

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'hamed Bougara Boumerdes

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Département : Technologie Alimentaire

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Industries Alimentaires

THEME

**Effet du profile en acides gras sur la diffusivité des caroténoïdes :
cas du lycopène et B-carotène de la poudre
des pelures de tomate (PPT)**

Présenté par : **MOKHTAR AHDOUGA Amira**
BEGGAR Assia

Soutenu le : **04/07/2017**

Jury:

Présidents:	BENAKMOUM A.	MC (A)	UMBB
Examineurs:	MDHAMDI Z.	MC (B)	ELHA
Examinatrice:	LARID R.	MA (A)	UMBB
Promoteur:	ZIDANI S.	MC (B)	UMBB

Promotion 2017

Résumé

Les caroténoïdes sont une famille de molécules lipidiques que l'on trouve en particulier dans les végétaux. Elles sont connues pour être peu biodisponible. Le présent travail s'intéresse à l'étude de l'effet du profil en acides gras sur la diffusivité des caroténoïdes de la poudre des pelures de tomate (PPT) : le lycopène et la B-carotène ont été choisis comme molécules d'intérêt. Cette étude s'attellera en premier lieu à caractériser la PPT et les huiles utilisées : l'huile de tournesol raffinée (HTR), l'huile d'olive extra vierge (HOEV) et l'huile de coprah raffinée (HCR). En second lieu, la PPT a été utilisée à différentes concentrations (2.22, 4.44 et 6.66%), dans les différentes mixtures. La diffusivité des caroténoïdes a été optimisée par le plan de mélange. La détermination du profil en acide gras des huiles utilisées a démontré que l'HTR est riche en AGLC poly-insaturés, l'HOEV est riche en AGLC mono-insaturés tandis que, l'HCR est riche en AGMC saturés. Une capacité de diffusion plus élevée du lycopène a été obtenue pour la mixture riche en acides gras à moyennes chaînes à des fortes concentrations de PPT (44.67% d'huile de Coprah). La diffusivité de la β -carotène est limitée par la saturation de l'huile de coprah.

Mots clés : Poudre des pelures de tomate, caroténoïdes, diffusivité, acides gras.

Abstract

Carotenoids are a family of lipid molecules that are found especially in plants. They are known to be low bioavailable. This study investigates the effect of fatty acid profile on the diffusivity of carotenoids in tomato peel powder (PPT): lycopene and B-carotene have been chosen as molecules of interest. This study will focus first on characterizing PPT and the oils used: refined sunflower oil (HTR), extra virgin olive oil (HOEV) and refined coconut oil (HCR). Second, PPT was used at different concentrations (2.22, 4.44 and 6.66%), in the different mixtures. The diffusivity of the carotenoids was optimized by the mixing plane. The determination of the fatty acid profile of the oils used demonstrated that the HTR is rich in poly-unsaturated AGLCs, the HOEV is rich in mono-unsaturated AGLCs while the HCR is rich in saturated AGMCs. A higher diffusion capacity of lycopene was obtained for the mixture rich in medium chain fatty acids at high concentrations of PPT (44.67% of Copra oil). The diffusivity of β -carotene is limited by the saturation of coconut oil.

Key words: Powder tomato peels, carotenoids, diffusivity, fatty acids.

Remerciements

Avant tous nous remercions dieu tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour élaborer ce modeste travail.

Ce chapitre incontournable peut être l'occasion d'exprimer une gratitude sincère envers les personnes qui ont apporté une aide, une écoute ou simplement une chaleur gratuite et généreuse.

Nous remercions chaleureusement notre promoteur Mr.Zidani pour son soutien et son encouragement prodigué tout au long de travail.

Un merci particulier à tous les laborants de la technologie alimentaire et à Melle Midouni et Melle Bouizri qui nous ont aidé et nous ont facilité le travail ; leurs conseils et leurs commentaires précieux nous ont permis de surmonter les difficultés et de progresser dans ce travail.

Tout notre respect et nos remerciements vont vers les membres du jury qui vont pleinement consacrer leur temps et leur attention afin d'évaluer notre travail, qui espérons le sera à la hauteur de leur attente.

Enfin, nos remerciements les plus sincères sont adressés à tous les professeurs, l'administration et le personnel de l'INGM qui ont contribué à forger nos connaissances et à assister notre formation, et à toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et ma sœur qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Mes deux meilleures copines Sara et Houria avec lesquelles j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

Ma chère binôme « Assia » et à toute sa famille

Ma deuxième famille, ma fierté, ma team de bénévolat « main d'espoir »

Tous mes amis de M.G.I.A avec lesquels j'ai passé trois années inoubliables ainsi que toute la promotion MASTER 2017

A toute personne qui m'a aidé de près ou de loin, Merci infiniment.

Amira.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

À mon cher frère Billel, et ma petite sœur Rym

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur.

À toute ma famille, chacun en particulier, pour leurs encouragements.

À Ma chère binôme « Amira » ainsi qu'à toute sa famille

À toutes mes copines, et à tous ceux qui m'aiment.

À tout le groupe MGIA, ainsi que toute la promotion MASTER 2017

Assia.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Généralités sur les caroténoïdes	2
I.2. Structures des caroténoïdes	3
I.3. Le lycopène	4
I.3.1. Généralités.....	4
I.3.2. Chimie du lycopène.....	5
I.3.3. Stabilité et analyse du lycopène.....	6
I.4. Digestion et biodisponibilité des caroténoïdes	7
I.5. Méthodes d'extraction des caroténoïdes	7
I.5.1. Extraction par solvants.....	8
I.5.2. Extraction par fluide supercritique.....	8
I.6. Optimisation d'extraction des caroténoïdes	10
I.6.1. Plan de mélange (<i>logiciel Minitab</i>).....	10
I.7. Les huiles végétales	11
I.7.1. Huile de tournesol.....	11
I.7.1.1. Caractéristiques physicochimiques de l'huile de tournesol.....	12
I.7.2. Huile d'olive.....	12
I.7.2.1. Caractéristiques de l'huile d'olive.....	13
I.7.2.2. Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive.....	14
I.7.2.3. Aspect nutritionnel et organoleptique de l'huile d'olive.....	15
I.7.3. Huile de coprah.....	15
I.7.3.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	15
I.7.3.2. Composition en acide gras (%).....	16
Chapitre II : MATERIELS ET METHODES	
II.1. Démarche expérimentale	17
II.1.1. Problématique.....	17
II.1.2. Obtention de la poudre des pelures de tomate.....	17
II.1.3. Optimisation de l'extraction des caroténoïdes (Application du plan de mélange).....	19
II.1.4. Préparation des mixtures des huiles.....	20

II.1.4.1. Choix des huiles.....	20
II.1.4.2. Choix des concentrations de la poudre des pelures de tomate (PPT)....	20
II.2. Méthodes d'analyse.....	23
II.2.1. Détermination de la teneur en eau de la PPT.....	23
II.2.2. Quantification du lycopène de la PPT.....	23
II.2.3. Détermination de la composition en acides gras des huiles utilisées par CG-MS.....	23
II.2.4. Quantification des caroténoïdes des huiles enrichie en PPT.....	24
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. Caractéristique physicochimique de PPT.....	26
III.2. Profile en acides gras des huiles préparées.....	27
III.2.1. Huile d'olive.....	27
III.2.2. Huile de tournesol.....	28
III.2.3. Huile de coprah.....	29
III.3. Estimation statistique du model pour les mixtures d'huiles enrichies en PPT à différentes concentrations.....	31
III.3.1. Graphiques des valeurs résiduelles.....	31
III.3.2. Graphique de contour.....	36
III.3.3. Diagramme de tracé des réponses.....	39
III.3.4. Diagrammes d'optimisation des réponses.....	43
Conclusion.....	48
Références bibliographiques.....	50

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Biosynthèse des caroténoïdes.....	2
Figure I.2 Structure des 4 caroténoïdes majeurs de l'alimentation humaine.....	4
Figure I.3 La structure moléculaire du lycopène.....	4
Figure I.4 Cristaux de lycopène naturel (a) et Cristaux de lycopène synthétique. Vue au Microscope optique x 800 (b).....	6
Figure II.1 Lyophilisateur de type TELSTAR Cryodos.....	18
Figure II.2 Pelures de tomates fraîches (a) et Pelures de tomates lyophilisées et broyées (b).....	18
Figure II.3 Les principales étapes de l'extraction des caroténoïdes de la PPT.....	22
Figure III.1 Profile en acide gras de L'huile d'olive obtenue par CGMS.....	28
Figure III.2 Profile en acide gras de L'huile de tournesol obtenue par CGMS.....	29
Figure III.3 Profile en acide gras de L'huile de coprah obtenue par CGMS.....	30
Figure III.4 Graphiques des valeurs résiduelles pour le lycopène (A, B, C, D) et la B-carotène (E, F, J, H) des huiles enrichies (2.22% PPT).....	31
Figure III.5 Graphiques des valeurs résiduelles pour le lycopène (A, B, C, D) et la B-carotène (E, F, J, H) des huiles enrichies (4.44% PPT).....	33
Figure III.6 Graphiques des valeurs résiduelles pour le lycopène (A, B, C, D) et la B-carotène (E, F, J, H) des huiles enrichies (6.66% PPT).....	35
Figure III.7 Graphique du contour pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (2.22% PPT).....	36
Figure III.8 Graphique du contour pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (4.44% PPT).....	37
Figure III.9 Graphique du contour pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (6.66% PPT).....	38

