices sont d'excellents réservoirs de polyphénols (acides phénoliques, flavonoïdes, anthocyanines), tout en étant vitaminées et riches en caroténoïdes à propriétés antioxydantes, auxquelles s'adjoignent d'autres propriétés, anti-inflammatoires, anti-cancérigènes et antimutagènes. Employées de tout temps dans l'art culinaire méditerranéen, épices et herbes aromatiques ne sont pas moins à vertus médicinales exploitées au plan thérapeutique (Prasad et al., 2004; Teuscher et al., 2005).

Notre effort tout au long de ce travail se proposait de parvenir à extraire et doser différents antioxydants (polyphénols totaux, flavonoïdes) ainsi que d'évaluer l'activité antioxydante de quelques épices utilisées dans les préparations culinaires locales ; graines d'anis vert, du fenouil et du sésame. Les résultats livrés par les études antérieures sur les extraits des graines étudiées montrent que leurs caractéristiques bénéfiques tiennent à leur richesse en substances ayant des propriétés antioxydantes. Il s'est trouvé à ce niveau une motivation qui nous amena à effectuer un essai d'incorporation de nos extraits aqueux dans une margarine traitable et d'étudier leurs effets sur la stabilité oxydative.

Le type d'extraction que nous avons opérée se distingue par sa veillance sur l'écosystème.

I. Historique de la margarine

On doit la naissance de ce produit à un concours culinaire lancé en 1869, au temps du souverain français Napoléon III, dans le but de trouver une alternative au beurre. Deux inconvénients majeurs affectent ce dernier : denrée onéreuse et difficilement conservable pour pouvoir fournir les troupes, la marine militaire en particulier. Le concours fut remporté par un pharmacien du même pays, Hippolyte-Mège (Berthoud R., 2008).



Fig. N°1 : photo de la margarine (Anonyme 1).

II. Définition de la margarine

Au plan de la définition, l'étymologie du terme *margarine* le fait remonter au grec *margaron*, signifiant « *perle* » en raison de sa couleur. Elle est un corps gras culinaire, sous forme d'émulsion d'eau dans l'huile (W/O) préparée à partir de matières grasses d'origine végétale et/ou animale (Hamoum et al., 2006 ; Llewellyn, 1916).

III. Composition et types des margarines

En général, toutes les margarines ont une composition globale identique : 80 à 82 % de lipides, appelé la phase grasse ; 16 à 18 % d'eau et/ou de lait, constituant la phase aqueuse ; 2 % d'additifs (Karleskind, 1996; Karleskind and Wolff, 1992).

Les différents types de margarine sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau N°1 : différentes types de margarine.

Types de la margarine	Usage
Margarine pour usage domestique	destinée aux emplois ménagers culinaires ;
Margarine diététique	fabriquées spécifiquement pour certains emplois particuliers (régime diététique, accompagnant des traitements thérapeutiques) ;
Margarine pour industrie alimentaire	les propriétés fonctionnelles recherchées sont soit l'absence d'acides gras libres et la stabilité à haute température, soit une plasticité convenable dans le cas où elle est destinée à la biscuiterie.

Source : Etournaud, 2004; François, 1974.

IV. Processus de fabrication de la margarine

selon Aboiron et Hameury, (2004) la fabrication de la margarine passe par les étapes suivantes : (Annexe N°1)

- Préparation de la phase grasse : se constitue d'un mélange d'huiles raffinées et/ou inter-estérifiées auxquelles sont incorporées des additifs liposolubles (colorants, émulsifiants, etc.). Ils sont mis dans des bacs chauffés à 45°C pour garder leur liquidité ;
- Préparation de la phase aqueuse : produite à base d'eau et/ou du lait, mélangé avec des ingrédients hydrosolubles dont on trouve l'amidon, sel, acide acétique et l'acide sorbique ;
- Préparation de l'émulsion : la pompe aqueuse traite le mélange de façon à répartir les deux phases jusqu'à la stabilisation de l'émulsion ;
- Pasteurisation : une température oscillant entre 82 et 85°C, qui durera 3 à 4 secondes, est nécessaire ;
- Refroidissement, cristallisation et malaxage : le refroidissement s'effectue par un système qui provoque un échange thermique considérable. La cristallisation est un procédé permettant d'obtenir structure et stabilité telles que souhaitées du produit, elle se fait à une température de 15 à 20°C. Le produit solide est ensuite mis dans un malaxeur où il va subir un traitement mécanique par lequel il acquerra ses propriétés, homogénéité et texture convenables ;
- Emballage, conditionnement et stockage : la margarine est acheminée vers l'empaqueteuse ou elle subit un moulage. Elle est conditionnée soit dans des pots ou barquettes en plastique, soit enveloppée dans un emballage adéquat et stockée à une température oscillant entre 5 à 10°C.

V. Valeur nutritionnelle de la margarine

Sur le plan nutritionnel, elle devra apporter ces éléments biologiquement importants, énergie métabolique (7500 Cal/Kg), acides gras essentiels (surtout linoléique) et des vitamines liposolubles : A, D, E et K (François, 1974).

VI. Altération de la margarine

L'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies d'altération des lipides au cours de la production, stockage et la transformation des huiles (Bouhadjra, 2011). Vu que la margarine contient la phase aqueuse, plus spécialement celle du lait, en raison du risque d'altération microbiologique (Delamarre and Batt, 1999).

I. Oxydation de la margarine

La cause majeure de dégradation de la margarine lors de sa fabrication et aussi pendant sa conservation est l'oxydation des lipides, elle affecte les acides gras insaturés présents. Les recommandations nutritionnelles conseillent d'augmenter la part relative des acides gras polyinsaturés (AGPI) dans la ration en raison notamment de leur rôle dans la prévention de pathologies du système cardiovasculaire et de l'obésité (Martin and Andriantsitohaina, 2002). Cette oxydation est généralement influencée par les antioxydants, ces derniers sont à proprement parler des inhibiteurs de l'oxydation (HOLASOVA et al., 1993).

L'oxydation des lipides peut s'effectuer par différents mécanisme (tableau N°2)

Tableau N°2 : Mécanismes d'oxydation des lipides.

Type d'oxydation	Catalyseur	Agent oxydant	Prévention
Auto-oxydation (lipides insaturés)	Métaux lourds, radicaux libres	Oxygène libre	Antioxydants
Oxydation enzymatique (lipides polyinsaturés)	Lipoxygénases	Oxygène triplet	Inactivation des enzymes
Oxydation due à l'oxygène singulet (lipides insaturés)	Molécules photosensibles	Oxygène singulet	Piégeurs d'oxygène singulet

Source : Graille, 2003.

II. Antioxydants

Au plan de la définition, un antioxydant se dit à toute substance qui, lorsqu'elle est présente en faible concentration comparée à celle du substrat oxydable, prévient ou retarde de manière significative l'oxydation de ce substrat (Berger, 2006; Li et al., 2006).

III. Antioxydants phénoliques

Les polyphénols sont des composés organiques possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques auxquels sont directement liés un ou plusieurs groupements hydroxyles libres ou engagés dans une fonction ester, éther, ou hétéroside (Bruneton, 2009). Les structures chimiques de quelques composés phénoliques sont données dans l'annexe N°2.

III.1. Classification des polyphénols

Les polyphénols sont classés comme suit :

- **Acides phénoliques**

On englobe sous la dénomination générale d'acides phénoliques, d'une part, les acides benzoïques et, d'autre part, les acides cinnamiques (Cheynier, 2005).

▪ Flavonoïdes

Le terme *flavonoïde* rassemble de nombreux composés naturels répartis en plusieurs familles dont les plus importantes sont les catéchines, la quercétine, les isoflavones.

Pigments naturels, ils donnent leurs couleurs aux plantes (Crozier et al., 2010; Fossen et al., 1999). Parmi les flavonoïdes, existe aussi les anthocyanes, ce terme est issu du grec *anthos* = fleur, *kuanos* = bleu sombre, présents dans un certain nombre de végétaux : myrtille, raisin noir, aubergine, etc. Ils donnent leurs couleurs aussi bien aux feuilles d'automne qu'aux fruits rouges. Leur structure de base est caractérisée par un noyau « *flavylium* » (Fossen et al., 1999).

▪ Tannins

Ce sont leurs propriétés qui caractérisent les tannins, notamment par leur combinaison avec des protéines (Hagerman and Butler, 1989) et des polymères tels que les polysaccharides. Cette propriété explique leur astringence provoquée par une perte des propriétés lubrifiantes de la salive par suite de précipitation, par les tannins, des protéines et des glycoprotéines qu'elle (la salive) contient. Enfin les tannins inhibent les enzymes par combinaison avec leur fraction protéique (Perret, 2001; Ribéreau-Gayon and Gautheret, 1968).

III.2. Efficacité des antioxydants phénoliques

Les antioxydants les plus efficaces sont ceux aux énergies de liaisons les plus faibles au niveau du groupe donneur d'hydrogène. L'efficacité des antioxydants phénoliques est due en particulier à la stabilisation des radicaux phénoliques par délocalisation des électrons autour du cycle aromatique. Elle (l'efficacité) dépend également du nombre de fonctions OH à hydrogène labile (Yaacoub, 2009).

IV. Mécanismes d'action des antioxydants

Selon GNOUL A., (2009), il y a deux options pour retarder la réaction d'oxydation :

- intercepter les radicaux libres responsables de la réaction en chaîne ;
- éviter la décomposition des hydro-péroxydes dans les radicaux libres.

V. Radicaux libres

Ce sont des espèces chimiques possédant un ou plusieurs électrons célibataires (non apparié) sur la couche externe, ce qui les rend extrêmement réactifs. Ils tendent par conséquent à dérober au plus vite un électron à un autre composé afin d'obtenir à nouveau des électrons appariés et devenir un composé stable. La molécule qui doit céder un électron mute à son tour en radical libre et devient réactive (Heirlings et al., 2004 ; Valko et al., 2007).

On peut distinguer :

- Radicaux primaires ;
- Radicaux secondaires, issus de la réaction des radicaux primaires avec des entités biochimiques cellulaires (Gardès-Albert et al., 2003).

VI. Extraction des antioxydants par ultrason

Selon Alexandru et al., (2013) l'extrait obtenu par ultrasons possède un effet antioxydant important et une grande quantité de composés phénoliques par rapport à l'extraction hydroéthanolique classique.

VI.1. Historique

Inaudibles par l'oreille humaine, les ultrasons furent découverts en 1883 par le physiologiste anglais Francis Galton (1822-1911). Percée scientifique majeure, elle allait cependant attendre les années 1980, avec l'apparition des premiers générateurs ultrasonores fiables, pour que des chercheurs démontrent que les ondes ultrasonores offrent d'indéniables perspectives en chimie. Le terme *sonochimie* fit ainsi sa première apparition, mentionné par NEPPIRAS dans la revue *Physics Report*, pour son travail sur la cavitation (Draye et al., 2009; Gondrexon et al., 2008).

VI.2. Principe d'extraction par ultrason

Les ondes sonores génèrent des vibrations mécaniques dans un solide, un liquide ou un gaz. À la différence des ondes électromagnétiques, les ondes sonores peuvent se propager dans une matière et impliquer des cycles d'expansion et de compression lors de la propagation dans le milieu. L'expansion peut créer des bulles qui se forment, se développent et s'effondrent dans un liquide. Près d'une surface solide, l'effondrement de cavité est asymétrique et produit un jet de liquide à grande vitesse, phénomène appelé la « *cavitation acoustique* » (Ben Amor, 2008).

VI.3. Avantage de l'extraction des antioxydants par ultrason

L'extraction par ultrason est une méthode simple, efficace et peu coûteuse. Ses avantages les plus significatifs sont liés à l'augmentation du rendement d'extraction et une accélération de la cinétique par rapport à une extraction classique. Elle permet de travailler à des températures relativement basses et d'éviter la thermodestruction des composés thermosensible telle que les vitamines et les enzymes (Danielski et al., 2007).

VII. Optimisation d'extraction suivant le plan d'expérience

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit. Il s'agit des méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples. Les paramètres que l'on fait varier au cours des essais sont appelés facteurs, et les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées niveaux. Les plans d'expériences offrent un moyen simple et efficace de réduire le coût et d'augmenter la robustesse des études expérimentales effectuées lors de la conception ou de la validation d'un produit industriel. Ils permettent d'utiliser toute la connaissance du produit dont le concepteur peut disposer a priori, offrent un cadre de modélisation rigoureux, et leur mise en œuvre ne nécessite que des connaissances mathématiques élémentaires (Tinsson, 2010).

Les épices ne sont pas des simples composants de notre cuisine. Elles contribuent à ces instants rares qui nous voient mettre la dernière main à une création culinaire pour la plus grande joie d'hôtes retenant leur souffle. Chacune possède son origine propre, d'un point de vue botanique autant que culturel (Swahn and Ciano, 1993).

I. Anis vert

L'anis est un excellent exemple en matière de qualités aromatiques des plantes ombellifères aux bouquets floraux en forme d'ombrelle. Originaire de la Méditerranée orientale, il ne pouvait être mieux placé pour mettre ses fruits ou graines au service des plus anciennes civilisations du monde (Swahn and Ciano, 1993).

I.1. Dénomination et classification de l'anis vert

La classification de l'anis vert est représentée dans le tableau ci-dessous (N°3).

Tableau N°3 : Classification de l'anis vert.

Classification	Noms communs
Règne <i>Plantae</i>	anis cultivé
Division <i>Magnoliophyta</i>	anis sucré
Classe <i>Magnoliopsida</i>	anis vert
Ordre <i>Apiales</i>	pimpinelle d'Égypte
Famille <i>Apiaceae</i>	
Genre <i>Pimpinella</i>	
Espèce <i>Pimpinella anisum</i> L.	

Source : Guignard, 2007.