Figure III.10 Diagramme de tracé de réponse pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (2.22% PPT).....	39
Figure III.11 Diagramme de tracé de réponse pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (4.44% PPT).....	41
Figure III.12 Diagramme de tracé de réponse pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (6.66% PPT).....	42
Figure III.13 Diagramme d'optimisation de l'extraction de lycopène (A) et de B-carotène (B) (PPT 2.22%).....	43
Figure III.14 Diagramme d'optimisation de l'extraction de lycopène (A) et de B-carotène (B) (PPT 4.44%).....	45
Figure III.15 Diagramme d'optimisation de l'extraction de lycopène (A) et de B-carotène (B) (PPT 6.66%).....	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Composition en acide gras de l'huile de tournesol.....	11
Tableau I.2 Principales différences entre le tournesol standard et oléique.....	12
Tableau I.3 Caractéristiques physicochimiques de l'huile de tournesol.....	12
Tableau I.4 Composition en acides gras de différentes huiles d'olive.....	14
Tableau I.5 Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive.....	14
Tableau I.6 Les Caractéristiques physico-chimiques d'huile de coprah.....	15
Tableau I.7 Composition en acide gras (%) d'huile de coprah.....	16
Tableau II.1 Mixtures possibles proposés par le modèle statistiques.....	19
Tableau II.2 Préparation des échantillons d'huile enrichie en PPT à 2.22 %.....	21
Tableau II.3 Préparation des échantillons d'huile enrichie en PPT à 4.44 %.....	23
Tableau II.4 Préparation des échantillons d'huile enrichie en PPT à 6.66 %.....	24
Tableau III.1 Valeur de l'humidité de PPT.....	26
Tableau III.2 Résultats de la quantification du lycopène extrait des PTL.....	26
Tableau III.3 Profile en acide gras de L'huile d'olive obtenue par CGMS.....	28
Tableau III.4 Profile en acide gras de L'huile de tournesol obtenue par CGMS.....	29
Tableau III.5 Profile en acide gras de L'huile de coprah obtenue par CGMS.....	30
Tableau III.6 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du lycopène à 2.22% de PPT.....	44
Tableau III.7 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité de la B-carotène à 2.22% de PPT.....	44
Tableau III.8 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du lycopène à 4.44% de PPT.....	45
Tableau III.9 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité de la B-carotène à 4.44% de PPT.....	45

Tableau III.10 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du lycopène à 6.66% de PPT.....	46
Tableau III.11 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du de la B- Carotène à 6.66% de PPT.....	46

LISTE DES ABREVIATIONS

- **AGLC** : acide gras longue chaîne
- **AGMI** : acide gras mono-insaturé
- **CGMS** : gas chromatography-mass spectrometry
- **HCR** : huile de coprah raffinée
- **HDL** : high density lipoprotein
- **HOEV** : Huile d'olive extra vierge
- **HTR** : huile de tournesol raffinée
- **LDL** : low density lipoprotein
- **PPT** : poudre de pelure de tomate
- **VLDL** : very low density lipoprotein

INTRODUCTION

Introduction générale

Les dernières années ont enregistré un regain d'intérêt pour les molécules actives d'origine naturelle, aujourd'hui, on a tendance à remplacer les molécules de synthèse par des extraits de plantes ou des déchets de l'agro-industrie riches en antioxydants. Une attention particulière est portée sur la famille des caroténoïdes.

Récemment, des études sur l'utilisation des pelures de tomates pour améliorer la stabilité oxydative des matières grasses, ont montré que la teneur en caroténoïdes dont le lycopène est plus élevée dans les pelures que les autres fractions de la tomate [1,2], et que la teneur en caroténoïdes dans l'huile de tournesol et dans l'huile d'olive extra vierge augmente en augmentant l'incorporation des pelures et/ou de pulpe de tomates lyophilisées [3]. Dans cette même étude la différence non significative de la solubilité des caroténoïdes dans les différents types d'huiles utilisées est due à leur composition identique en acides gras. Ainsi, et à partir des données précédentes concernant le profil en acides gras des huiles utilisées (Codex Standard 210-1999, 2001; Codex Standard 33-1981, 2001), la différence concerne l'acide palmitique (7.5–20.0% pour l'huile d'olive vierge contre 5.0–8.0% pour l'huile de tournesol), l'acide oléique (55.0–83.0% pour l'huile d'olive vierge contre 13.0–40.0% pour l'huile de tournesol) et l'acide linoléique (3.5–21.0% pour l'huile d'olive vierge contre 40–74% pour l'huile de tournesol), selon une autre étude la solubilité du lycopène et de la β -carotène augmente lorsque l'huile utilisée est riche en acides gras à courtes chaînes et le degré d'insaturation des acides gras n'affecte pas la solubilité des caroténoïdes [4].

Par conséquent, il serait intéressant de voir l'effet de la structure et de la composition des matières grasses sur la diffusivité des caroténoïdes, obtenues à partir de la poudre des pelures de tomates.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'affinité des caroténoïdes de la pelure de tomate à diffuser dans les huiles alimentaires selon leur profil en acides gras.

Cette étude s'attellera en premier lieu à caractériser la poudre des pelures lyophilisées et des huiles alimentaires (Huile de tournesol raffinée, Huile de coprah raffinée et Huile d'olive extra vierge). En second lieu, la poudre des pelures de tomate obtenue sera incorporée dans les huiles à différentes concentrations (2.22, 4.44 et 6.66 % de PPT). Ensuite, la diffusivité des caroténoïdes dans les huiles enrichies a été optimisée en utilisant le plan de mélange.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles qui contiennent une chaîne centrale hautement polyinsaturée. La structure de base des caroténoïdes est formée d'une longue chaîne hydrocarbonée en C₁₈ où alternent simples et doubles liaisons portant quatre groupements méthyles, et de cycles en C₆ (β-ionone), situés à chacune des extrémités de cette chaîne [5].

Les caroténoïdes peuvent être de couleur rouge, jaune, ou orange et sont largement distribués dans la nature. Plus de 700 caroténoïdes naturels identifiés jusqu'à présent, dont 50 peuvent être absorbés et métabolisés par le corps humain. Cependant, seulement 14 caroténoïdes ont été identifiés dans le sérum humain, dont le lycopène comme étant le plus abondant. Chimiquement, les caroténoïdes peuvent être divisés en deux classes principales. La première classe contient les caroténoïdes fortement insaturés tels que le lycopène, α-carotènes, β-carotènes, qui n'ont pas d'oxygène et ont habituellement une couleur orange et rouge. Vu leur richesse en insaturations, ils sont particulièrement susceptibles à l'oxydation. La deuxième classe contient les xanthophylles (lutéine, zéaxanthine), qui sont les dérivés oxygénés et ont une ou plusieurs groupes oxygénés [5]. (Fig.I.1).

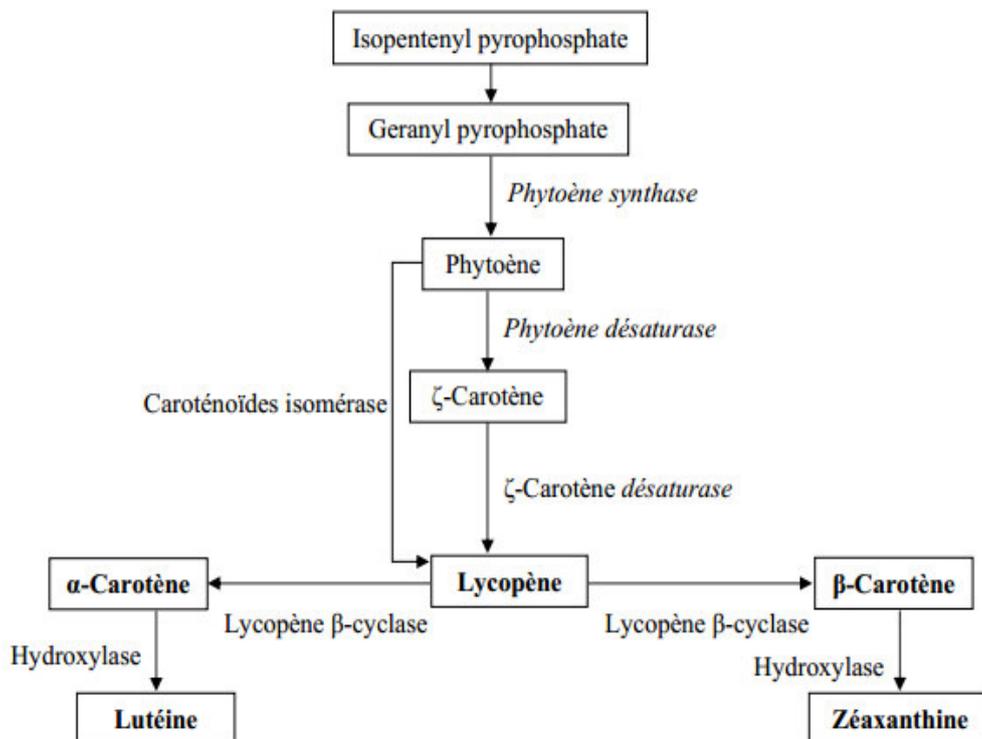


Figure I.1 : Biosynthèse des caroténoïdes [5].

I.2. Structures des caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des molécules lipidiques appartenant à la famille des terpènes. Les terpènes représentent une grande classe de composés à fonctions très variées. Les caroténoïdes sont des tétraterpènes. Ce sont des composés hydrophobes à structure hydrocarbonée de quarante atomes de carbone. Deux classes de caroténoïdes peuvent être différenciées en fonction de leur structure :

- Les carotènes : caroténoïdes essentiellement hydrocarbonés ;
- Les xanthophylles : caroténoïdes modifiés par un groupement fonctionnel oxygéné. Ils comportent un atome d'oxygène généralement sous forme de fonction alcool.

Il existe une variété importante de caroténoïdes, spécialement parmi ceux synthétisés par les bactéries. On compte plus de 600 structures différentes. La couleur est l'élément caractéristique de ces molécules, elle peut varier du jaune au rouge. Leur couleur est due à leur système de doubles liaisons conjuguées créant un chromophore et permettant ainsi l'absorption de la lumière visible entre 400 nm et 500 nm. Le degré de conjugaison du chromophore détermine les caractéristiques d'absorption du caroténoïde. Les caroténoïdes peuvent être sous forme linéaire ou sous forme cyclisée [6].

La figure I.2 donne les structures de quatre caroténoïdes majeurs de notre alimentation.

Deux sont des carotènes :

- Le lycopène, pigment majoritaire de la tomate. Il est linéaire et contient 11 doubles liaisons ;
- Le β -carotène est le pigment majoritaire de la carotte, il est issu de la cyclisation du lycopène dans la biosynthèse des caroténoïdes.

Deux sont des xanthophylles :

- la lutéine présente dans la carotte, le maïs, et l'épinard ;
- la zéaxanthine, isomère de la lutéine, responsable de la couleur jaune des grains de maïs.

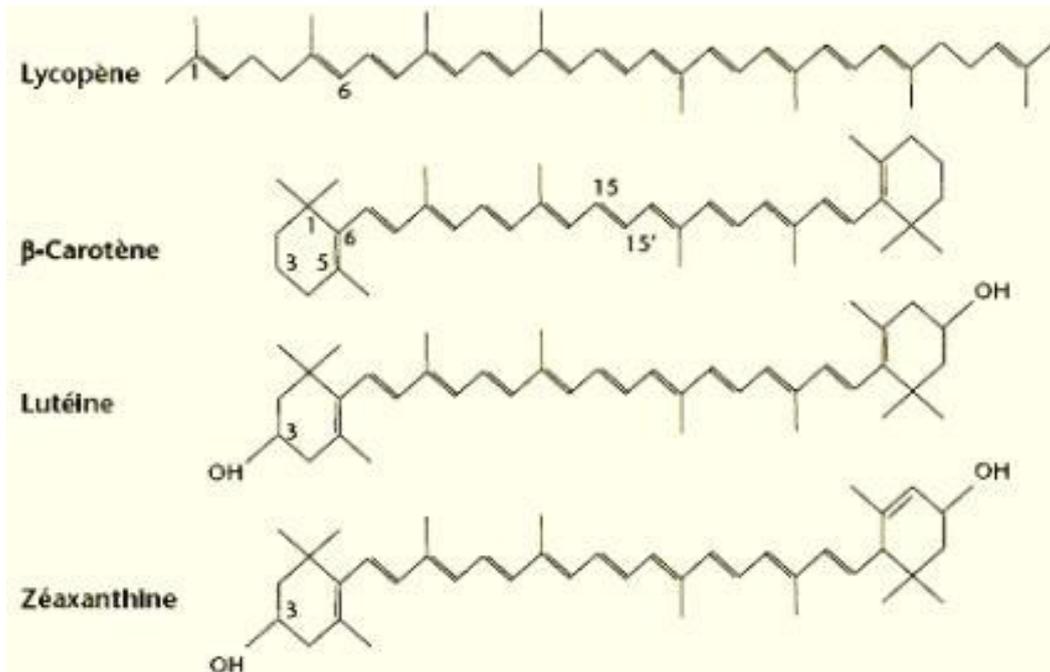


Figure I.2 : Structure des 4 caroténoïdes majeurs de l'alimentation humaine [6].

I.3. Le lycopène

I.3.1. Généralités

Le lycopène appartient à la famille des caroténoïdes (il représente plus de 70% des caroténoïdes totaux), c'est un polyène acyclique de chaîne ouverte avec 13 doubles liaisons et une formule moléculaire de $C_{40}H_{56}$. Il a 11 doubles liaisons conjuguées disposées linéairement, le rendant le plus long caroténoïdes. (Fig.I.3).

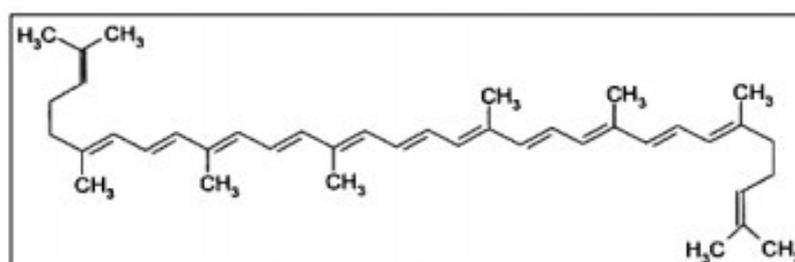


Figure I.3 : La structure moléculaire du lycopène [5].

Le lycopène est plus soluble dans le chloroforme, le benzène, et d'autres solvants organiques que dans l'eau. Dans les systèmes aqueux, il tend à agréger et précipiter sous forme de cristaux. Le lycopène est absorbé plus facilement par le corps humain lorsqu'il est préparé dans le jus, la sauce, la pâte, et le ketchup, ceci peut se produire en partie parce que le lycopène est inclus dans la matrice de fruit frais et des cellules végétales, ce qui empêche son

dégagement complet. La transformation des produits alimentaires peut améliorer la biodisponibilité du lycopène en dégradant les parois cellulaires ce qui affaiblit les forces des liaisons entre le lycopène et la matrice de tissu, et augmente sa biodisponibilité. En plus, la forme isomérique du lycopène peut être changée des trans-isomères aux cis-isomères sous l'effet de la température ce qui augmente son absorption. En outre, parce que le lycopène est soluble dans la phase grasse, l'absorption augmente dans les régimes lipidiques. Bien que le lycopène soit disponible sous la forme de supplément, il est probable qu'un effet synergique soit produit lorsqu'on consomme le fruit entier parce que les autres composants du fruit (acide ascorbique, tocophérols, et d'autres caroténoïdes) peuvent augmenter l'efficacité du lycopène. Le lycopène, avec ses 11 doubles liaisons conjuguées et 2 non conjuguées est 100 fois plus efficace l' α -tocophérol en tant qu'antioxydant [5].

I.3.2. Chimie du lycopène

Le lycopène est un tétraterpène constitué de 8 molécules isoprènes : $C_{40}H_{56}$. C'est un caroténoïde acyclique polyinsaturé, contenant 11 doubles liaisons conjuguées dans la partie centrale de la molécule, et 2 autres doubles liaisons non conjuguées. Sa couleur est due aux liaisons covalentes carbone-carbone conjuguées, qui provoquent une réduction d'énergie nécessaire à un électron pour passer à un niveau d'énergie supérieur. Cette caractéristique chimique permet à la molécule d'absorber progressivement des longueurs d'onde de plus en plus grandes de la lumière visible. C'est un pigment liposoluble rouge, qui doit son nom, au nom latin de la tomate, (*Lycopersicon esculentum*). Le lycopène, a un poids moléculaire de 536,89 g/mol. La structure insaturée du lycopène, en fait un puissant « extincteur » d'oxygène singulet. Contrairement, à d'autres caroténoïdes, la structure du lycopène ne contient pas de cycle bêta-ionone à chaque extrémité de la chaîne et ne produit pas d'activité provitamine A.

Le lycopène, pur se présente sous forme cristalline avec une couleur rouge à rouge orange son point de fusion est de 173°C sous vide. Il est insoluble dans l'eau à 20°C et même à 90°C, mais soluble dans les huiles végétales et les solvants organiques apolaires. Le spectre d'absorption du lycopène (3 mg/l dans l'hexane) présente trois maxima 444, 502, et 472 nm, cette dernière étant la longueur d'onde maximale. Le coefficient d'extinction moléculaire du lycopène $E_{1\text{ cm}}$ est de 3450 [3].

- **Forme cis/trans du lycopène :**

À l'exception de la tomate cerise qui contient autant de formes cis que les formes trans, le lycopène dans le fruit de tomate se présente sous la configuration de type trans qui est la

forme prédominante, comme il peut prendre la configuration cis, sous l'effet de la lumière (photodégradation) et de la chaleur (isomérisation). Dans le plasma humain, le lycopène est présent sous forme d'un mélange contenant 50% de forme cis et 50% de forme trans. Le lycopène est stable lors d'entreposage et des traitements thermiques. De toutes les formes isomériques du lycopène, le 5-cis lycopène est la plus stable et compte le plus grand nombre de propriétés anti-oxydantes.