I.2. Description botanique et structure morphologique de l'anis vert

Plante herbacée annuelle ou bisannuelle, l'anis mesure de 50 à 80 cm de haut, ses tiges dressées et creuses, ses feuilles longuement pétiolées sont composées de trois folioles dentelées, ses fleurs blanches, petites, sont groupées en ombelles. Toutes les parties de la plante sont aromatiques : feuilles, tiges, fruits, fleurs et racines. On utilise couramment son fruit, velu, de 3 à 5 mm de long qui se présente sous forme de diakènes gris brun à stries claires d'odeur anisée (Babulka, 2004).



a. La plante.

b. Les graines.

Fig. N°2 : Représentation photographique de différentes parties d'anis vert (Anonyme 2).

I.3. Usage de l'anis vert

Les graines sont utilisées aussi bien comme condiment alimentaire, que comme remède en médecine traditionnelle. Ses propriétés vont des antispasmodiques, digestives, carminatives, antiseptiques et jusqu'à entrer dans la composition de produits cosmétiques et hygiéniques (Teuscher et al., 2005).

II. Fenouil

Le fenouil commun est une grande plante vivace, l'aneth. Le nom de plante veut dire « *petit foin* » en latin, mais les Grecs l'appelaient *marathon*. Origine de l'Europe méridionale et de l'Asie mineure, le fenouil était utilisée comme épice par les Grecs et les Égyptiens ainsi que par les Chinois à l'âge de Bronze. De nos jours, le fenouil doux, qui est le plus connu, est consommé en tant que légume (Swahn and Ciano, 1993).

II.1. Dénomination et classification du fenouil

La classification du fenouil est représentée dans le tableau N°4.

Tableau N°4 : Classification du fenouil.

Classification	Noms communs
Règne <i>Plantae</i>	Fenouil doux
Division <i>Magnoliophyta</i>	Fenouil commun
Classe <i>Magnoliopsida</i>	Petit foin
Sous-classe <i>Rosidae</i>	Marathon
Ordre <i>Apiales</i>	
Famille <i>Apiaceae</i>	
Genre <i>Foeniculum</i>	
Espèce <i>Foeniculum vulgare</i> L.	

Source : Guignard, 2007.

II.2. Description botanique et structure morphologique du fenouil

C'est une plante vivace très aromatique, glabre et glauque. C'est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle à longue racine fuselée. La tige est cylindrique et rameuse, à la fois souple et tubuleuse. Elle porte des feuilles alternes et pétiolées à la base. Le pétiole est pourvu d'une graine très développée, charnue et sucrée. L'inflorescence est formée d'ombelles composées, longuement pédonculées et regroupant 4 à 25 rayons de longueur quasi-identique. Ses fleurs sont régulières, radicales, à un ovaire infère et divisé en 2 loges. Quant au fruit, il est un diakène formé de 2 méricarpes (Babulka, 2004).



a. Les Fleurs.

b. La plante.

c. Les graines.

Fig. N°3 : Représentation photographique de différentes parties du fenouil.

(Anonyme 3)

II.3. Usage du fenouil

La plante est multiusage, entrant dans des préparations culinaires et médicales traditionnelles. Les inflorescences mûres et les graines entièrement mûres et sèches sont généralement employées pour les remèdes domestiques et qui seraient utiles dans le traitement de plusieurs malaises, spécifiquement ceux de tube digestif (Barros et al., 2009). Les graines et les feuilles de la base ont une action apéritive, laxative et vermifuge. Elles sont efficaces pour combattre la formation de gaz intestinaux, de nausée et de hoquet, elles activent enfin les fonctions digestives. Il est également identifié en tant que remède contre les symptômes du tractus gastro-intestinal et respiratoire (Raffo et al., 2011).

III. Sésame

La culture du sésame, très ancienne, s'étend dans les zones chaudes et moyennement humides du monde, surtout en Afrique de l'ouest (Terrones, 1990). Les graines peuvent être de l'une de ces couleurs : blanche, brune ou noire. Celles de couleur claire ont une teneur en huile plus élevées, les graines noires ayant des coques plus épaisses (Tashiro et al., 1990).

III.1. Dénomination et classification du sésame

La classification du sésame est représentée dans le tableau N°5.

Tableau N°5 : Classification du sésame.

Classification	Noms communs
Règne <i>Plantae</i>	Sésame
Division <i>Magnoliophyta</i>	Benne
Classe <i>Magnoliopsida</i>	Beni
Ordre <i>Scrophulariales</i>	
Famille <i>Pedaliaceae</i>	
Genre <i>Sesamum</i>	
Espèce <i>Sesamum indicum</i> . L.	

Source : Guignard, 2007.

III.4. Description botanique et structure morphologique du sésame

Un plant de sésame peut atteindre jusqu'à 1 m de hauteur. Ses feuilles, de 4 à 14 cm de longueur, se réduisent à 1 cm de largeur de chaque côté de la hampe florale. Ses fleurs sont jaunes, mais on en trouve aussi dans les tons de bleu, de blanc et de violet chez quelques cultivars. Une seule capsule de la plante peut renfermer environ 200 graines. Celles-ci, de forme allongée et aplatie.



Fig. N°4 : représentation photographique de différentes parties de sésame.

(Anonyme 4)

III.3. Usage du sésame

L'huile de sésame, d'une stabilité remarquable due à la présence d'anti-oxygènes naturels spécifiques (sésamol et sésamoline), est utilisée pour la friture, l'assaisonnement et également sous forme hydrogénée dans les margarines et shortenings. Nombreux sont effectivement ses autres débouchés : médecine traditionnelle, industrie pharmaceutique (Terrones, 1990).

I. Échantillonnage

Trois prélèvements de 300 grammes, chacun a été utilisé comme échantillon : *Pimpinella anisum* (anis vert), *Foeniculum vulgare* (fenouil) et *Sesamum indicum* (sésame). Elles sont achetées chez un herboriste de la région de Bejaïa, village d'Adjiouene (daïra de Kherrata). Les photos des échantillons sont présentées dans l'Annexe N°3.

II. Test d'humidité

On désigne par test d'humidité la perte en masse subie par le produit (les graines étudiées) chauffé à 103 ± 2 °C, exprimée en pourcentage massique. Le test doit obtenir un résidu sec après l'évaporation de l'eau (contenue dans les graines) ainsi que la volatilité des matières huilées sous l'effet de la chaleur.

Mode opératoire

La teneur en eau est déterminée par la méthode suivante de Adil et al., (2007),

- peser la barquette vide ;
- peser 1g de graines ;
- incuber dans une étuve à une température de 103 ± 2 °C jusqu' à un poids constant.

Expression des résultats

La teneur en eau est donnée par la formule ci-dessous :

$$H(\%) = \frac{(P_0 + P_1) - P_2}{P_1} \times 100$$

H(%) : Humidité exprimée en pourcentage massique ;

P₀ : Poids de la barquette vide en gramme ;

P₁ : Poids de la prise d'essai en gramme ;

P₂ : Poids de la barquette contenant l'échantillon en gramme après l'évaporation.

III. Traitement des échantillons et extraction des antioxydants

III.1. Traitement des échantillons

Les graines ont été moulues à l'aide d'un broyeur électrique suivi d'un tamisage (Granulométrie : 200µm). Il a déjà été établi que plus la poudre est fine, meilleure sera l'extraction des composés phénoliques, performance qui s'explique par l'augmentation de la surface de contact entre le solvant et l'échantillon, cependant, une très petite granulométrie peut engendrer des problèmes de colmatage (Oran et al.,2007).

III.2. Extraction

Étape de grande importance, l'extraction précède les études de quantification, d'identification et d'utilisation des composés phénoliques (Bucić-Kojić et al., 2007).

La méthode à utiliser à cet effet devra permettre l'extraction complète des composés recherchés tout en préservant leur nature chimique de la moindre modification (Zuo et al., 2002).

L'extraction est faite par bain-ultrasons. À chaque gramme de poudre sont ajoutés 20 ml de solvant d'extraction^[1]. Une filtration est effectuée à l'aide d'un papier Whatman, étape qui débouche sur une centrifugation (5000 tours pendant 10min) renouvelée 3 fois afin d'éliminer le trouble (dépôt) et récupérer le surnageant. Le séchage, dernière phase, est réalisé en étuve ventilée à 40°C de telle sorte à obtenir un extrait sec (Annexe N°4).

IV. Optimisation des paramètres d'extraction

L'extraction des antioxydants est optimisée en employant le plan de **Box-Behnken (BBD)** à 5 niveaux. Le propre de cette conception est d'évaluer les paramètres les plus significatifs de l'extraction et trouver ainsi ses conditions optimales. Temps (**X₁**) et température (**X₂**) sont les deux paramètres d'extraction appelée *facteur*. Les niveaux sont désignés par **-2, -1, 0, +1** et **+2**, représentés dans le tableau N°6.

Tableau N°6 : Facteurs et niveaux d'extraction.

	-2	-1	0	+1	+2
X₁ (min)	5	10	15	20	25
X₂ (°C)	20	30	40	50	60

Source : établi par nous-mêmes.

La méthode de surface de réponse (**RMS**), modèle mathématique polynomial, dont le modèle expérimental est le plan **BBD** développé tel que représenté dans le tableau suivant :

Tableau N°7 : Matrice d'expérimentation.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température (°C)	20	30	30	40	40	40	40	40	50	50	60
Temps (min)	15	20	10	5	15	15	15	25	10	20	15

Source : donne par le plan **BBD**.

¹L'eau de procès (de la margarinerie) a été choisie pour des raisons alimentaires.

V. Caractérisation des extraits

Une suite de testes physicochimiques ont été réalisés sur les extraits obtenus (après l'optimisation de l'extraction).

V.1. Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est le pourcentage de la partie sèche d'un produit (l'extrait).

- **Mode opératoire**

Dans une étuve ventilée, le séchage d'une seule extraction a été réalisé pour chaque extrait à une température de 40°C jusqu'à stabilisation du poids des boites.

- **Expression des résultats**

Le rendement d'extraction est donné par la formule ci-dessous :

$$R(\%) = \frac{(p_1 - p_0)}{p_e} \times 100$$

R(%) : Rendement exprimé en pourcentage massique ;

P_e : Poids de la prise en gramme ;

P₀ : Poids de la boite vide ;

P₁ : Poids de la boite contenant l'échantillon en grammes après séchage.

V.2. Dosage des polyphénols totaux

La teneur en polyphénols totaux des extraits est déterminée par colorimétrie, en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu qui a comme propriété de réagir avec les fonctions phénols (Ribéreau-Gayon and Gautheret, 1968).

Cette méthode est basée sur la formation d'un complexe de coloration bleu entre les polyphénols et l'acide phosphomolybdène-phosphotungstène du réactif de Folin-Ciocalteu (Bucic-Kojic et al., 2007; Ribéreau-Gayon and Gautheret, 1968).

- **Mode opératoire**

Le dosage des composés phénoliques totaux des extraits est déterminé par la méthode de Velioglu et al., (1998) Le protocole est schématisé dans la figure N°5. Les résultats sont exprimés en milligrammes équivalant d'acide gallique par 100 grammes de poudre (mgEAG/100g de poudre) ; l'acide gallique a été utilisé comme produit standard pour tracer la courbe d'étalonnage (Annexe 5.a.).

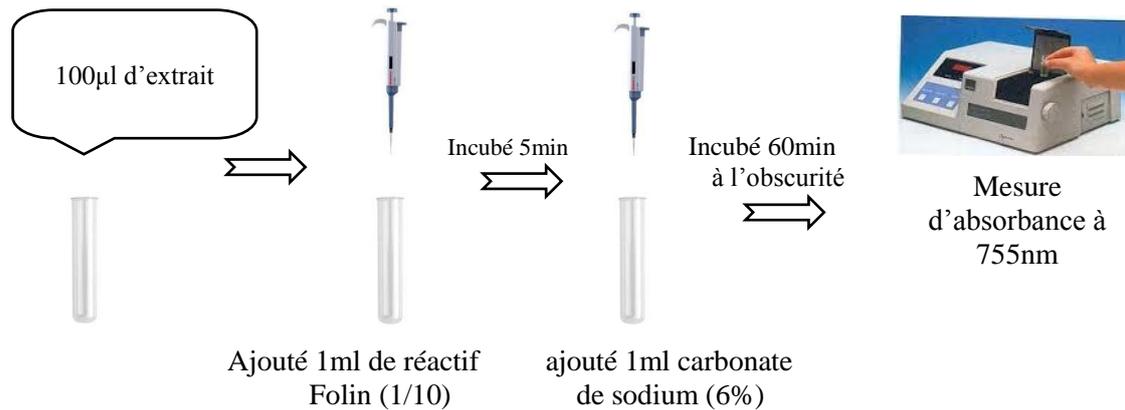


Fig. N°5 : Schéma représentatif du protocole de dosage des polyphénols totaux.

V.3. Dosage des flavonoïdes

Pour l'estimation de la teneur en flavonoïdes, le chlorure d'aluminium est couramment utilisé ; il forme des complexes jaunâtres avec les flavonoïdes, ceci se traduit par le fait que l'aluminium perd deux électrons pour s'unir à deux atomes d'oxygènes de la molécule phénolique agissant comme donneur d'électrons (Ribéreau-Gayon and Gautheret, 1968).

o Mode opératoire

La teneur en flavonoïdes des extraits est évaluée selon la méthode de Haddadi-Guemghar et al., (2014). Les résultats sont exprimés en milligrammes équivalent de quercétine par 100 grammes de poudre (mg EQ/100g). La quercétine a été utilisée comme produit standard pour tracer la courbe d'étalonnage (Annexe 5.b.).Le protocole est schématisé dans la figure N°6.