Dans le tissu de péricarpe des fruits mûrs des tomates, le lycopène est localisé dans les chromoplastes, sous forme de cristaux fins (Fig.I.4), qui sont associés aux structures de la membrane. La formation cristalline du lycopène est un facteur important influençant l'accessibilité du lycopène et, par conséquent, de sa disponibilité biologique [3].

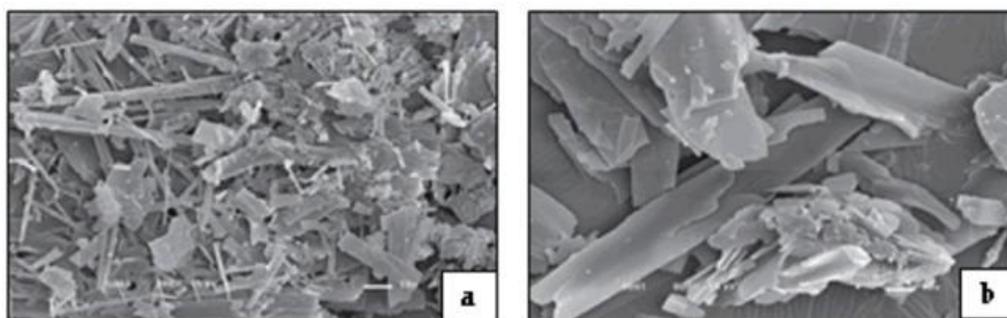


Figure I.4 : a) Cristaux de lycopène naturel b) Cristaux de lycopène synthétique. Vue au microscope optique x 800[3].

I.3.3. Stabilité et analyse du lycopène

Les procédés thermiques, tels la cuisson et le blanchiment représentent les principales causes de perte et de changement de la configuration de lycopène. Les isomères cis augmentent avec la température et le temps de transformation de l'aliment. La déshydratation et la fabrication de poudre de tomate rendent le taux de lycopène instable. Celui-ci demeure stable lors de la congélation et de la stérilisation. Le lycopène est sensible à la lumière, à l'oxygène, aux températures élevées, aux acides, et aux ions métalliques comme le Cu^{+2} et le Fe^{+3} qui catalysent son oxydation. Les méthodes généralement utilisées pour le dosage du lycopène extrait d'un milieu naturel sont basées sur la spectrophotométrie d'absorption dans le visible [3].

I.4. Digestion et biodisponibilité des caroténoïdes

Le lycopène est dissous dans les gouttelettes de lipides issues des aliments, dans l'estomac et le duodénum. Les lipides alimentaires, jouent un rôle important dans la dissolution des substances caroténoïdes et leur absorption subséquente, car, l'ingestion simultanée de lipides stimule le flux biliaire, et la sécrétion des enzymes pancréatiques, permettant la formation des micelles. L'isomère *cis* présente une meilleure biodisponibilité que le *trans*, probablement parce qu'il est plus facilement solubilisé par les sels biliaires et ainsi plus facilement incorporé aux chylomicrons. Après la formation de la micelle et la solubilisation du lycopène, ce dernier passe dans les cellules de la muqueuse intestinale par diffusion passive où il sera incorporé aux chylomicrons. Un pourcentage élevé de l'isomère *cis* est présent dans les tissus comparativement à l'isomère *trans* qui est moins absorbé. La capacité des micelles mixtes à incorporer les caroténoïdes varie en fonction de leur structure et de la composition lipidique des micelles, notamment en acides gras polyinsaturés. Les fibres alimentaires diminuent la biodisponibilité du lycopène, contrairement à la présence de β -carotène qui est favorisante. Plus de 50 caroténoïdes sont présents dans notre alimentation et sont susceptibles d'être dégradés dans l'estomac et dans l'intestin ou d'être absorbés, métabolisés et utilisés par l'organisme [3].

Les mécanismes d'absorption et du métabolisme du lycopène, demeurent encore incomplètement élucidés, en raison de l'existence d'une grande variabilité interspèces.

De nombreux travaux, en cours, s'attachent à définir les mécanismes d'absorption compétitive entre caroténoïdes ou entre caroténoïdes et autres molécules lipidiques comme la vitamine E. Une fois dans la circulation, le lycopène est véhiculé par les lipoprotéines : VLDL et chylomicrons d'abord, HDL et LDL ensuite (les LDL en contiennent le plus). Il se répartit dans l'organisme, en particulier dans le tissu adipeux où il est stocké à des taux élevés, dans la prostate, le liquide séminal, les testicules les surrénales, les seins et le foie [3].

I.5. Méthodes d'extraction des caroténoïdes

Il existe diverses techniques d'extraction, classique ou conventionnelles, qui ont été utilisées pour l'extraction des caroténoïdes à partir de matrices naturelles : l'extraction par Soxhlet, l'extraction liquide-liquide, l'extraction solide-liquide. Ces techniques présentent une reproductibilité limitée, une faible sélectivité, des rendements d'extraction faibles, des temps de manipulation élevés pouvant engendrer l'altération du produit.

Ces verrous peuvent être levés grâce à l'utilisation des nouvelles techniques d'extraction plus rapides, automatisées, sélectives en termes d'extraction. Une voie prometteuse est l'extraction en milieu CO₂ supercritique.

La majorité des techniques d'extraction fait appel à la diffusion du composé désiré à partir de la matrice par perturbation des tissus suivie par une élimination des composés indésirables (purification) via une extraction liquide-liquide ou solide-liquide. La nature du composé à extraire ainsi que la nature de la matière végétale (fleur, feuille, fruit) sont d'une grande importance en vue d'une extraction efficace. La polarité des solutés affecte leur solubilité dans le solvant d'extraction et donc l'extraction elle-même [7].

I.5.1. Extraction par solvants

L'extraction par solvants organiques est la technique d'extraction la plus utilisées. Elle consiste en une série d'opérations dont le but est de séparer un ou plusieurs composés ciblés, à partir d'une matrice solide ou liquide. Cette technique est basée sur le principe de la diffusion du solvant à travers la matrice et la solubilisation du composé ciblé.

Pour les caroténoïdes, un solvant organique est utilisé pour permettre une extraction en une seule étape « One-step ». Une bonne extraction par solvant doit libérer tous les caroténoïdes, en solution à partir de la matrice végétale, sans les abimer. Les solvants choisis pour l'extraction doivent avoir un point d'ébullition faible afin de minimiser la température d'extraction et être adaptés à la polarité des caroténoïdes. Différents solvants organiques ont été utilisés pour l'extraction des caroténoïdes, mais la sélection du solvant approprié reste difficile. La différence de polarité entre les caroténoïdes (xanthophylle, carotène, caroténoïde-esters) et la structure de la matrice joue un rôle clé dans le choix du solvant. Dans le cas des caroténoïdes polaires, l'éthanol est un bon choix et présente l'avantage d'être « food compatible » [7].

I.5.2. Extraction par fluide supercritique

L'extraction par fluide supercritique est une technique d'extraction relativement récente. Elle est apparue dans l'industrie dans les années 1970, comme un procédé alternatif à la distillation des matrices végétales. Le CO₂ supercritique fut utilisé comme solvant d'extraction pour la première fois en 1971, dans la décaféination des grains de café. Depuis 1980 cette technique s'est imposée dans le secteur agroalimentaire, en particulier pour l'extraction de molécules organiques à partir de plantes [7].

Les caractéristiques physico-chimiques du CO₂ (incolore, inodore, non inflammable et non toxique, recyclable) font du CO₂ un solvant très approprié pour l'extraction à partir de matrices végétales ou animale. Par ailleurs, l'intérêt croissant de ces dernières décennies vis-à-vis des questions environnementales a contribué au développement de ce type d'extraction, qui présente le mérite d'être en plein accord avec les douze principes de la chimie verte dans les industries chimique, pharmaceutique, cosmétique et alimentaire, afin de limiter l'utilisation de solvants organiques potentiellement toxiques et non recyclables [7].

L'extraction par CO₂ supercritique est une technique d'extraction intéressante du fait de sa diffusivité élevée combinée à un pouvoir solvant hautement modulable par action sur le couple (pression-température). Le CO₂ présente l'avantage d'être à l'état gazeux à température et à pression ambiante. En outre le CO₂ peut être facilement recyclé après dépressurisation partielle. Le principe de l'extraction par CO₂ se déroule en deux étapes :

- Etape 1 : extraction des substances solubles à partir de la matrice solide par le fluide supercritique.
- Etape 2 : séparation des composés du solvant supercritique après son expansion par dépressurisation.

L'extraction des caroténoïdes par CO₂ supercritique est une alternative nouvelle à l'extraction conventionnelle, qui présente différents avantages tel que l'utilisation de températures peu élevées, un procédé peu énergétique, une possibilité de recyclage du solvant, la prévention des réactions d'oxydation car on utilise des températures peu élevées et une qualité du produit final du fait de l'absence de traces de solvant dans la phase contenant le soluté.

Beaucoup d'auteurs ont discuté l'utilisation de l'extraction par fluide supercritique des caroténoïdes durant les deux dernières décennies. Il existe un intérêt croissant dans l'extraction du β -carotène et du lycopène dans les secteurs industriel, alimentaire et pharmaceutique. Cependant, la faible solubilité des caroténoïdes dans le CO₂ supercritique permet d'utiliser le CO₂ comme anti-solvant de précipitation.