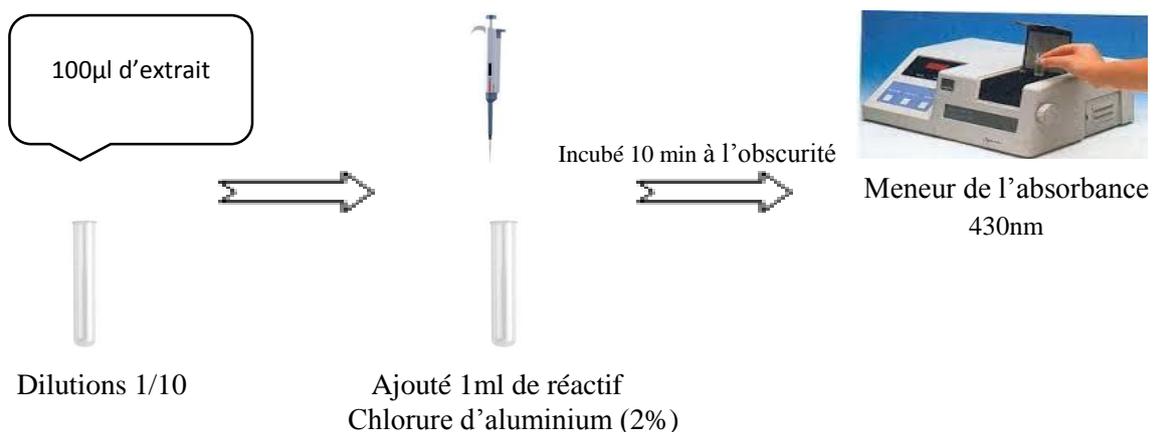


Fig.N°6 : Schéma représentatif du protocole du dosage des flavonoïdes.

V.4. Évaluation de l'activité antioxydant (DPPH)

Radical libre de couleur violette, le DPPH est réduit en un composé jaune en présence des composés anti-radicalaires. L'intensité de la coloration (violette), mesurée au spectrophotomètre, est inversement proportionnelle à l'activité anti-radicalaire. Le degré de décoloration indique les potentiels de neutralisation de l'échantillon (GNOULA, 2009; Razali et al., 2012).

- **Mode opératoire**

L'activité anti-radicalaire est mesurée selon la méthode décrite par Haddadi-Guemghar et al., (2014). Le protocole est schématisé dans la figure N°7. L'absorbance du contrôle (réactifs sans extrait) est mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons, les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition (%).

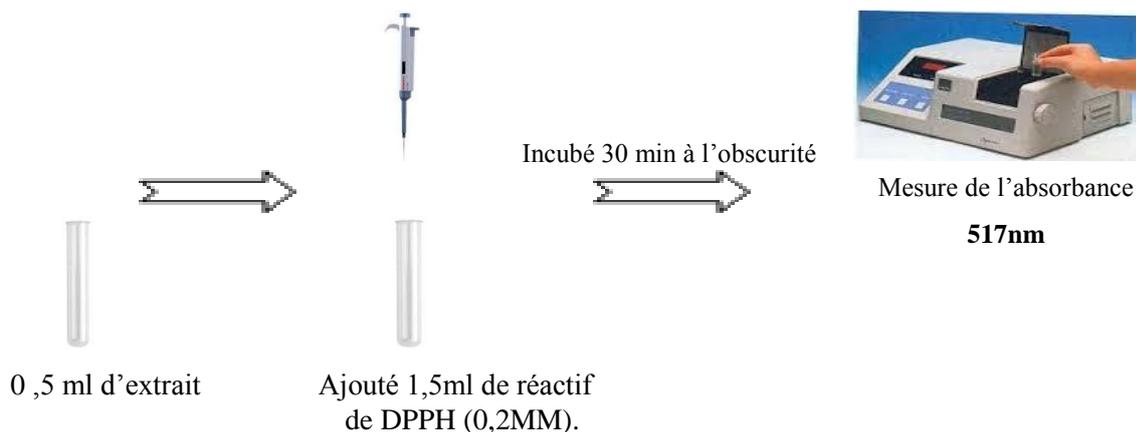


Fig. N°7 : Schéma représentatif du protocole d'évaluation de l'activité antioxydante.

VI. Élaboration de la margarine

Neuf margarines de table ont été élaborées avec incorporation de différentes concentrations d'extraits d'épices au niveau de l'entreprise Cevital Spa de Bejaïa, composées de 82% de phase grasse et 16% de phase aqueuse. Après la pesée des deux phases et leurs ingrédients, le mélange a été versé dans un récipient inoxydable où se déroulait l'opération d'émulsifiassions avec une agitation pendant 20 min. À ce stade, la stabilité de l'émulsion été incomplète, elle devait subir une cristallisation qui a été réalisée dans un récipient contenant une eau fortement glacée. Une agitation a été effectuée jusqu'à l'obtention d'une margarine homogène. Les

margarines ainsi produites ont été conditionnées dans des barquettes de 500g chacune et stockées au réfrigérateur à une température de 6 °C.

Le processus de fabrication de la margarine est schématisé dans l'Annexe N°1, sa recette détaillée est donnée dans le tableau N°8.

Tableau N°8 : Recette de margarine-témoin et des margarines élaborées

Composition	Antioxydant ajouté		Phase grasse 82%		Phase aqueuse 16%	
	M₁	Tocoblend	X	Mélange d'huile	X	Eau
M₂	Extrait d'anis vert	50PPM	Émulsifiants	X	Lait	X
M₃		100PPM				
M₄		150PPM				
M₅	Extrait de fenouil	50PPM	Arômes	X	Sel	X
M₆		100PPM				
M₇		150PPM				
M₈	Extrait de sésame	50PPM	β-carotènes	X	Acide lactique	X
M₉		100PPM				
M₁₀		150PPM	Vitamine E	X		

M₁ : Margarine-témoin(Fleurial) ;

Source : établi par nous-mêmes.

M₂–M₁₀ : margarines élaborés ;

X : quantité ajoutée.

VII. Analyse physico-chimique des margarines

Une suite de testes physicochimiques ont été réalisés sur un échantillon de la margarine élaborée.

VII.1. Taux d'humidité (NE ^[2] 1.2-47.1985)

Le taux d'humidité est déterminé pour la margarine élaborée. Le principe, mode opératoire et l'expression des résultats ont été expliqué dans la page 12.

VII.2. Teneur en sel (NE 1.2.429/89)

C'est la quantité de sels présents dans l'échantillon de la margarine (ou la phase aqueuse), sous forme de chlorure de sodium (NaCl) ; autrement dit, c'est la quantité de saumure contenue dans la margarine. Basé sur un titrage des chlorures avec du nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur coloré sont utilisés afin de déterminer la teneur en sel.

➤ Mode opératoire

La détermination de la teneur en sel est réalisée sur une quantité de 5g de margarine dans un erlenmeyer. Un volume de 100 ml d'eau distillée préalablement chauffée est rajouté, suivi d'une agitation et un refroidissement. Quelques gouttes de chromate de potassium (K₂CrO₄)

² Normes d'Entreprise de Cevital spa.

sont additionnées. Une titration avec la solution de nitrate d'argent (0,1N) jusqu'au virage de couleur (obtention d'une couleur rouge brique) est réalisée.

➤ **Expression des résultats**

La teneur en sel est donnée par la formule ci-dessous :

$$Ts (\%) = \frac{N \times V \times Eqg(NaCl)}{p \times 1000} \times 100$$

Ts : Taux de sel exprimé en % ;

N : Normalité d'AgNO₃ (0,1N) ;

V : Volume d'AgNO₃ utilisé pour le titrage en (ml) ;

P : Prise d'essais (en gramme) ;

Eq g : Équivalent gramme de sel NaCl = 58,5g/mol.

VII.3. Détermination du point de fusion (NE 1.2.91/88)

Il indique le degré de température auquel une matière grasse se ramollit dans un tube capillaire à tel point qu'elle remonte. Caractéristique très importante, elle varie selon le type de margarine : margarine de table, de feuilletage ou de pâtisserie.

Le test de détermination du point de fusion est basé sur le passage de la matière grasse d'un état solide à un état liquide sous l'effet de la chaleur.

- **Mode opératoire**

La margarine était fondue dans l'étuve à une température 70°C. Deux tubes capillaires en verre sur une hauteur de 1cm sont remplis de margarine, puis ils sont prolongés dans un bain de glace pour environ 5 à 8 min. Les deux capillaires sont fixés à un thermomètre de telle façon que la partie basse des capillaires soit au même niveau que le fond de la boule de mercure du thermomètre. L'ensemble est immergé dans un bécher contenant de l'eau distillée. Ensuite, il est chauffé lentement (0,5°C /1min) dans un bain-marie rempli d'eau. La température à laquelle les colonnes de margarine commencent à remonter dans les tubes est notée, la photo de dispositif de cette manipulation est donnée dans l'annexe N°6.a.

- **Expression des résultats**

La température notée correspond au point de fusion de la margarine, exprimée en degrés Celsius (°C). Si le moment de découlement de la margarine, diffère entre les deux tubes, alors on prend la valeur moyenne.

VII.4. Détermination du pH (NE 1.2.430/89)

À la température de mesure, Le pH de la margarine est la différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans la phase aqueuse de la margarine, déterminée selon le mode opératoire, exprimé en unités du pH.

- **Mode opératoire**

La première étape consiste à étalonner le pH-mètre par l'eau distillée à pH=7 puis introduire les électrodes dans la phase aqueuse à la température de mesure. Lorsque la lecture devient constante, lire la valeur du pH indiquée par le pH-mètre, à 0,01 près, sur l'échelle de l'instrument.

VII.5. Détermination du taux de solide SFC (NF EN ISO 8292 T60-250, 1995)

C'est le taux de solide dans la matière grasse à une certaine température qui est visé par ce test, réalisé par **RMN** (Résonance Magnétique Nucléaire ; voir l'annexe N°6.b.). Ce taux, exprimé en pourcentage, constitue une caractéristique physique importante influant énormément sur les propriétés technologiques et sensorielles des corps gras de même que sur leurs textures.

- ❖ **Mode opératoire**

Faire fondre la margarine dans un bécher à une température de 70°C, puis filtrer avec un papier filtre préalablement séché ; Remplir 3 tubes propres et secs à 2cm et les mettre dans différentes étuves : 15 min à celle de 100°C et 5 min à celle de 70°C ; sont porté dans des bains-marie à des températures de 20, 30 et 40°C pendant 20m. Enfin, Noter les valeurs de **SFC** aux différentes températures (20, 30, 40°C) donné par **RMN 5**.

VII.6. Détermination de l'indice de peroxyde (NE 1.2.98/88)

Le principe repose sur le traitement d'une prise d'essai en solution dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI). L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en présence d'amidon comme indicateur de couleur.

- ❖ **Mode opératoire**

Une prise de 5g de la phase grasse était récupérée dans un ballon bien séché à partir d'une quantité de la margarine (fondre à une température de 60°C). Ajouter par la suite à

l'échantillon 12ml de chloroforme, 18ml d'acide acétique et l'iodure de potassium (préparer 0,5g de KI dans 1ml d'eau distillée) puis les mettre à l'abri de la lumière pendant une minute.

On additionne 75 ml d'eau et quelques gouttes d'empois d'amidon ; et on termine par un titrage avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{N}_2\text{A}_2\text{SO}_3$) à 0,01N jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune pâle.

❖ Expression des résultats

Les résultats sont exprimés par la loi suivante :

$$\text{IP} = (\text{V}_1 - \text{V}_2) \times 2$$

IP : Indice de Peroxyde exprimé en meq d' O_2 /Kg ;

V₁ : Volume avant le titrage ;

V₂ : Volume après le titrage.

VIII. Évaluation de la stabilité oxydative de la margarine

Au nombre des paramètres les plus importants des corps gras, la stabilité oxydative tient une place de choix, elle donne une bonne évaluation de leur susceptibilité à la dégénération oxydante (Aparicio et al., 1999). La méthode de Schaal a été utilisée pour suivre la stabilité des produits (margarines élaborées).

• Méthode de Schaal

Ce test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve portée à 30°C. La mise en évidence de l'oxydation est démontrée par la mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements faits tous les 7 jours (pendant 28 jours). L'avantage de cette méthode est dans sa proximité des conditions réelles (lumière de jour et température ambiante) de stockage (Wolff, 1968).

I. Test d'humidité

Le taux d'humidité des échantillons est représenté dans la figure N° 8. Les résultats montrent que la teneur en eau des graines d'anis vert et celle de graines de fenouil sont très proches : 8,30 et 8,50 % respectivement, soit légèrement supérieures à celle des graines de sésame : 4,30 %.

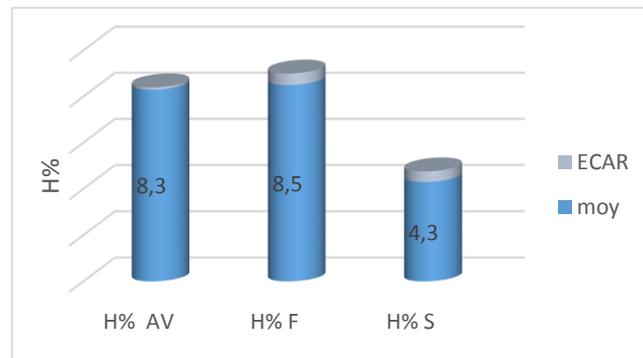


Fig. N°8 : Humidité des graines d'anis vert (AV), du fenouil (F) et du sésame (S).

II. Optimisation de l'extraction

L'extraction des polyphénols à partir d'un tissu nécessite une vigilance sur une série de précautions relatives à la composition chimique de tissu en question : sa structure chimique à titre précis ; mais aussi la méthode, solvant, temps et température d'extraction ; et enfin le ratio et la granulométrie de la poudre, ce qui explique la difficulté persistante que pose cette extraction. À ce jour, aucune méthode vraiment satisfaisante ne peut être généralisée pour l'extraction à partir de différentes matrices végétales (Levizou et al., 2004).

II.1. Plan d'expérience Box-Behnken

La recherche d'un optimum multi-critère consiste à trouver le niveau des facteurs qui, maximise la valeur de la fonction de désirabilité globale. Pour cela, on a procédé, grâce au plan du **Box-Behnken**^[1] (BBD).

¹ Plan d'expérience pour modèle de deuxième ordre qui permette l'estimation de certaines interactions.

II.2 Analyse des résultats du plan Box-Behnken

- Extrait de graines d'anis vert

D'après les résultats de l'optimisation d'extraction, la teneur en PPT des extraits des graines d'anis vert, varie de 2782,73 (essais N°10 : 50°C pendant 20 min) à 4754,48 mg EAG/100g de poudre (essais N°8 : 40°C pendant 25 min) ; les valeurs prédites équivalentes à ces résultats sont respectivement de 2870,40 et 4343,58 mg EAG/100g de poudre. La confirmation est nette, les paramètres optimisés (temps et température) influent sur l'extraction des PPT. Les résultats des expériences du plan **BBD** sont présentés dans les tableaux suivant (N°9).

Tableau N°9 : Résultats d'application du BBD et valeurs réelles (graines d'anis vert).

Essais	Température (°C)	Temps (min)	Valeurs réelles (mgEAG/100g)	Valeurs prédites (mgEAG/100g)
1	20	15	4245,25	4296,68
2	30	20	3585,16	3106,38
3	30	10	3548,35	3329,89
4	40	5	4337,91	4343,58
5	40	15	3445,92	3443,15
6	40	15	3809,69	3940,46
7	40	15	3478,42	3563,39
8	40	25	4754,48	4343,58
9	50	10	3979,01	3806,35
10	50	20	2782,73	2870,40
11	60	15	4320,56	4343,58

Source : JMP, version 7.

- Extrait de graines du fenouil

D'après le tableau N°10, la teneur en PPT des extraits de graines de fenouil varie entre 1938,49 (essais N°11 : 60°C pendant 15 min) et 2606,81 mg EAG/100g de poudre (essais N°9 : 50°C pendant 10 min), ce qui indique l'influence des paramètres d'extraction sur la teneur en PPT de l'extrait de graines du fenouil. Les valeurs prédites sont proches des valeurs expérimentales ce qui montre le bon choix du model (Quadratique).

Tableau N°10 : Résultats d'application du BBD et valeurs réelles (graines de fenouil).

Essais	Température (°C)	Temps (min)	Valeurs réelles (mg EAG/100g)	Valeurs prédites (mg EAG/100g)
1	20	15	2128,91	2111,89
2	30	20	2272,00	2261,93
3	30	10	2114,18	2108,35
4	40	5	1977,79	2019,41
5	40	15	2106,81	2222,70
6	40	15	2077,34	1851,82
7	40	15	2546,59	2588,17
8	40	25	2099,44	2019,41
9	50	10	2606,81	2733,89
10	50	20	2336,00	2367,33
11	60	15	1938,49	2019,41

Source : JMP, version 7.

- Extraits de graines du sésame

La lecture des résultats restitués par le tableau N°11 fait observer une variation en teneur en PPT des graines de sésame : 961,87 (essais N°2 : 30°C pendant 20 min) et 1266,51 mg EAG/100g de poudre (essais N°7 : 40°C pendant 15 min) ; les valeurs prédites équivalent à ces résultats : 961,87 et 1270,06 mg EAG/100g de poudre respectivement.

L'influence des paramètres d'extraction (temps et température) sont une fois de plus en jeu ici, précisément dans l'explication de cet intervalle observé sur la teneur en PPT de l'extrait de graines de sésame. Une proximité est visible entre valeurs prédites et valeurs réelles.

Tableau N°11 : Résultats de l'application du plan **BBD** et valeurs réelles (graines de sésame).

Essais	Température (°C)	Temps (min)	Valeurs réelles (mgEAG/100g)	Valeurs prédites (mgEAG/100g)
1	20	15	977,28	957,40
2	30	20	961,87	966,55
3	30	10	1057,09	1075,82
4	40	5	1107,05	1100,89
5	40	15	1150,71	1147,29
6	40	15	978,15	947,17
7	40	15	1266,51	1270,06
8	40	25	1109,29	1100,89
9	50	10	1198,63	1199,82
10	50	20	1052,85	1088,09
11	60	15	1105,48	1100,89

Source : JMP, version 7.

II.3. Coefficient de détermination

Tableau N° 12 : valeur de coefficient de détermination

	Graines d'anis vert	Graines de fenouil	Graines de sésame
R²	0,90	0,92	0,99
R² ajustée	0,81	0,84	0,99

Source : JMP, version 7.

Le coefficient de détermination (R^2) est l'indicateur de qualité du modèle (Goupy and Creighton, 2006). Dans la présente étude, R^2 du modèle est égal à 0,90 ; 0,92 et 0,99 ; les valeurs de coefficient de détermination ajusté ($R^2_{ajustée}$) est égal à 0,81 ; 0,84 et 0,99 pour les graines de l'anis vert, du fenouil et du sésame respectivement, ce qui démontre que les valeurs prédites et les valeurs réelles sont proches. La figure ci-après (N°9) montre un accord étroit entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques prévues par le modèle polynomial.

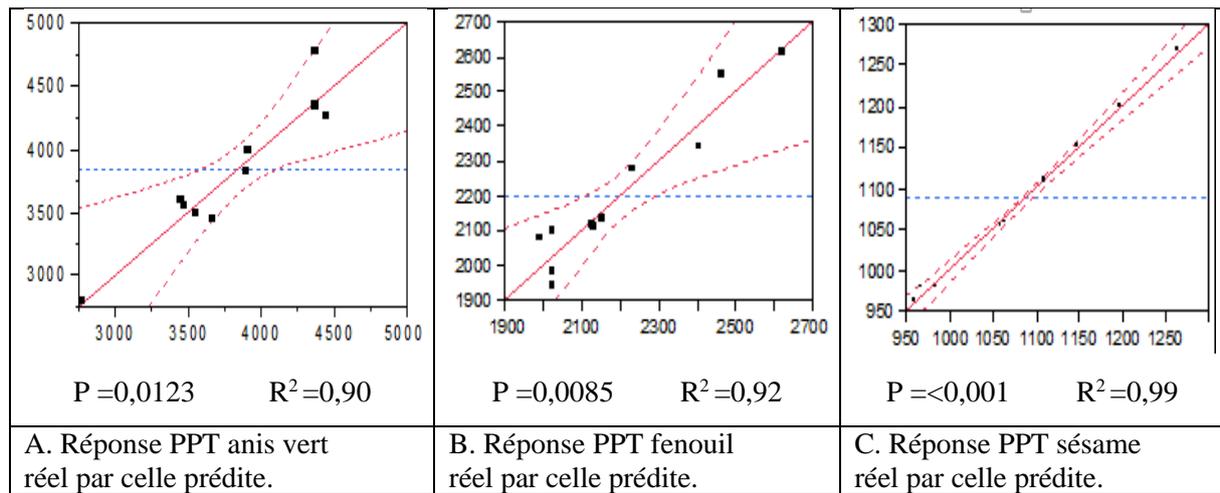


Fig. N°9 : Plan de prédiction réelle de la poudre des graines d'épices étudiées.

II.4. Modèle global et manque d'ajustement

II.4.1. Analyse de variance

Cette étude indique principalement que les modèles utilisés sont ajustés, puisque la somme des carrés due à l'erreur est très petite par rapport à la somme totale des carrés pour les trois catégories de graines d'épices étudiées.

L'analyse statistique de ce modèle conduit aux tableaux N°13, N°14 et N°16 d'analyse de la variance suivante.

Tableau N°13 : Analyse de variance d'anis vert.

Source	DF	Somme de carrés	Moyenne de carrés	F Ratio
Modèle	5	2774889,10	554978,00	9,96
Erreur	5	278364,10	55673,00	Prob > F
C. Total	10	3053253,20		0,0123

Source : JMP, version 7.

Tableau N°13 : Analyse de variance du fenouil.

Source	DF	Somme de carrés	Moyenne de carrés	F Ratio
Modèle	5	436336,42	87267,30	11,79
Erreur	5	36986,64	7397,30	Prob > F
C. Total	10	473323,07		0,0085

Source : JMP, version 7.

Tableau N°15 : Analyse de variance du sésame.

Source	DF	Somme de carrés	Moyenne de carrés	F Ratio
Modèle	5	91265,85	18253,20	286,97
Erreur	5	318,02	63,60	Prob > F
C. Total	10	91583,87		<.0001

Source : JMP, version 7.

II.4.2.Effet des facteurs

Les résultats de l'effet des facteurs sont représentés par les coefficients de régression dans les tableaux suivants (N°16, N°17, N°18).

- Anis vert

D'après les résultats de la présente étude, le p -value du facteur B^2 est le plus faible ($p=0.002$), ce qui signifie que l'effet quadratique de la température qui est le facteur qui possède le plus grand impact sur l'extraction des polyphénols dans le cas des graines d'anis vert.

Tableau N° 16 : Coefficients de régression estimés du modèle polynomial pour l'anis vert.

Paramètre	Somme de carrés	Moyenne des carrés	p -value
Model	2.775E+006	5.550E+005	0,0123
A	1.473E+005	1.473E+005	0,1648
B	3.360E+005	3.360E+005	0,0575
AB	3.196E+005	3.196E+005	0,0619
A²	5.633E+005	5.633E+005	0,0245
B²	1.925E+006	1.925E+006	0,0020*

Source : JMP, version 7.

Effet linéaire des facteurs : **A** : temps et **B** ; température ;

Interaction des facteurs : **AB** ;

Effet quadratique des facteurs : **A²** et **B²**.

- Fenouil

D'après les résultats donné dans le tableau N°17, le p -value du facteur **A** est le plus faible ($P=0.0043$), ce qui signifie que le facteur qui possède le plus grand impact sur l'extraction des PPT à partir des graines de fenouil est le temps d'extraction ; l'effet de ce facteur est linéaire.

Tableau N° 17 : Coefficients de régression estimés du modèle polynomial pour fenouil.

Paramètre	Somme de carrés	Moyenne des carrés	p -value
Model	4,363E+005	87267.28	0,0085
A	1,817E+005	1.817E+005	0,0043*
B	22206,06	22206.06 ;	0,1437
AB	49985,78	49985,78	0,0483
A²	1,481E+005	1.481E+005	0,0066
B²	1,042E+005	1.042E+005	0,0133

Source : JMP, version 7.

- Sésame

Dans le cas de sésame, le p -value des facteurs **A**, **AB** et **B²** sont les plus faible ($P>0,0001$), ce qui signifie que le facteur qui possède le plus grand impact sur l'extraction des PPT à partir des graines de fenouil est le temps d'extraction.

Tableau N° 18 : Coefficients de régression estimés du modèle polynomial pour sésame.

Paramètre	Somme de carrés	Moyenne des carrés	<i>p</i> -value
Model	1.001E+005	20018,61	< 0,0001
A	13872,68	13872,68	< 0,0001*
B	5151,41	5151,41	0,0007
AB	65482,25	65482,25	< 0,0001*
A²	146,95	146,95	0,2647
B²	11934,25	11934,25	< 0,0001*

Source : JMP, version 7.

II.5. Analyse de surface de réponse

Le couple temps-température joue un rôle important dans l'extraction des polyphénols, son coefficient (**AB**) est de $P_F = 0,0483$ et $P_S < 0,0001$ respectivement pour les deux catégories des graines (graines de fenouil et de sésame), ils sont inférieurs à 0,05 donc, ils sont significatifs. Par contre le coefficient des graines d'anis vert égal à 0,0619 ; il est légèrement supérieur à 0,05, donc, il n'est pas significatif. Les figures ci-dessous (N°10, 11 et 12) représentent l'analyse de surface de réponse du couple temps-température pour les graines d'épices étudiées.

- Graines d'anis vert

L'analyse de la surface de réponse de la présente étude démontre que l'augmentation de la température d'extraction induit l'augmentation de la teneur en PPT, de 2728,73 mgEAG/100g à 30°C jusqu'à toucher le pic à 40°C avec une teneur de 4000 mgEAG/100g ; elle entame sa diminution juste après à 50°C. Cependant une longue durée d'extraction sous température élevée induit une diminution de teneur en PPT, cela est justifié par la dégradation des PPT sous l'effet de la longue exposition à une température élevée. Une augmentation des deux paramètres en parallèle donne un optimum d'extraction à une température de 46°C pendant 20 minutes, c'est le point recherché.

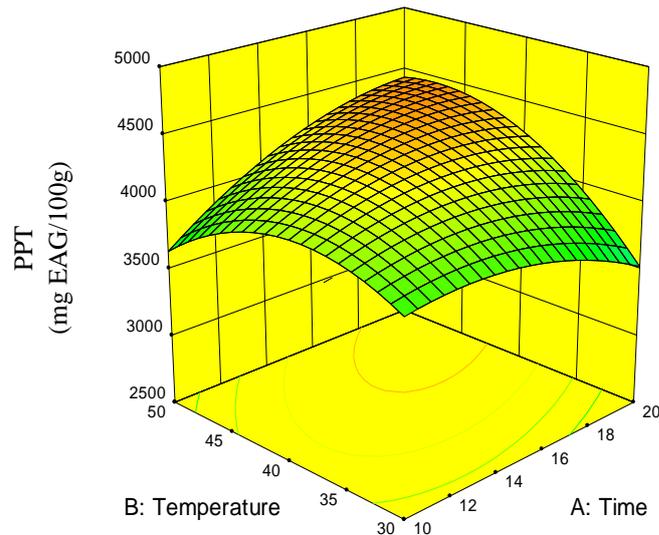


Fig. N°10 : Surface de réponse pour interaction temps-température (graines anis vert).

- Graines du fenouil

Le second graphe (figure N°11) démontre que l'allongement du temps d'extraction induit l'augmentation de teneur en PPT (de 1938 à 10min jusqu'à 2606 mgEAG/100g à 20min), la dissolution des PPT à partir de la poudre continue. Un comportement similaire est constaté sur le deuxième facteur, quoique de fréquence moins remarquable (de 1938 à 30°C jusqu'à 2100 mgEAG/100g), ce qui confirme les résultats données du tableau N°17 (P du facteur A « p -value=0.0043 » est inférieur à P facteur B « p -value=0,1437 »).