Le premier facteur qui influence le rendement d'extraction des caroténoïdes est leur solubilité, qui augmente avec la pression et donc la densité du CO₂ [7].

I.6. Optimisation d'extraction des caroténoïdes

I.6.1. Plan de mélange (*logiciel Minitab*)

Les expériences de mélange représentent une classe particulière d'expériences de surface de réponse dans lesquelles le produit analysé est constitué de plusieurs composantes ou éléments. Les plans de telles expériences s'avèrent utiles car, pour diverses industries, les activités de conception et de développement nécessitent des formulations ou des mélanges. Dans de tels cas, la réponse est fonction des proportions des différents ingrédients constitutifs du mélange. Dans l'expérience de mélange la plus simple, la réponse (la qualité ou performance du produit mesurée selon certains critères) dépend des proportions relatives des composantes (ingrédients). Les quantités des composantes, mesurées en masse, volume ou autre unité, s'additionnent en un total standard. Dans un plan factoriel, par contraste, la réponse varie en fonction de la quantité de chaque facteur [8].

Minitab propose trois plans (de mélange centré, en réseaux et sous contraintes) et analyse les données provenant des trois types d'expériences suivants :

Mélange

La réponse est supposée ne dépendre que des proportions des composantes du mélange. Par exemple, la couleur de la peinture ne dépend que des pigments utilisés.

Plan de mélange et variables de procédé

La réponse est supposée dépendre des proportions relatives des composantes et des variables de procédé (dans une expérience, celles-ci sont les facteurs qui ne font pas partie du mélange, mais qui peuvent influencer sur ses propriétés). Par exemple, le goût d'un gâteau dépend des proportions d'ingrédients dans la préparation pour gâteaux ainsi que de la durée et de la température de cuisson [8].

Quantité de mélange

La réponse est supposée dépendre des proportions des composantes et de la quantité du mélange. Par exemple, le rendement d'une récolte dépend des proportions des ingrédients d'un insecticide et de la quantité d'insecticide appliquée [8].

I.7. Les huiles végétales

I.7.1. Huile de tournesol

L'huile de tournesol est extraite à partir de la graine de tournesol (*Helianthus annuus L.*). Les graines de tournesol ont d'abord été utilisées pour la consommation directe (tournesol de bouche) car elle a une faible teneur en huile (30-35%). Par sélection, la teneur en huiles a été augmentée, et la graine du tournesol maintenant contient de 45 à 50% d'huile. Le tournesol sous un climat tempéré produit une huile riche en acide linoléique : un acide gras polyinsaturé idéal pour une utilisation en huile d'assaisonnement [9]. Comme toutes les huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides (98 à 99%). Le tableau I.1, indique la composition en acide gras de l'huile de tournesol.

Tableau I.1 : Composition en acide gras de l'huile de tournesol [10].

Acides gras	Nombre de carbones	% d'acide gras totaux	
Acides gras saturés			
Acide lignocérique	C24 :0		0.23
Acide béhénique	C22 :0		0.89
Acide arachidique	C20 :0		0.34
Acide stéarique	C18 :0		4.75
Acide heptadécanoïque	C17 :0		0.07
Acide palmitique	C16 :0		6.2
		Total	12.48
Acides gras insaturés			
Acide gadoléique	C20 :1		0.15
Acide oléique	C18 :1		19.8
Acide linoléique	C18 :2		67.0
Acide linoléique	C18 :3		0.09
Acide heptadécanoïque	C17 :1		0.01
Acide palmitoléique	C16 :1		0.08
		Total	87.13

Il existe des variétés de tournesol dont l'huile est riche en acide oléique (tournesol oléique) qui présente un meilleur comportement à la cuisson par rapport à l'huile extraite à partir des variétés classiques. L'apparition de ces variétés a été mentionnée au début en URSS dans les

années 75 [9]. Les principales différences entre l'huile de tournesol standard et le tournesol oléique sont représentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Principales différences entre le tournesol standard et oléique [11].

Acides gras	Tournesol standard		tournesol oléique
	% d'acide gras totaux		
Acide palmitique	C16 :0	7	3
Acide stéarique	C18 :0	4	5
Acide linoléique	C18 :2	70	9
Acide oléique	C18 :1	16	83
Acide linoléique	C18 :3	Traces	Traces

I.7.1.1. Caractéristiques physicochimiques de l'huile de tournesol

Les caractéristiques physicochimiques de l'huile de tournesol sont représentées dans le tableau I.3 selon les normes de codex alimentaire.

Tableau I.3 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile de tournesol (normes de codex alimentarius).

L'indice	Valeurs
Densité relative (20°C/eau à 20°C)	0,918-0,923
Indice de réfraction (n_D^{40})	1,467-1,469
Indice de saponification (mg de KOH/g d'huile)	188-194
Indice d'iode (wijs)	110-143
Indice d'acide (mg de KOH/g d'huile)	0,6-4
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ actif /kg de matière grasse)	Au maximum 10

I.7.2. Huile d'olive

L'huile d'olive est extraite à partir des olives. Ce sont des fruits provenant de l'olivier (*Olea europea L.*). L'olivier est originaire de la Mésopotamie supérieure et du front sud Asiatique, ce qui comprend une partie de la région de l'Anatolie, du Sud-est de la Turquie et la Syrie. Le premier sarclage a été fait par les peuples sémitiques dans cette région dès 3000 av J.C., de cette région, la culture de l'olivier s'étend vers l'Anatolie, puis dans les îles de la mer Egée,

la Grèce, l'Italie et l'Espagne, dans le Tiers monde en Egypte, puis en Tunisie et au Maroc [12].

I.7.2.1. Caractéristiques de l'huile d'olive

Les huiles d'olive peuvent être répertoriées selon diverses catégories établies selon les caractéristiques des huiles. Les huiles d'olive destinées à la consommation sont l'huile d'olive vierge, l'huile d'olive raffinée et l'huile de grignon d'olive.

L'huile d'olive vierge est obtenue uniquement par des procédés mécaniques ou par d'autres procédés physiques, dans des conditions thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, centrifugation et la filtration.

L'huile d'olive vierge est considérée comme la meilleure huile d'olive pour ses caractéristiques organoleptiques, pour sa résistance à l'oxydation et sa composition chimique. Elle est pratiquement la seule huile végétale qui peut être consommée directement à l'état brut car elle contient des éléments nutritifs importants (vitamines, antioxydants, etc.) [13]. Les tryacylglycérols constituent 97% à 98% des composés lipidiques de l'huile d'olive.

Elle est caractérisée par sa composition en acides gras et sa structure glycéridique, c'est-à-dire, la position occupée par chaque acide gras. On trouvera une très large dominance de l'acide oléique par rapport aux autres acides gras, ajoutant l'acide linoléique et l'acide linoléique [14]. La composition est affectée par différents facteurs comme la variété, les conditions climatiques, la récolte et les procédés de transformation [12].

Le tableau I.4 indique la composition en acides gras d'une huile d'olive française et une huile d'olive tunisienne.

L'huile d'olive vierge contient d'autres composés dits mineurs retrouvés dans la partie insaponifiable qui représente environ 1% de la composition de l'huile d'olive. Le rôle et les propriétés biologiques de l'huile d'olive sont étroitement liés à la présence de ces composés. Ils sont représentés principalement par des composés phénoliques, des tocophérols et des stérols.

Tableau I.4 : Composition en acides gras de différentes huiles d'olive [14].

Acides gras	Marché français	Tunisie
C14 :0	< 0.1	<0.1
C16 :0	8-14	8-21
C16 :1	>1	> 4
C17 :0	<0.2	<0.2
C18 :0	3-6	1-4
C18 :1	61-80	53-75
C18 :2	3-14	9-24
C18 :3	< 1	<2
C20 :0	<0.5	<0.4
C20 :1	<0.4	-
C20 :0	<0.9	-

I.7.2.2. Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive

Les caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive sont représentées dans le tableau I.5 selon les normes de codex alimentaire.

Tableau 1.5 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive (normes codex alimentarius).

L'indice	Valeurs
Densité relative (20°C/eau à 20°C)	0,910-0,916
Indice de réfraction (n_D^{40})	1,4677-1,4705
Indice de saponification (mg de KOH/g d'huile)	184-196
Indice d'iode (wijs)	75-94
Indice d'acide (mg de KOH/g d'huile)	Au maximum 6,6
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ actif /kg de matière grasse)	Au maximum 20
Indice de Bellier	B < 17 ³

I.7.2.3. Aspect nutritionnel et organoleptique de l'huile d'olive

L'huile d'olive est commercialisée sous la forme vierge la plus souvent non raffinée. Il a été déjà mentionné qu'elle contient une fraction insaponifiable non négligeable (1%) constituée principalement de l' α -tocophérol à rôle antioxydant, et à action vitaminique, des composés phénoliques à rôle antioxydant, des stérols végétaux, de la chlorophylle, des caroténoïdes dont le β -carotène [15].

En plus de ça, les acides gras qui rentrent dans la composition lipidique sont majoritairement des acides gras insaturés ce qui rend l'huile d'olive plus stable et plus résistante que les autres huiles végétales. Donc l'huile d'olive vierge présente des caractéristiques organoleptiques particulières. Ces composés influencent aussi la fonction digestive à contenu lipidique égal, elle ralentit moins l'évacuation du contenu gastrique, elle favorise particulièrement la libération de cholecystokénine, et donc l'évacuation biliaire [15].