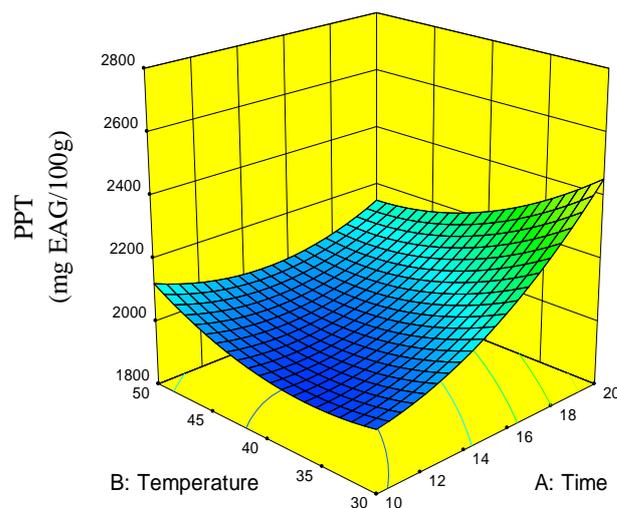


Fig. N°11 : Surface de réponse pour interaction temps-température (graines de fenouil).

- Graines de sésame

Comme cette étude le démontre, l'augmentation de la température d'extraction entraîne l'augmentation de la teneur en PPT (de 900 à 30°C jusqu'à 1150 mgEAG/100g à 50°C). Pareillement, l'étalement de la durée d'extraction semble être une conditionnalité pour une meilleure teneur (1260 mgEAG/100g). La simultanéité, de la hausse de la température et de l'allongement chronologique est en revanche un facteur de détérioration des polyphénols.

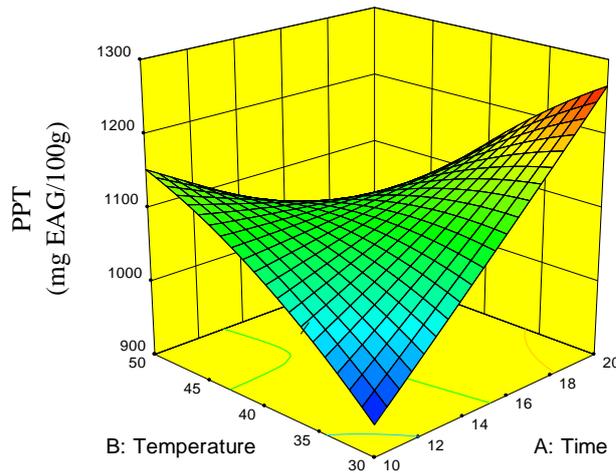


Fig. N°12 : surface de réponse pour interaction temps-température (graines sésame).

II.6. Modèle mathématique

Au regard des résultats obtenus précédemment, le meilleur modèle qui définit l'extraction des PPT par bain-ultrasons au sens des moindres carrés, permet d'écrire la réponse moyenne prédite sous forme d'une équation polynomiale pour les trois graines étudiées (tableau N°19). Ce modèle a été volontairement simplifié par élimination des effets jugés non significatifs dans l'analyse précédente (ceci permet de manipuler plus facilement cette expression réduite tout en gardant une qualité d'ajustement quasiment similaire).

Tableau N°19 : Équations polynomiales.

Graines étudiées	Équation polynomiale
Anis vert	$AV = 4375,16 - 170,84 * A^2 - 315,77 * B^2$
Fenouil	$F = 2450,13 + 3,50 * A^2 + 0,73 * B^2$
Sésame	$S = -822,04 + 105,84 * A + 56,2 * B - 2,55 * A * B + 0,11037 * A^2 - 0,24 * B^2$

Source : établi par nous-mêmes.

II.7. Paramètres optimaux et leurs validations

La convenance des conditions optimisées pour prévoir l'optimum a été examinée expérimentalement. D'après les résultats représentés dans le tableau N°20, la teneur des extraits des graines d'anis vert, du fenouil et du sésame en PPT après l'optimisation est de 4394,10 ; 2327,99 et de 1381,12 mg EAG/100g respectivement, proches de celles prédites par logiciel et qui sont de 4477,43 ; 2436,60 et 1263,05 mg EAG/100g de poudre de graines d'anis vert, du fenouil et du sésame respectivement. Ce qui nous conduit à la confirmation du modèle.

Tableau N°20 : Les conditions optimales d'extraction des polyphénols.

	Anis vert	Fenouil	Sésame
Temps (min)	19	20	20
Température (°C)	46	30	30
Valeurs expérimentales (mg E AG/100g)	4394,10	2327,99	1381,12
Valeurs prédites (mg E AG/100g)	4477,43	2436,60	1263,05

Source : établi par nous-mêmes.

III. Caractérisation d'extraits optimisés

Les conditions optimales obtenues pour les trois types de graines ont été exploitées pour l'extraction, les extraits ainsi obtenus ont fait l'objet de caractérisation par différent dosage (PPT et flavonoïdes) et l'évaluation de l'activité antioxydante ; les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau N°21.

Tableau N° 21 : résultats des analyses des extraits d'épices.

Analyse	Anis vert	Fenouil	Sésame
Rendement (pourcentage massique)	6,7±0,6	7,6±0,1	1,2±0,9
PPT (mgEAG/100g de poudre)	4394,10±1,9	2327,99±2,01	1381,12±2,5
Flavonoïdes (mg EQ/100g de poudre)	451,28±2,77	444,44±1,89	ND
Activité antioxydante (% de réduction)	84,40±0,63	78,61±0,86	65,80±0,84

Source : établi par nous-mêmes.

III.1. Rendement d'une extraction

Différents systèmes peuvent être employés pour l'extraction des polyphénols à partir de matières végétales. La méthode d'extraction solide-liquide est adoptée dans la présente étude. Le solvant d'extraction (eau pure) doit franchir la barrière de l'interface solide-liquide, dissoudre le principe actif à l'intérieur du solide pour que le soluté ressort (Owen and Johns, 1999).

L'extraction par ultrasons a été adoptée. Les résultats du rendement en extrait sec sont illustrés dans la figure N°13. Le rendement d'extraction à partir des graines d'épices a donné le classement suivant : fenouil, 7.6% ; anis vert, 6.7% ; sésame, 1.2%.

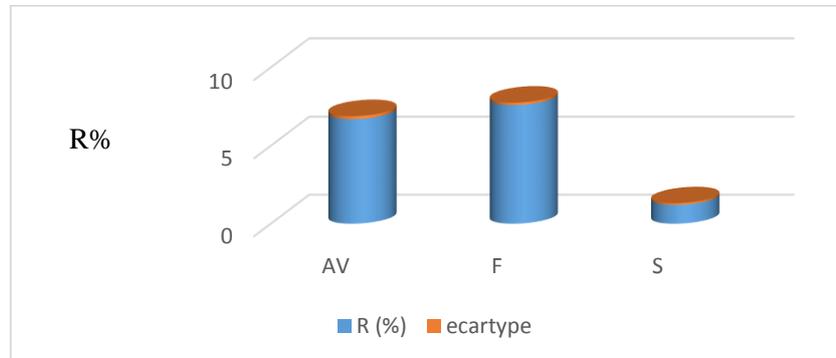


Fig. N°13 : Résultats du rendement d'extraction des graines étudiées.

III.2. Dosage des polyphénols totaux

La concentration en PPT des extraits est exprimée en mg équivalent d'acide gallique par 100g de poudre. Elle est calculée suivant les cas en utilisant une courbe d'étalonnage tracée avec différentes concentrations d'acide gallique (Annexe N°5.a).

Les résultats de dosage des PPT sont représentés dans la figure N°14. La teneur en PPT est de 4394,10 mgEAG/100g pour les graines d'anis vert, teneur supérieure à celle des graines du fenouil, égale à 2327,99 mgEAG/100g qui est-elle même supérieure à celle des graines de sésame qui, elle, se situe à 1381,215 mgEAG/100g.

Les résultats trouvés concernant les PPT d'extraits de graines d'anis vert sont inférieure à ceux apportés lors d'une étude faite par Hinneburg et al. (2006) qui est de 2000,8 mg EAG/100 mg de poudre. Cela est expliqué par le choix de l'hydrodistillation^[2] comme méthode d'extraction. Par contre une valeur légèrement supérieur qui est de 2800 mg EAG/100 mg de poudre est trouvée par Salim et al. (2016) pour l'extrait des graines de fenouil remettant ça a l'utilisation de méthanol comme solvant d'extraction. Enfin l'extrait des graines de sésame une valeur confirmative au résultat trouvé qui est de 1260 mg EAG/100 mg de poudre a été trouvé par Bodoira et al. (2017).

² Est un procédé d'extraction ou de séparation de certaines *substances organiques* parmi les plus anciens, apportés par les *Arabes* au IX^e siècle.

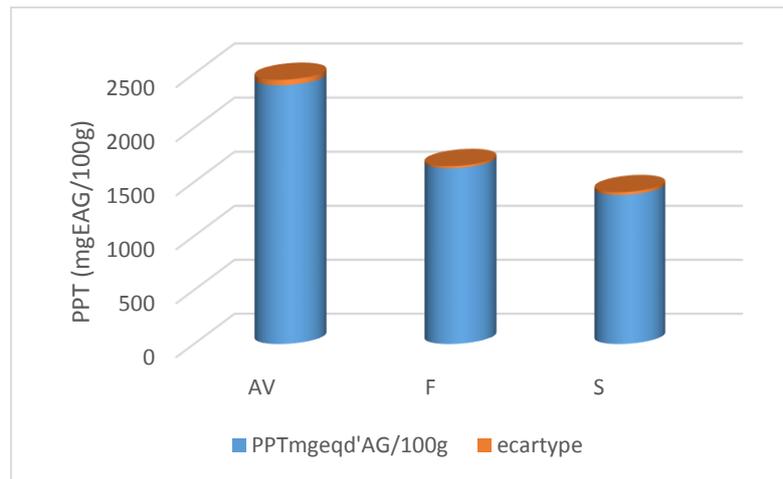


Fig. N°14 : Les résultats de dosage des PPT.

III.3. Dosage des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques naturels communs à la plupart des aliments d'origine végétale. La figure N°15 représente les résultats du dosage des flavonoïdes des extraits de graines étudiées. La teneur en flavonoïdes est de 451.28 mgEAQ/100g de poudre pour les graines d'anis vert, légèrement plus élevée par rapport à celle des graines de fenouil qui est de 444,44 mgEAQ/100g de poudre. La teneur n'a pu être détectée (non détec pour les graines de sésame).

Au vu des résultats de la présente étude, la teneur en flavonoïdes de l'extrait des graines d'anis vert est nettement inférieure à celle obtenue par Hinneburg et al. (2006) qui est de 806 mg EQ/100g de poudre. Cela est dû à l'utilisation de l'hydrodistillation comme méthode d'extraction. La teneur de l'extrait des graines de fenouil est supérieur à celle trouvée par Salami et al. (2016) qui est de 300 mgEAG/100g de poudre ; cela peut être justifiée par la variété des graines de fenouil.

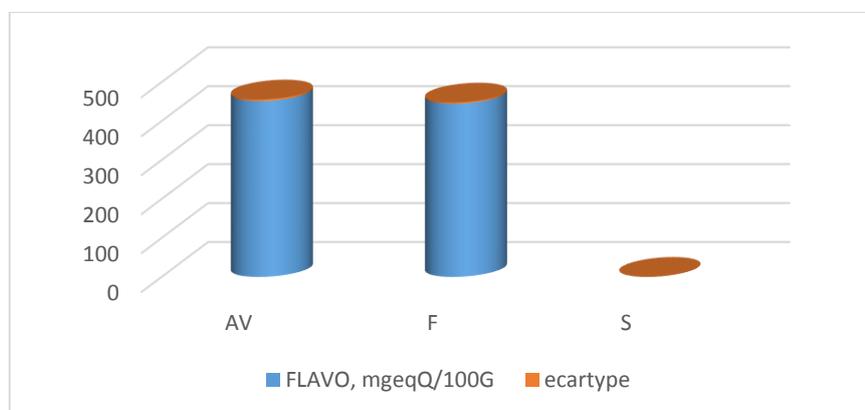


Fig. N° 15 : Teneur en flavonoïdes des extraits étudiés.

III.4. Évaluation de l'activité antioxydante (DPPH)

L'activité antioxydante des graines étudiées vis-à-vis du radical DPPH° est évaluée en suivant sa réduction avec un maximum d'absorbance à 517nm, l'effet dépend de la concentration de l'extrait. Les résultats montrent que l'extrait de graines d'anis vert a donné un pourcentage d'inhibition de 84,40 %, supérieur à celui du fenouil, 78,610 %, lui-même supérieur à celui du sésame, 65,804 %.

Il a été rapporté par Chung et al. (2006) que l'activité *scavenger* du radical DPPH par les extraits serait imputée à la présence d'un groupement hydroxyle, à structure moléculaire du composé, à la disponibilité de l'hydrogène phénolique, autant d'ailleurs ; qu'à la possibilité de stabilisation du radical formé résultant d'un donneur d'hydrogène. Elle pourrait également être due aux effets synergiques entre diverses classes d'antioxydants présents dans l'extrait.

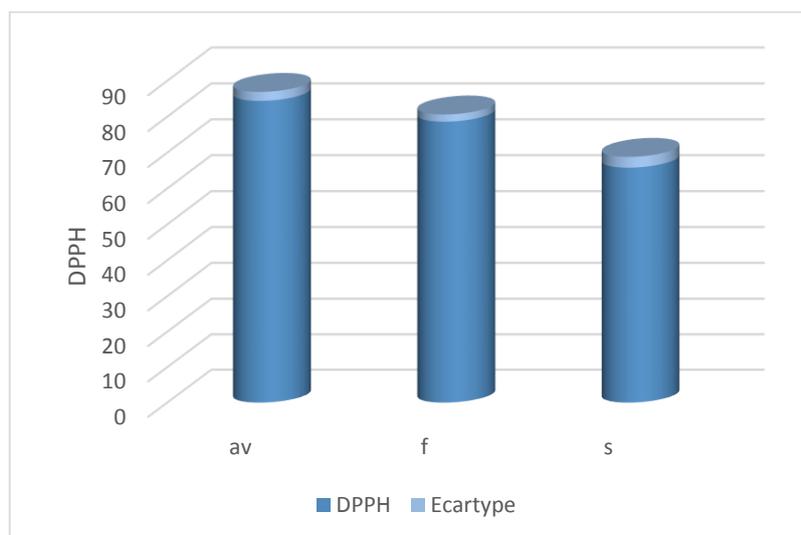


Fig. N° 16 : Pouvoir réducteur des extraits des graines étudiés.

V. Analyse physico-chimique de la margarine

L'ensemble des résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur la margarine sont récapitulés dans le tableau N°22.

Tableau N°22 : Analyse physico-chimique de la margarine de table.

	Analyses		Résultats	Normes
Margarine	Humidité (%)		15,08	<16 (NE)
	SFC	20 °C	18,3	<6% à 37°C (NE)
		30 °C	8,7	
		40 °C	2.4	
Phase aqueuse	pH		4,06	4-5,5 (NE)
	Tenure en sel (%)		0,36	<0,4 (NE)
Phase grasse	Pion de fusion		35,7	33-37 (NE)
	Test de Shaal		Voir le tableau N°23.	
	Indice de peroxyde		0,36	<10 (NE)

Source : établi par nous-mêmes.

IV.1. Taux d'humidité

Suivant le tableau N°22, l'humidité de la margarine élaborée (15,08%) répond aux normes de l'entreprise (NE H%<16).

IV.2. Potentiel hydrique

La détermination du pH renseigne sur l'état de fraîcheur du produit. Le pH de la phase aqueuse de la margarine élaborée (4,06) est inséré dans la formulation fixée par les normes internes de l'entreprise Cevital spa ($4 < \text{pH} < 5,5$). Autrement dit, la dose d'acide acétique ajoutée à la margarine est respectée. Le pH entre 4-5,5 a pour but de rehausser le goût de la margarine tout en évitant le développement microbien (Karliskind and Wolff, 1992).

IV.3. Teneur en sel

L'addition de sel a pour but d'améliorer les caractéristiques organoleptiques, elle inhibe également le développement de certaines bactéries, ce qui prolonge la durée de sa conservation. La teneur en sel (NaCl) de la margarine que nous avons élaborée est de 0,36%, elle s'inscrit donc en conformité aux normes internes.

IV.4. Point de fusion

Le point de fusion de la margarine élaborée est 35,7 °C, valeur conforme aux normes internes de l'entreprise.

IV.5. Analyse de la texture par RMN

L'indice de SFC se rapporte aux pourcentages des matières grasses, solides à des températures différentes. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure N° 17. La lecture des résultats obtenus nous laisse dire que les margarines élaborées sont d'une plasticité satisfaisante, faciles à tartiner. À 37°C, cet indice est inférieur à 6%, les margarines fondent ainsi facilement dans la bouche. Le SFC est un facteur essentiel à déterminer car il est responsable de plusieurs caractéristiques du produit, y compris son aspect générale, exsudation d'huiles et propriétés organoleptiques (Noor Lida et al., 2002). Pour les margarines à tartiner, le SFC doit impérativement rester en-deçà des 40% à 5°C pas plus qu'il ne doit dépasser 6% à 37°C (Greyt and Huyghebaert, 1993).

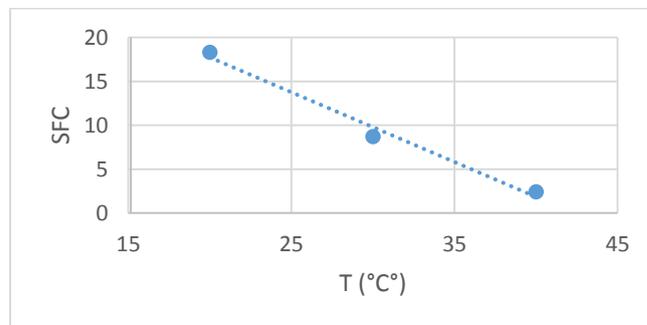


Fig. N°17 : résultats de l'indice de SFC.

IV.6. Indice de peroxyde

Le degré d'oxydation d'un corps se reconnaît par cet indice de peroxydation. Il reflète la quantité d'oxygène libre en meq d'O₂/Kg de corps gras (Karleskind and Wolff, 1992).

L'indice de peroxyde (IP) dans les margarines élaborées, selon les résultats obtenus, est de 0.36 meq d'O₂/Kg sans aucune différence significative. IP est inférieure aux 10 meq d'O₂/Kg requis par les normes, ce qui indique que le taux d'oxydation est très fiable.

IV.7. Test de Shaal

Selon le principe du test de Shaal, deux phases d'oxydation sont à distinguer, l'une primaire, est celle de la formation de diènes conjugués, s'agrégeant par réarrangement des doubles liaisons du radical des acides gras polyinsaturés. Les hydroperoxydes, produits intermédiaires de l'oxydation des lipides sans odeur spécifique, se décomposent rapidement, ce sont les précurseurs des composés volatils. L'autre phase, secondaire, pourrait être due à la scission des produits primaires de l'oxydation qui conduit à la formation de composés secondaires (aldéhydes) souvent volatils (Josephson, 1984).

Tableau N°23 : Résultats du test de Shaal.

Margarine	Antioxydant PPM	IP T=0 j	IP T=7j	IP T=14j	IP T=21j	IP T=28j
Margarine Fleurial	X	0,26	1,3	2,2	3,6	4,6
Margarine enrichie avec l'extrait de graines d'anis vert	50	0,36	2	3,2	3,54	5
	100	0,36	2	3,2	3,54	5
	150	0,36	2	3,2	3,54	5
Margarine enrichie avec l'extrait de graines de fenouil	50	0,34	1,8	2,9	4,3	5,3
	100	0,34	1,8	2,9	4,3	5,3
	150	0,34	1,8	2,9	4,3	5,3
Margarine enrichie avec l'extrait de graines de sésame	50	0,35	1,5	2,5	3,7	3,1
	100	0,35	1,5	2,5	3,7	3,1
	150	0,365	1,5	2,5	3,7	3,1

Source : établi par nous-mêmes.

IP : indice de peroxyde en Meq/kg ;

PPM : particules par million ;

T (j) : temps en jours.

D'après le tableau, on remarque que les résultats de l'IP des margarines enrichies par le même extrait (anis vert, sésame ou fenouil) mais avec des quantités différentes (50, 100 et 150 PPM) donnent des résultats égaux, cela est dû au fait que la méthode de l'indice de peroxyde (titrage) n'est pas assez sensible pour détecter la différence résultant de l'effet de la concentration. Pour cette raison on se limite à une présentation graphique de quatre margarines : MT, MAV, MF et MS (Figure N°18).

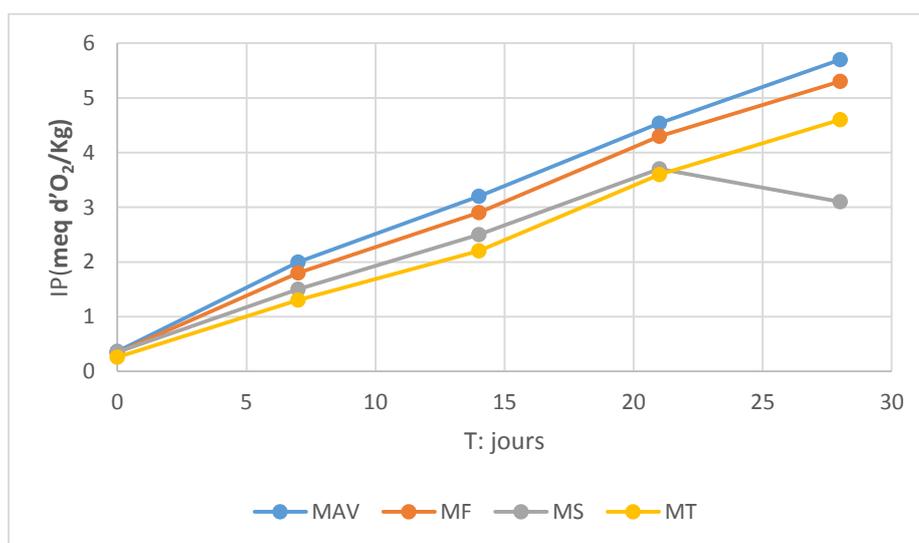


Fig. N°18 : Courbe des résultats du test de Shaal.

D'après les résultats de notre cas, la valeur de l'indice de peroxyde des margarines enrichies à l'extrait des graines d'anis vert (AV), de fenouil (F) et la margarine témoin (Fleurial) continuent à augmenter de 3,6 à 5,7 ; de 3,4 à 5,3 et de 2,6 à 4,6 meq d'O₂/Kg respectivement pendant les 28 jours d'incubation.

La déduction à faire de cet état de fait est que l'oxydation de nos produits en est encore à sa phase primaire, excepté celle enrichie à l'extrait de graines de sésame ; leur IP augmente de 0,35 à 3,7 Meq/kg pendant les 2 premiers jours, suite à quoi il entre dans la phase d'oxydation secondaire à partir du 21^e jour, à un IP égal à 3,7 meq d'O₂/Kg. Selon ces résultats, la margarine témoin et celle enrichie au sésame ont des vertus antioxydatives proches et meilleures.

Pour la margarine enrichie à l'extrait de sésame, l'explication réside dans l'efficacité de ses antioxydants lipophiles (sesamine, sesamoline) sachant qu'elle rentre la première dans la phase d'oxydation secondaire. Cela est peut être due à la décomposition des peroxydes sous l'effet de la température en aldéhydes, cétones et acide gras à courte chaîne. Les résultats obtenus permettent de classer l'ordre d'efficacité antioxydante comme suit : Tocoblend > extrait de graines de sésame > extrait de graines de fenouil > extrait de graines d'anis vert. Cependant nous avons noté que les résultats de l'extrait de graines de sésame étaient très proches de l'effet du tocoblend.

Ce travail vise à la fois l'extraction d'antioxydants à partir d'épices avec une optimisation de leurs paramètres d'extraction par bain ultrasons, en utilisant le plan de Box-Behnken, et l'élaboration d'une margarine de table additionnée d'extraits des graines d'épices (anis vert, fenouil et sésame).

Les modèles quadratiques obtenus par la modélisation de l'extraction des antioxydants des graines d'épices sont significatifs. Les valeurs réelles sont proches de celles prédites avec $R^2 = 0,91 ; 0,92$ et $0,99$ respectivement. Les résultats suggèrent que les modèles pourraient bien fonctionner pour la prévision d'extraction des antioxydants par bain ultrasons à partir des extraits des graines étudiées. Les résultats montrent que les interactions temps-température sont significatives sur cette extraction. Les facteurs optimaux d'extraction sont : 46°C pendant 19 min pour les graines d'anis vert, 30°C pendant 20min pour les graines de fenouil et de sésame.

À l'issue des résultats obtenus, la mesure des rendements d'extraction par bain-ultrasons a donné les résultats suivants : graines d'anis vert 6,7%, graines de fenouil 7,6% et graines de sésame 1,2%. Les extraits des graines d'anis vert (4394,10 mgEAG/100g de poudre), du fenouil (2327,99 mgEAG/100g de poudre) et celles du sésame (1381,12 mgEAG/100g de poudre) présentent des teneurs appréciables en PPT. Concernant la teneur en flavonoïdes, des concentrations de 451,28 et 444,44 mgEQ/100g de poudre ont été obtenues pour les graines d'anis vert et fenouil respectivement. Cependant, elle est non détectable pour les graines de sésame.

L'activité anti-oxydante déterminée par le test de DPPH montre que les extraits des graines étudiées ont une excellente teneur en antioxydants naturels. Ils possèdent de bonnes capacités neutralisatrices du radical DPPH avec un pourcentage d'inhibition de 84,4 ; 78,6 et 65,8% respectivement.

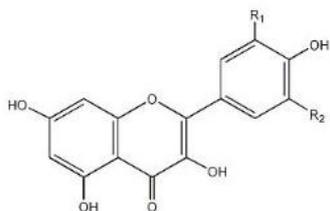
L'essai de formulation de la margarine de table additionnée des différentes doses d'extraits étudiés a été expérimenté en vue de substituer le tocoblend.

Les analyses physico-chimiques effectuées sur les margarines élaborées (humidité, pH, taux de sel, taux de solides, point de fusion) se sont avérées conformes à la recette préétablie. En outre, le degré d'altération par oxydation (indice de peroxyde) est conforme aux normes. Les résultats d'évaluation de la stabilité oxydative par le test de Shaal indique que les margarines contenant l'extrait de sésame à une meilleure résistance oxydative par rapport à celui de l'anis vert et de fenouil.

En perspectives il serait intéressant de caractériser les extraits des épices étudiés par chromatographie liquide couplé à la spectrométrie de masse afin d'établir le profil

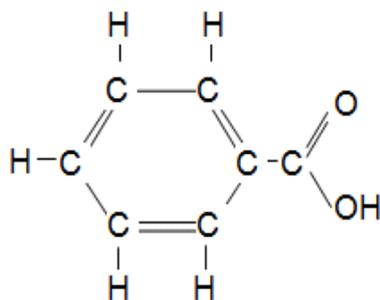
polyphénoliques de chaque épices et aussi il serait intéressant d'appliquer le test de Rancimat pour mieux suivre la stabilité oxydative des margarines élaborées.

Annexe N°2 Structure chimique de quelques antioxydants.