I.7.3. Huile de coprah

I.7.3.1. Caractéristiques physico-chimiques

L'huile de coco est une alternative saine au beurre et d'autres graisses, d'ailleurs, il est très facile à digérer. Elle se distingue par ses acides gras à chaîne moyenne et son point de fumé relativement élevé. En dessous de 20-25° C, l'huile se solidifie. Le tableau I.6 récapitule les caractéristiques physicochimiques de l'huile de coprah.

Tableau I.6 : Les Caractéristiques physico-chimiques d'huile de coprah.

Analyses	Unité	Normes
Acidité	% d'acide palmitique	0.3 Max
Indice de peroxyde	meq O ₂ /kg huile	10 Max
Humidité et matière volatiles à 105 °C	%	0.2 Max
Impuretés insolubles	%	0.05 Max
Indice de réfraction à 40 °C	-	1.448 - 1.450
Indice de saponification	mg KOH/g huile	248 - 265
Indice d'iode	-	6 – 11
Point de fusion	°C	23- 25
Couleur (Iovibond) 5p et 1/4	-	J : 10 R : 1,0
Fer (Fe)	mg/Kg	1.5 Max
Cuivre (Cu)	mg/Kg	0.1 Max

I.7.3.2. Composition en acide gras (%)

L'huile de noix de coco ou de coprah provient de la chair de la noix de coco. Elle est constituée à près de 90 % d'acides gras saturés (Tableau). Plus de la moitié de ces gras saturés sont appelés des acides gras à chaînes moyennes. L'acide laurique est l'acide gras qu'on retrouve le plus dans l'huile de coco (plus de 45 %).

Tableau I.7 : Composition en acide gras (%) d'huile de coprah.

Acide gras	(%)
C12:0	45-48
C14:0	15-18
C16:0	7.5-9
C18:0	2-3.5
C18:1	5-7.5
C18:2	1.5-2
C20:0	-

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

II.1. Démarche expérimentale

II.1.1. Problématique

Les bienfaits d'une alimentation riche en tomate et en produits de la tomate ne sont plus à démontrer. Leur intérêt serait lié à leur forte teneur en caroténoïdes. Pour cette raison, plusieurs travaux de recherche ont déterminé les teneurs en caroténoïde de ces produits. Mais cela ne permet que d'accéder à la quantité totale et non réellement contenue dans les produits.

Des données scientifiques ont démontrés que la structure des aliments influence (de manière positive ou négative) la diffusivité des caroténoïdes. En effet la rupture de la matrice résultante des différentes étapes des procédés de fabrication peut influencer la diffusion et l'absorption des caroténoïdes.

Aujourd'hui les connaissances scientifiques sont insuffisantes pour relier la composition des aliments à leur effet nutritionnel. Au-delà de la quantification des caroténoïdes, l'état structural de l'aliment va fortement influencer les quantités des caroténoïdes qui peuvent diffuser des produits de la tomate.

La diffusivité des caroténoïdes est extrêmement variable en partie à cause de leur nature chimique mais aussi de l'état structural de l'aliment. Des études récentes, ont mentionnés que la diffusivité des caroténoïdes est influencée par la composition des aliments gras. Mais à notre connaissance aucune étude n'a traité l'effet de la structure et la composition en acides gras sur la diffusivité des caroténoïdes.

Le but de notre travail est d'analyser l'effet de la structure et la composition des trois huiles (huile d'olive (HOEV), huile de coprah (HCR), et l'huile de tournesol(HTR)) sur la diffusivité des caroténoïdes, obtenues à partir de la poudre de pelures de tomates en exploitant le plan de mélange.

II.1.2. Obtention de la poudre des pelures de tomate

La tomate étudiée provient du marché (BOUMERDES) durant la période Février, Mars, Avril 2017. La tomate a été achetée au marché, elle a été nettoyée, ensuite traitée par l'eau chaude pendant 10 min pour faciliter le détachement de la pelure. La pelure ainsi obtenue est emballée dans des sachets alimentaires et placée au congélateur.

Les pelures de tomates sont lyophilisées dans un lyophilisateur de type TELSTAR Cryodos (Fig.II.1) à -50°C et 0.448 bars au laboratoire de technologie alimentaire de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur « M'Hamed BOUGARA » de BOUMERDES.



Figure II.1 : Lyophilisateur de type TELSTAR Cryodos.

Le lyophilisateur est muni de fioles et plaques montées par leurs rodages sur des emplacements spécifiques. Les pelures préalablement congelées sont introduites dans ces fioles, la température diminue jusqu'à atteindre -50°C , avec un abaissement de la pression pour atteindre 0.448 bars. Les peaux ainsi lyophilisées, sont immédiatement broyées dans un mixeur et stockées dans des boîtes aseptiques à l'abri de la lumière à 4°C (Fig.II.2).



Figure II.2 : Pelures de tomates fraîches (a), pelures de tomates lyophilisées et broyées (b).

II.1.3. Optimisation de l'extraction des caroténoïdes (Application du plan de mélange)

Un modèle statistique expérimental a été utilisé pour optimiser l'extraction des caroténoïdes de la poudre des pelures de tomate. Il est basé sur la comparaison cubique du 2^{ème} degré impliquant trois huiles de la mixture d'extraction (l'HTR, HOEV, et HCR). Le logiciel, exploité nous a défini 10 mixtures possibles représentées dans le tableau II.1.

Les propositions de chaque matière grasse de la mixture varie de 0 (absence totale de matière grasse) à 1 (présence d'un seul type de matière grasse) et devant satisfaire les conditions suivantes :

$$0 \leq X_i \leq 1$$

$$\sum_{i=1}^{q-1} X_1 + X_2 + \dots + X_q$$

La réponse Y, de chaque type de matière grasse est donnée par le modèle de régression PLS (partial least squares projection to latent structure).

$$Y = \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^2 b_{ij} X_i X_j + \sum_{j=i+1}^3 b_{123} X_1 X_2 X_3 + \varepsilon$$

Où : X_1, X_2, X_3 représente les trois matières grasse utilisés dans la mixture.

ε : erreur du model.

Tableau II.1 : Mixtures possibles proposés par le modèle statistiques.

N°	L'HTR	HOEV	HCR
1	1,00000	0,00000	0,00000
2	0,50000	0,00000	0,50000
3	0,00000	1,00000	0,00000
4	0,33333	0,33333	0,33333
5	0,00000	0,50000	0,50000
6	0,50000	0,50000	0,00000
7	0,16667	0,16667	0,66667
8	0,16667	0,66667	0,16667
9	0,66667	0,16667	0,16667
10	0,00000	0,00000	1,00000

II.1.4. Préparation des mixtures des huiles

II.1.4.1. Choix des huiles

Le choix des huiles est basé sur la structure et la composition des matières grasses (la longueur de la chaîne et le degré d'insaturation). Pour cela on a choisi trois types d'huile :

Huile de tournesol : elle a été achetée au commerce. Comme toutes les huiles végétales, l'HTR se compose essentiellement de triglycéride (98-99%). Elle est riche en acide gras insaturé (87% des acides gras totaux) essentiellement l'acide linoléique C18 :2 (67%). Aussi elle présente un indice d'iode élevé (110-143) ce qui confirme sa richesse en acide gras longue chaîne. Le tableau I.1 récapitule la composition en acide gras de l'HTR.

Pour différencier l'effet de la longueur de la chaîne par rapport à l'effet de l'insaturation, on a choisis l'HOEV riche en acide gras longue chaîne, mais à la différence de l'HTR elle est riche en acide gras mono-insaturé.

Huile d'olive : elle a été achetée au commerce. L'HOEV est caractérisée par sa composition en acide gras et sa structure glycéridique. Elle est riche en acide oléique (61-80% des acides gras totaux). Aussi elle présente un indice d'iode (75-94%) cela reflète sa richesse en acide gras longue chaîne. Le tableau I.4 récapitule la composition en acide gras de l'HOEV.

Huile de coprah : Elle a été fournie par CEVITA. L'HCR est d'origine 100% végétale très riche en acide gras saturé. Elle est très riche en acide laurique (50% des acides gras totaux). Elle présente un indice d'iode (6-11), donc c'est une huile très riche en acide gras moyenne chaîne. Le tableau I.7 récapitule la composition en acide gras de l'HCR.

II.1.4.2. Choix des concentrations de la poudre des pelures de tomate (PPT)

Les tableaux II.2, II.3, et II.4 récapitulent les concentrations de la PPT pour les différents mélanges proposés par le plan d'expérience.

Pour les besoins d'étude, on a choisis trois concentrations (2.22% - 4.44% - 6.66% de PPT), et sachant que notre PPT contient en moyen 1mg de lycopène/g de PPT, les huiles enrichies présentent des concentrations de 2.22 ; 4.44 et 6.66 mg de lycopène/100 g d'huile [16] ;[17] ;[18].

Pour chacune des trois huiles, 30 mixtures sont préparés. Ainsi, 30 tubes coniques d'une capacité de 50 ml sont nécessaires, chacun des tubes contient 45g de mixture d'huile, auquel

on introduit une quantité déterminée de PPT selon les concentrations indiqués dans les tableaux II.2, II.3, et II.4.