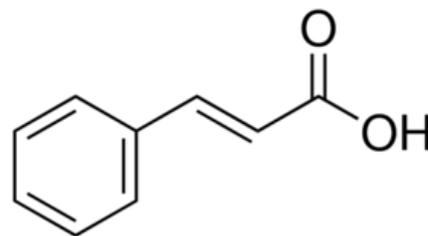


R ₁ = H;	R ₂ = H;	Kaempferol
R ₁ = OH;	R ₂ = H;	Quercetin
R ₁ = OH;	R ₂ = OH;	Myricetin
R ₁ = OCH ₃ ;	R ₂ = H;	Isorhamnetin

1. Acide phénolique

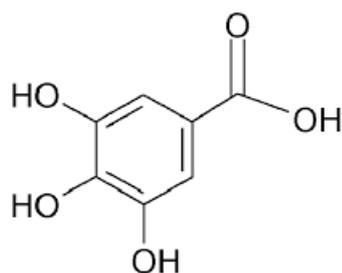


2. Acides benzoïque

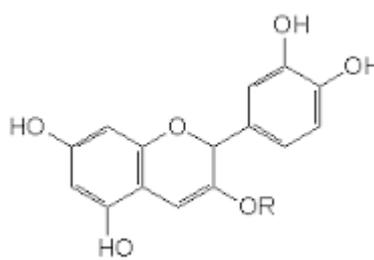


3. Acide cinnamique

Annexe N°2.a : Structures des acides phénoliques simples (Cristina et al., 2010 ;chira et al., 2008).

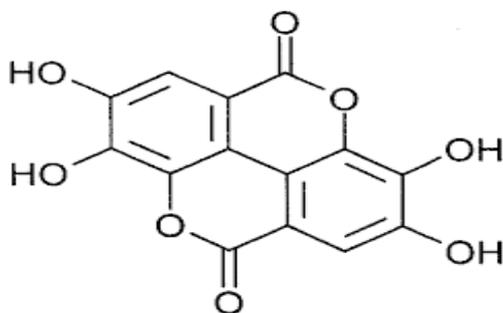


1. Acide gallique

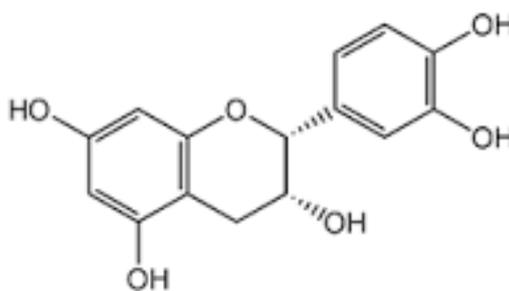


2. Anthocyane

Annexe N°2.b. Structures de quelques Flavonoïdes (marc et al., 2008).



1. Tanin hydrolysable



2. Tanin condensée

Annexe N°2.C. Structures des Tanins (Okuda et al., 1990).

Annexe N°3 : Photos des trois catégories d'épices utilisé.



a. Graines d'anis vert

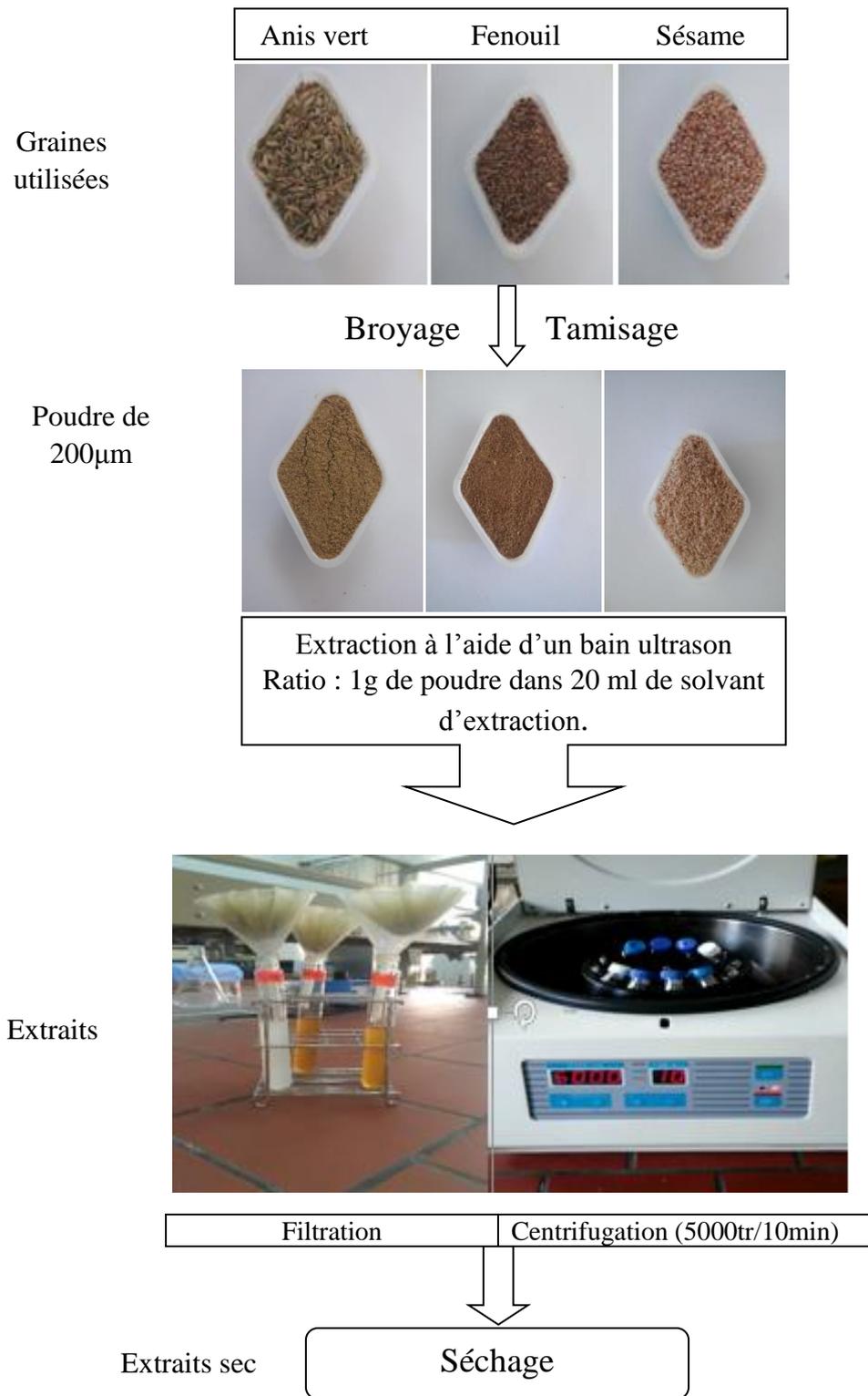


b. Graines de fenouil

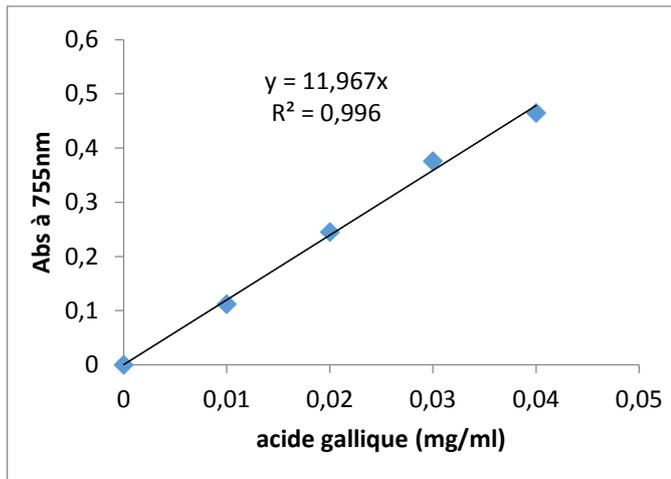


c. Graines de sésame

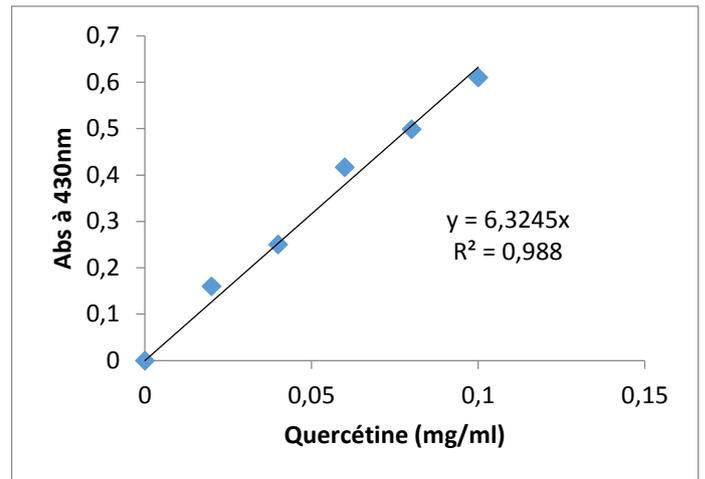
Annexe N°4 : Diagramme de traitement des échantillons et d'extraction des antioxydants.



Annexe N°5. Courbe d'étalonnage



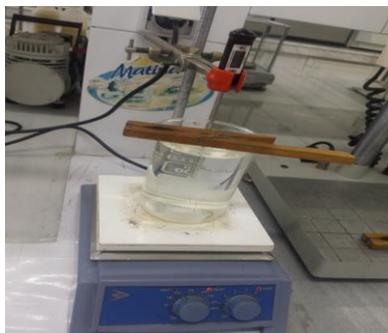
Annexe N°5.a. Courbe d'étalonnage pour les PPT.



Annexe N°5.b. Courbe d'étalonnage pour les flavonoïdes.

Annexe N°6.

Annexe N°6.a Photo du dispositif de détermination du point de fusion.



Annexe N°6.b. : Photographie du RMN.



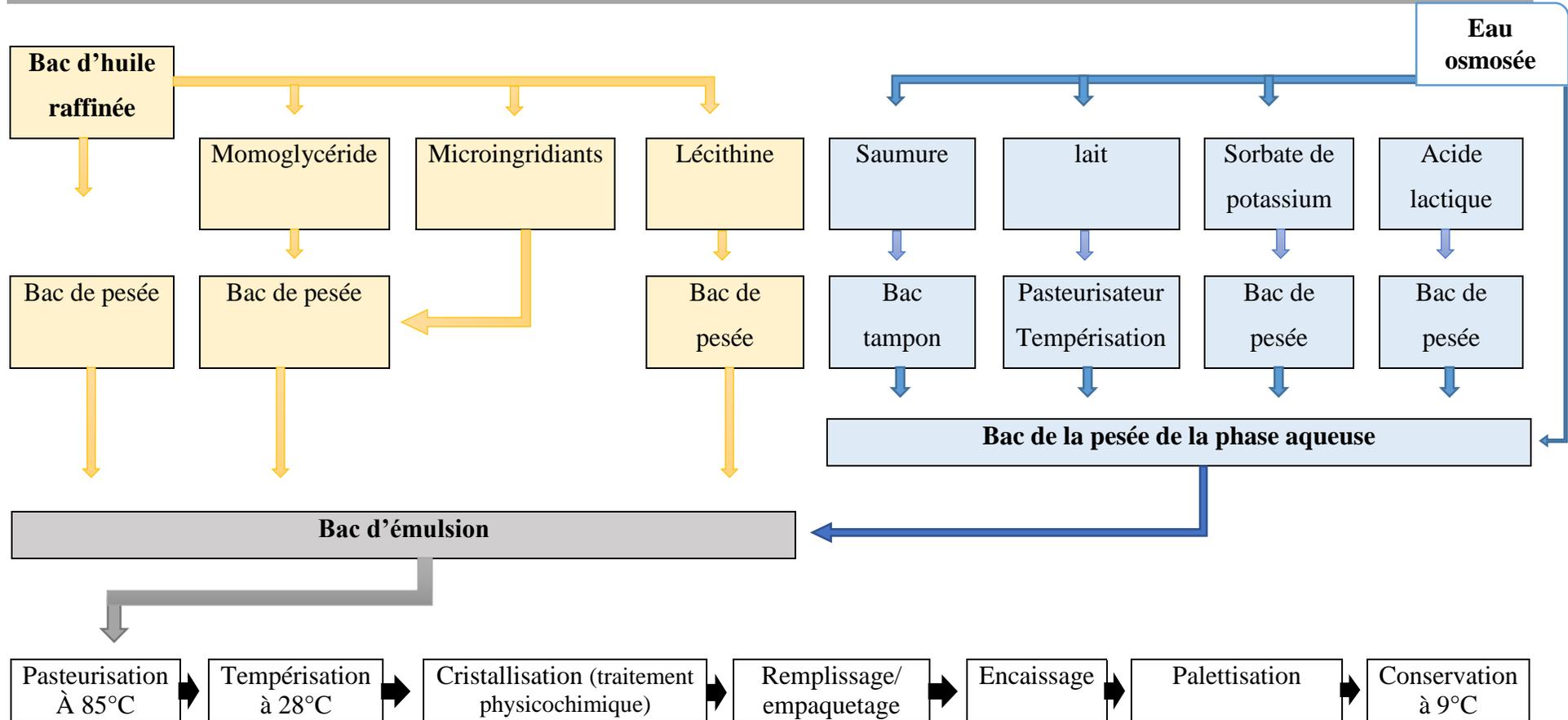
Annexe N°7 : Présentation du lieu de stage

Cevital spa est parmi les entreprises agroalimentaires qui ont vu le jour dès l'entrée de notre pays en économie de marché. Elle a été créée par des fonds privés en 1998. Son complexe de production se situe au niveau du port de Bejaia et s'étend sur une superficie de 45000 m².

I.1.Activités et missions

Cevital spa a débuté son activité par le conditionnement en décembre 1998. En février 1999, les travaux du génie civil de la raffinerie ont débuté. Cette dernière est devenue fonctionnelle en Août 1999. L'ensemble des activités de *Cevital spa* est concentré sur la production des huiles végétales et de margarine et se présente comme suit :

- Raffinage d'huile ;
- Conditionnement d'huile ;
- Production de margarine ;
- Fabrication d'emballage ;
- Raffinerie de sucre ;
- Stockage des céréales ;
- Savonnerie.