Tableau II.2 : Préparation des échantillons d'huile enrichie en PPT à 2.22 %.

N°	HTR	HOEV	HCR	Poids des huiles (g)	Poids de la PPT (g)	Concentration (%)
1	1,00000	0,00000	0,00000	45	1.0	2.22
2	0,50000	0,00000	0,50000	45	1.0	2.22
3	0,00000	1,00000	0,00000	45	1.0	2.22
4	0,33333	0,33333	0,33333	45	1.0	2.22
5	0,00000	0,50000	0,50000	45	1.0	2.22
6	0,50000	0,50000	0,00000	45	1.0	2.22
7	0,16667	0,16667	0,66667	45	1.0	2.22
8	0,16667	0,66667	0,16667	45	1.0	2.22
9	0,66667	0,16667	0,16667	45	1.0	2.22
10	0,00000	0,00000	1,00000	45	1.0	2.22

Tableau II.3 : Préparation des échantillons d'huile enrichie en PPT à 4.44 %.

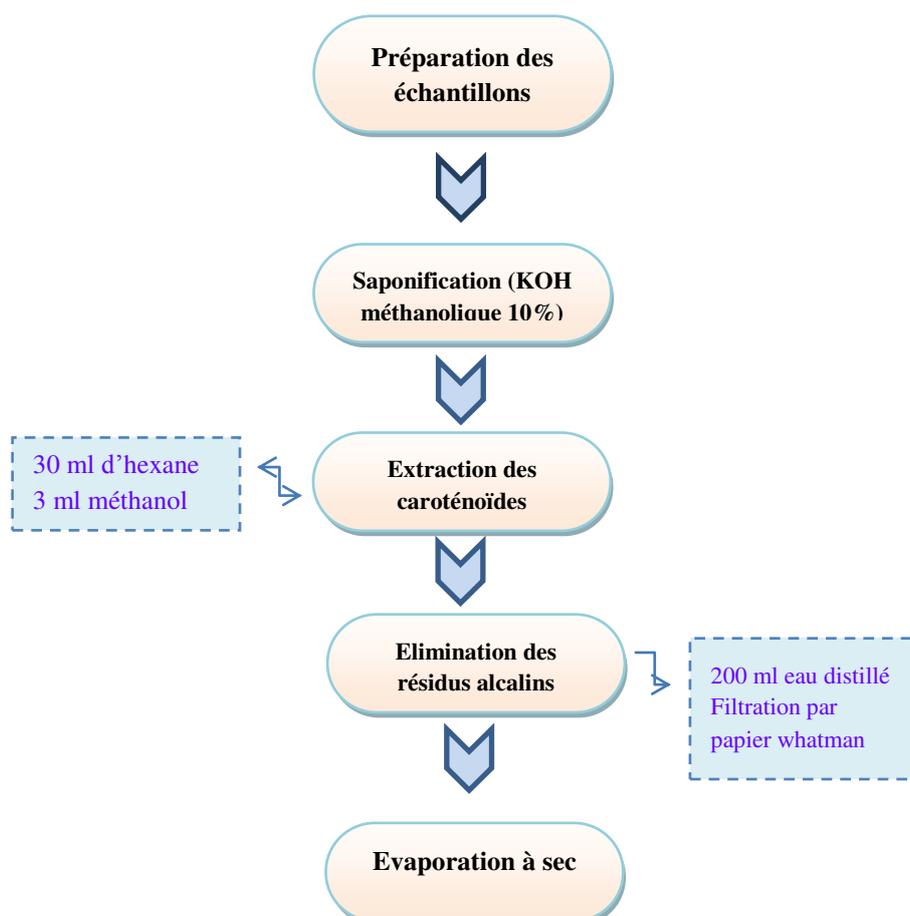
N°	HTR	HOEV	HCR	Poids des huiles (g)	Poids de la PPT (g)	Concentration (%)
1	1,00000	0,00000	0,00000	45	2.0	4.44
2	0,50000	0,00000	0,50000	45	2.0	4.44
3	0,00000	1,00000	0,00000	45	2.0	4.44
4	0,33333	0,33333	0,33333	45	2.0	4.44
5	0,00000	0,50000	0,50000	45	2.0	4.44
6	0,50000	0,50000	0,00000	45	2.0	4.44
7	0,16667	0,16667	0,66667	45	2.0	4.44
8	0,16667	0,66667	0,16667	45	2.0	4.44
9	0,66667	0,16667	0,16667	45	2.0	4.44
10	0,00000	0,00000	1,00000	45	2.0	4.44

Tableau II.4 : Préparation des échantillons d'huile enrichie en PPT à 6.66 %.

N°	HTR	HOEV	HCR	Poids des huiles (g)	Poids de la PPT (g)	Concentration (%)
1	1,00000	0,00000	0,00000	45	3.0	6.66
2	0,50000	0,00000	0,50000	45	3.0	6.66
3	0,00000	1,00000	0,00000	45	3.0	6.66
4	0,33333	0,33333	0,33333	45	3.0	6.66
5	0,00000	0,50000	0,50000	45	3.0	6.66
6	0,50000	0,50000	0,00000	45	3.0	6.66
7	0,16667	0,16667	0,66667	45	3.0	6.66
8	0,16667	0,66667	0,16667	45	3.0	6.66
9	0,66667	0,16667	0,16667	45	3.0	6.66
10	0,00000	0,00000	1,00000	45	3.0	6.66

Les échantillons ainsi préparés sont homogénéisés dans un incubateur à 35°C (pour éviter la solidification de l'huile de coprah) pendant 48h.

Les principales étapes de l'extraction des caroténoïdes sont récapitulées dans la Fig. II.3.

**Figure II.3** : Les principales étapes de l'extraction des caroténoïdes de la PPT.

II.2. Méthodes d'analyse

II.2.1. Détermination de la teneur en eau de la PPT

La teneur en eau est déterminée sur 0.5 g de PTL, par un séchage à l'étuve à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, jusqu'à poids constant (Afnor, 1982).

La teneur en eau par rapport à la masse sèche est calculée par la formule :

$$w_{e/m.s} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \cdot 100$$

Soit $w_{e/m.s}$ est la teneur en eau des pelures par rapport à la masse sèche en (%), m_i est la masse initiale des pelures avant séchage en grammes, m_f est la masse des pelures correspondant au poids constant en grammes.

II.2.2. Quantification du lycopène de la PPT

Plusieurs méthodes ont été établit afin de pouvoir mesurer la quantité de lycopène contenue dans les PPT. La méthode retenue dans notre travail est celle décrite par Benakmoum [3].

Dans six tubes à essais, on pèse 0.1g d'échantillon (pelures lyophilisées), auquel on ajoute 10 ml de mixture (hexane- acétone- éthanol : 49/50/1). Les tubes sont agités au vortex pendant 10 mn, pour ensuite subir une centrifugation à 5000 t/mn pendant 15 mn à 4°C . 1ml de la phase organique est extrait, et dilué dans 10 ml d'hexane.

L'absorbance, est mesurée à 472 nm, utilisant un coefficient d'extinction de l'hexane (3450), dans un spectrophotomètre Hewlett Packard 8453.

Le calcul des concentrations de lycopène ($\mu\text{g/g}$), se fait par la formule suivante :

$$C(\mu\text{g/g}) = \frac{Abs_{472} \cdot F_d \cdot 10^6 \cdot V}{3450 \cdot 100 \cdot P}$$

F_d est le facteur de dilution, V est le volume de solvant d'extraction, 3450 est le coefficient d'extinction de l'hexane, P est le poids de la prise d'essai.

II.2.3. Détermination de la composition en acides gras des huiles utilisées par CG-MS

L'analyse chromatographique en phase gazeuse des corps gras n'est pas toujours possible en raison de leurs températures d'ébullitions trop élevées et de leur insatiabilité thermiques. La transformation chimique des acides gras constituant le corps gras en esters méthyliques permet d'abaisser leurs températures d'ébullition et d'obtenir des dérivés thermostables.

Pour préparer ces esters méthyliques, dans un tube de 5 ml, on introduit 0.1g de chaque huile, auquel on ajoute 2 ml d'heptane et 0.200 ml de KOH méthanolique 2N. Après agitation et décantation la phase heptanique est récupérée à l'aide d'une seringue. Ensuite 0.2µl sont injectés. Les esters méthyliques d'acides gras sont séparés sur une colonne polaire et sont élévés en fonction de leurs poids moléculaire. Il est recommandé de laisser les esters méthyliques au réfrigérateur avant injection en CG-MS (**Chromatographe : Hewlett Packard Agilent 6890 plus Spectromètre de masse : Hewlett Packard Agilent 5973**).