Annexe N°1 : Processus de production de la margarine.

Références bibliographique

A

Aboiron, J., Hameury, E., 2004. Additifs alimentaires: Les lécithines. RESUMÉ.

Adil, I.H., Cetin, H., Yener, M., Bayındırlı, A., 2007. Subcritical (carbon dioxide+ ethanol) extraction of polyphenols from apple and peach pomaces, and determination of the antioxidant activities of the extracts. *The journal of supercritical fluids* 43, 55-63.

Alexandru, L., Cravotto, G., Giordana, L., Binello, A., Chemat, F., 2013. Ultrasound-assisted extraction of clove buds using batch-and flow-reactors: A comparative study on a pilot scale. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 20, 167-172.

Aparicio, R., Roda, L., Albi, M.A., Gutiérrez, F., 1999. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *Journal of agricultural and food chemistry* 47, 4150-4155.

B

Babulka, P., 2004. L'anis vert (*Pimpinella anisum* L.). *Phytothérapie* 2, 57-59.

Barros, L., Heleno, S.A., Carvalho, A.M., Ferreira, I.C., 2009. Systematic evaluation of the antioxidant potential of different parts of *Foeniculumvulgare* Mill. from Portugal. *Food and Chemical Toxicology* 47, 2458-2464.

Bekara, A., Hamadouche, N.A., Kahloula, K., Sadi, N., 2016. Etude phytochimique et activité antioxydante de l'extrait aqueux de *Pimpinella anisum* L. *ALGERIAN JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS* 4, 299-307.

Ben Amor, B., 2008. Maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs: texturation par détente instantanée contrôlée (DIC). La Rochelle.

Berger, M.M., 2006. Manipulations nutritionnelles du stress oxydant: état des connaissances. *Nutrition clinique et métabolisme* 20, 48-53.

Bertheroud, I., Turan, S., 2006. Some properties of margarines and shortenings marketed in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis* 19, 55-58.

Bodoira, R., Velez, A., Andreatta, A.E., Martínez, M., Maestri, D., 2017. Extraction of bioactive compounds from sesame (*Sesamum indicum* L.) defatted seeds using water and ethanol under sub-critical conditions. *Food Chemistry* 237, 114-120.

Bouhadjra, K., 2011. étude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge. mémoire de magister. Bruneton, J., 2009. *J. pharmacopée, photochimie, plantes médicinales*, 4ème éd. Lavoisier, paris, 366-424.

Bucić-Kojić, A., Planinić, M., Tomas, S., Bilić, M., Velić, D., 2007. Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering* 81, 236-242.

C

Cheyrier, V., 2005. Polyphenols in foods are more complex than often thought. *The American journal of clinical nutrition* 81, 223S-229S.

Chung, Y.-C., Chien, C.-T., Teng, K.-Y., Chou, S.-T., 2006. Antioxidative and mutagenic properties of *Zanthoxylum ailanthoides* Sieb & zucc. *Food Chemistry* 97, 418-425.

Cork, S.J., Krockenberger, A.K., 1991. Methods and pitfalls of extracting condensed tannins and other phenolics from plants: Insights from investigations on *Eucalyptus* leaves. *Journal of Chemical Ecology* 17, 123-134.

Crozier, A., Del Rio, D., Clifford, M.N., 2010. Bioavailability of dietary flavonoids and phenolic compounds. *Molecular aspects of medicine* 31, 446-467.

D

Danielski, L., Campos, L.M., Bresciani, L.F., Hense, H., Yunes, R.A., Ferreira, S.R., 2007. Marigold (*Calendula officinalis* L.) oleoresin: solubility in SC-CO₂ and composition profile. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46, 99-106.

Delamarre, S., Batt, C., 1999. The microbiology and historical safety of margarine. *Food microbiology* 16, 327-333.

Draye, M., MALACRIA, M., ESTAGER, J., OLLIVIER, C., GODDARD, J.-P., 2009. *Sonochimie organique*. Ed. Techniques Ingénieur.

Etournaud, A., 2004. *SCIENCES ALIMENTAIRES*.

F

- FDA (Food and Drug Administration), 1993. Code of federal regulations, 21CFR101.67, 58 FR 2455. Cité par Koca N., Kocaoglu-Vurma N.A., Harper W.J. et Rodriguez-Saona

Fossen, T., Larsen, Å., Kiremire, B.T., Andersen, Ø.M., 1999. Flavonoids from blue flowers of *Nymphaea caerulea*. *Phytochemistry* 51, 1133-1137.

François, R., 1974. *Industrie des corps gras, biochimie, extraction, raffinage et réglementation*. tech et doc, Genève.

G

Gardès-Albert, M., Bonnefont-Rousselot, D., Abedinzadeh, Z., Jore, D., 2003. Espèces réactives de l'oxygène. *L'actualité chimique*, 91.

GNOULA, C., 2009. Etudes des propriétés cytotoxiques et antiradicalaires d'extraits de feuilles et de galls. universite de ouagadougou.

Gondrexon, N., Boldo, P., Pétrier, C., 2008. Ultrasons et sonochimie. Techniques de l'ingénieur.

Goupy, J., Creighton, L., 2006. Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom. Dunod.

Graille, J., 2003. Lipides et corps gras alimentaires. Lavoisier Tec et Doc.

Greyt, W.d., Huyghebaert, A., 1993. Food and non-food applications of milk fat. Lipid Technology (United Kingdom).

Guignard, J.-L., 2017. Botanique systématique moléculaire.

H

Haddadi-Guemghar, H., Janel, N., Dairou, J., Remini, H., Madani, K., 2014. Optimisation of microwave-assisted extraction of prune (*Prunus domestica*) antioxidants by response surface methodology. International Journal of Food Science & Technology 49, 2158-2166.

Hagerman, A.E., Butler, L.G., 1989. Choosing appropriate methods and standards for assaying tannin. Journal of Chemical Ecology 15, 1795-1810.

Heirlings, L., Siró, I., Devlieghere, F., Van Bavel, E., Cool, P., De Meulenaer, B., Vansant, E., Debevere, J., 2004. Influence of polymer matrix and adsorption onto silica materials on the migration of α -tocopherol into 95% ethanol from active packaging. Food additives and contaminants 21, 1125-1136.

Hinneburg, I., Damien Dorman, H.J., Hiltunen, R., 2006. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. Food Chemistry 97, 122-129.

HOLASOVA, M., PARIZKOVA, H., KOPECKY, A., BLATTNA, J., WINTEROVA, L., MRAZEK, M., 1993. Stabilita nenasy cených mastných kyselin ředy n-3 při kulinární úpra vĕ markrely. Potravinářské vědy 11, 335-340.

I

Josephson, M.H., 2011. Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles de Citrus limon: application à la margarine.

Swahn, J.-Ö., Ciano, M., 1993. Les épices. Gründ.

K

Karleskind, A., 1996. Oils and fats manual: a comprehensive treatise: properties, production, applications. Volumes 1 & 2. Paris: Lavoisier Publishing.

Karleskind, A., Wolff, J.-P., 1992. Manuel des corps gras. Technique & Documentation.

Levizou, E., Petropoulou, Y., Manetas, Y., 2004. Total carotenoid amount in crude twig extracts may be overestimated due to interference by high contents of co-extracted phenolics. *Photosynthetica* 42, 295-297.

ℓ

Li, Y., Cao, Z., Zhu, H., 2006. Upregulation of endogenous antioxidants and phase 2 enzymes by the red wine polyphenol, resveratrol in cultured aortic smooth muscle cells leads to cytoprotection against oxidative and electrophilic stress. *Pharmacological research* 53, 6-15.

M

M, B.L.e.R., (2008). La margarine est-elle une bonne alternative au beurre? . haute école de santé, Genève.

Martin, S., Andriantsitohaina, R., 2002. Mécanismes de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium, *Annales de Cardiologie et d'Angéiologie*. Elsevier, pp. 304-315.

N

Noor Lida, H.M., Sundram, K., Siew, W., Aminah, A., Mamot, S., 2002. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein belends before and after chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 1137-1144.

O

Oran, A.B.P.U., SASSI, M., Oran, P.U., HASNAOUI, M., Oran, M., Oran, Z.L.P.U., Substitution isomorphique des cations (Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺) dans les nanostructures ZSM5 en milieu fluoré alcalin.

Owen, P.L., Johns, T., 1999. Xanthine oxidase inhibitory activity of northeastern North American plant remedies used for gout. *Journal of ethnopharmacology* 64, 149-160.

P

Perret, C., 2001. Analyse de tannins inhibiteurs de la stilbène oxydase produite par *Botrytis cinerea* Pers.: Fr. Université de Neuchâtel.

Prasad, N.S., Raghavendra, R., Lokesh, B., Naidu, K.A., 2004. Spice phenolics inhibit human PMNL 5-lipoxygenase. *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids* 70, 521-528.

R

Raffo, A., Nicoli, S., Leclercq, C., 2011. Quantification of estragole in fennel herbal teas: implications on the assessment of dietary exposure to estragole. *Food and Chemical Toxicology* 49, 370-375.

Razali, N., Mat-Junit, S., Abdul-Muthalib, A.F., Subramaniam, S., Abdul-Aziz, A., 2012. Effects of various solvents on the extraction of antioxidant phenolics from the leaves, seeds, veins and skins of *Tamarindus indica* L. *Food Chemistry* 131, 441-448.

Ribéreau-Gayon, P., Gautheret, R.J., 1968. Les composés phénoliques des végétaux. Dunod Paris.

S

Salami, M., Rahimmalek, M., Ehtemam, M.H., 2016. Inhibitory effect of different fennel (*Foeniculum vulgare*) samples and their phenolic compounds on formation of advanced glycation products and comparison of antimicrobial and antioxidant activities. *Food Chem* 213, 196-205.

T

Tashiro, T., Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M., 1990. Oil and minor components of sesame (*Sesamum indicum* L.) strains. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67, 508-511.

Terrones, A., 1990. Sesame, safflower seek new impetus in Mexico. *International news on fats, oils and related materials (USA)*.

Teuscher, E., Anton, R., Lobstein, A., 2005. *Plantes aromatiques: épices, aromates, condiments et huiles essentielles*. Tec & Doc.

Tinsson, W., 2010. *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. Springer Science & Business Media.

Turkmen, N., Sari, F., Velioglu, Y.S., 2006. Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin–Ciocalteu methods. *Food Chemistry* 99, 835-841.

V

Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M.T., Mazur, M., Telser, J., 2007. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The international journal of biochemistry & cell biology* 39, 44-84.

Velioglu, Y., Mazza, G., Gao, L., Oomah, B., 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of agricultural and food chemistry* 46, 4113-4117.

W

Wolff, J.P., 1968. *Manuel d'analyse des corps gras*. Ed : Azoulay, Paris. 524p

Y

Yaacoub, R., 2009. Nutritional and sanitary impact of nuts and seeds roasting: the interest of using fluorescence spectroscopy as a tool to control neoformed compounds. *AgroParisTech*.

Z

Zuo, Y., Chen, H., Deng, Y., 2002. Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acids in green, Oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector. *Talanta* 57, 307-316.

Références électronique

Anonyme 1: <https://www.supertoinette.com/margarine-images/462>.

Anonyme 2: <https://www.canstokphotos-images/fenouil.html>.

Anonyme 3: <https://www.supertoinette.com/fiche-cuisine/462/an>.

Résumé

Le présent travail porte sur l'enrichissement d'une formulation alimentaire margarine de table par des extraits de graines d'anis vert (*Pimpinellaanisum* L.), fenouil (*Foeniculum vulgare*) et sésame (*Sesamum indicum*. L).

Les rendements d'extraction par bain ultrason d'antioxydants des graines d'anis vert, fenouil et sésame sont respectivement de 6.7%, 7.6% et 1.2%. Les extraits aqueux obtenus présentent des teneurs remarquables en polyphénols totaux (4394,10 ; 2327,99 ; 1381,12 mgEAG/100g de poudre), flavonoïdes (451,28 ; 444,44mgEQ/100g de poudre et ND) pour les graines d'anis vert, fenouil et sésame respectivement. Ces extraits montrent par ailleurs, une activité anti radicalaire (DPPH) significative avec un taux d'inhibition de 84,40% pour l'extrait d'anis vert, 78,61% pour l'extrait de fenouil et 65,80 % pour l'extrait de graines de sésame.

Les résultats de l'incorporation des extraits de graines d'anis vert, fenouil et sésame dans la margarine de table montre que la margarine au tocoblend et celle à l'extrait de graine de sésame sont les plus résistantes vis-à-vis l'oxydation.

Mots clés : *Pimpinellaanisum* L, *Foeniculum vulgare*, *Sesamum indicum*. L, antioxydants, grains, margarine, oxydation.

The present work carries on the enrichment of formulation table margarine by adding the seeds extract of green anise (*Pimpinellaanisum* L.), fennel (*Foeniculum vulgare*) and sesame (*Sesamum indicum*. L).

The extraction yield obtained by ultrasonic bath in seeds of green anise, fennel and sesame are respectively: 6.7%, 7.6% and 1.2%. The aqueous extracts obtained, present a remarkable contents in total polyphenols (4394, 10; 2327, 99; 1381, 12 mgEAG/100g of powder), flavonoïdes (451, 28; 444,44mgEQ/100g of powder and ND) for the seeds of green anise, fennel and sesame respectively. Otherwise those extracts shows an anti radical activity (DPPH) meaningful with an inhibition rate of 84,40% for the seeds extracts of green anise, 78,61% for the seeds extracts of fennel and 65,80% for the seeds extracts of sesame seeds.

The results of the incorporation of green anise extract, fennel and sesame in the margarine of table shows that the tocoblend margarine and the one added by sesame seed are the most resistant against the oxidation.

Key words: *Pimpinellaanisum* L, *Foeniculum vulgare*, *Sesamum indicum*. L, antioxydants, seeds, margarine, oxydation.