Conditions opératoires pour les esters méthyliques

- Injecteur

Température : 250°C

Mode d'injection : Splitless

Volume injecté : 0.2 µl

- Colonne

Type : HP-5MS

Dimensions : long 30 m * D int 0.25 mm * épaisseur film 0.25 µm

Phase stationnaire : 5% Phenyl 95% diméthylpolysiloxane. (Autre : Spécifier)

- **Température du four** : 70°C 5 min, 5°C/min jusqu'à 130°C., isotherme pendant 2 min ; 3°C/min jusqu'à 220°C., isotherme pendant 7 min; 6°C/min jusqu'à 240°C., isotherme pendant 5 min.
- **Durée d'analyse : 64 min**
- **Gaz vecteur : Hélium pureté : N 6**
- **Débit GV : 1.5 ml/min**
- **Détecteur de masse** : Mode d'analyse : Scan TIC (de 30 à 550)
 - o Délai du solvant : 8 min
 - o Température de l'interface : 270 °c
 - o Type d'ionisation : Impact électronique
 - o Intensité du filament : 70 év
 - o Type de l'analyseur de masse : Quadripôles

Température de la source : 230 °c

II.2.4. Quantification des caroténoïdes des huiles enrichie en PPT

On pèse 15 g de chaque mélange d'huile enrichie en PPT dans une fiole conique, on ajoute 60ml de KOH méthanolique à 10% pendant 10 s. La solution obtenue est mélangée par un agitateur magnétique à l'obscurité à 40 °C pendant 2 heures. Après saponification

l'échantillon ainsi obtenu, est transvasé dans une ampoule à décanter, on y ajoute 60ml d'eau distillée, 30ml d'hexane et 3ml de méthanol, l'hexane contient le lycopène et d'autres composés lipidiques solubles est récupéré et stocké à 4 °C, la phase de l'eau est mélangée encore avec 30ml d'hexane + 3ml de méthanol, l'hexane contient le lycopène et d'autres composés lipidiques solubles est récupéré et stocké à 4 °C. On mélange les différentes phases d'hexane et on ajoute 200ml d'eau distillée, la phase supérieure de l'hexane contient le lycopène, et la phase inférieure de l'eau contient des résidus alcalins. L'hexane est lavé deux fois par 200 ml d'eau distillée pour éliminer la totalité des résidus alcalins, filtré sur un filtre Whatman pour éliminer les résidus de l'eau, et évaporé à sec sous vide à 40°C[17]. Les résidus sont récupérés dans 5 ml d'hexane.

Détermination et calculs

Des dilutions sont réalisées pour les analyses au spectrophotomètre. Les absorbances sont lues respectivement, à 663, 645, 505 et 453 nm. Le blanc est obtenu avec une solution d'acétone. Les lectures se font 3 fois pour chaque échantillon. Les concentrations en lycopène et β carotènes sont données par l'équation [3].

$$\text{Lycopène (mg/100 ml d'extrait)} = -0,0458 \times A_{663} + 0,204 \times A_{645} + 0,372 \times A_{505} - 0,0806 \times A_{453} .$$

$$\beta \text{ Carotènes (mg / 100 ml d'extrait)} = 0.216 \times A_{663} - 1.22 \times A_{645} - 0.304 \times A_{505} + 0.452 \times A_{453}.$$

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractéristique physicochimique de PPT

L'humidité de la poudre des pelures de tomate est présentée dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Valeur de l'humidité de PPT.

Echantillon	Humidité (g/100g)
Pelures de tomates lyophilisées	7.0

Interprétation :

Selon le résultat du tableau, on notera une humidité minimale avec 7.0 %, obtenue par lyophilisation. Comparativement à d'autres techniques de déshydratation, la matrice présente une bonne stabilité. La lyophilisation offre également l'avantage d'une asepsie lors des essais d'incorporation. Cette valeur est plus élevée que celle trouver par Benakmoum [3] avec une valeur de 3,2% cela est dû à l'efficacité de la lyophilisation.

Les résultats de la teneur en lycopène sont résumés dans le tableau.

Tableau III.2 : Résultats de la quantification du lycopène de la PPT.

Essais	Absorbances à 472 nm	Teneurs en lycopène des pelures lyophilisées (µg /g)	Teneurs en lycopène des pelures lyophilisées (mg /100g)
1	0.361	2088.57	186.28
2	0.313	1809.06	
3	0.294	1690.82	
Moyenne	-	1862.81	

Interprétation :

Les déchets produits pendant la transformation de tomates sont obtenus sous forme de graines et des résidus de peau, ce qui pourrait fournir une source utile du lycopène. Choudhari [19] et Alwandawi [20] ont signalé une teneur du lycopène de 12 mg/100g dans la peau des tomates utilisées pour la transformation en Irak. Alors que Sharma [1] a rapporté une valeur de 54 mg/100g dans la peau des tomates provenant de Canada.

George [21] a signalé que la teneur en lycopène virait de 5 à 14 mg/100g dans la peau des tomates cultivées en Inde.

La variation de la teneur en lycopène de la tomate obtenue à partir de différentes parties du monde est probablement en raison des différences dans leurs conditions de croissances. Les tomates cultivée en plein champs ont été rapportées comme contenant des niveaux élevés de lycopène allant de 5.2 à 23.6 mg/100 g, tandis que les tomates cultivées sous serre signalées contiennent moins de lycopène allant de 0.1 à 10.8 mg/100g. Le cultivar et la phase de maturation de la tomate peuvent également affecter le taux de lycopène et d'autres antioxydants. Ces facteurs prennent compte de la variation du taux du lycopène signalé dans différentes études [2].

Les résultats de la quantification montrent que le taux du lycopène s'élève à 186.28 mg/100g pour les PPT, cette valeur est très élevé par rapport à celle signalée par Benakmoum [3] qui est de 43.6 mg/100g, et elle est proche à celle signalé par Zidani [5] avec une valeur de 126.23 mg/100g. Cela peut signifier que les pelures de tomate utilisées sont riches en lycopène, ce qui rend les déchets issus de sa transformation une source appropriée de ce caroténoïde.

III.2. Profile en acides gras des huiles préparées

Il est d'usage de débuté une étude sur l'effet du profile en acide gras sur la diffusivité des caroténoïde par la détermination de la composition de ces huiles en acide gras. Cette analyse permet d'évaluer la teneur en acide gras pour chaque huile. Les résultats sont obtenus sous forme de chromatogramme représentés dans les figures (III.1, III.2, III.3).

III.2.1. Huile d'olive

Le chromatogramme (Fig.III.1) représente la composition en acide gras de l'HOEV. L'analyse à montrer que L'HOEV possède la particularité d'être très riche en acide gras mono insaturé : l'acide oléique (C18 : 1) (63.92%) accompagné par trois acides principaux, l'acide linoléique (C18 :2) (13.43%), l'acide palmitique (C16 :0) (18.43%), et l'acide stéarique (C18 :0) (2.50%).

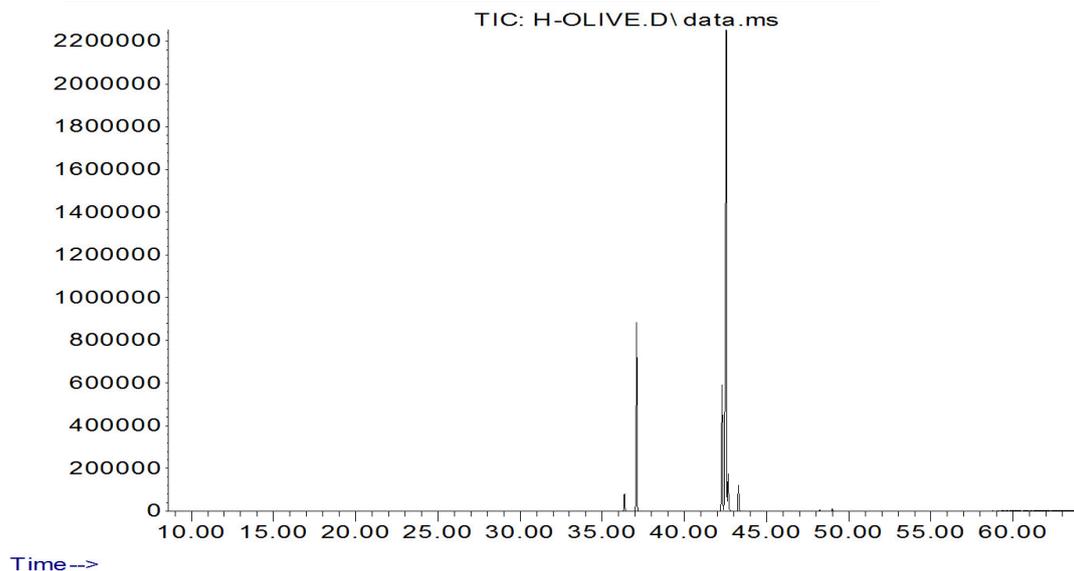


Fig.III.1 : Profile en acide gras de L'HOEV obtenue par CGMS.

Tableau III.3 : Profile en acide gras de l'HOEV obtenue par CGMS.

T (min)	Composé	%	Nom
37.085	C16 :0	18.43	A. palmitique
42.288	C18 :2	13.43	A. linoléique
42.536	C18 :1	63.92	A. oléique
43.283	C18 :0	2.50	A. stéarique

III.2.2. Huile de tournesol

Pour la composition de l'HTR, l'analyse à montrer qu'elle est particulièrement riche en acide linoléique (C18 :2), mais elle contient aussi une quantité d'acide stéarique (C18 :0). Cependant, l'analyse chromatographique de cette huile a détectée la présence d'acide gras *trans* surtout (C18 :0), (C16 :0). Selon Olivier [22], cela est probablement lié au processus de raffinage qu'a subit cette huile.

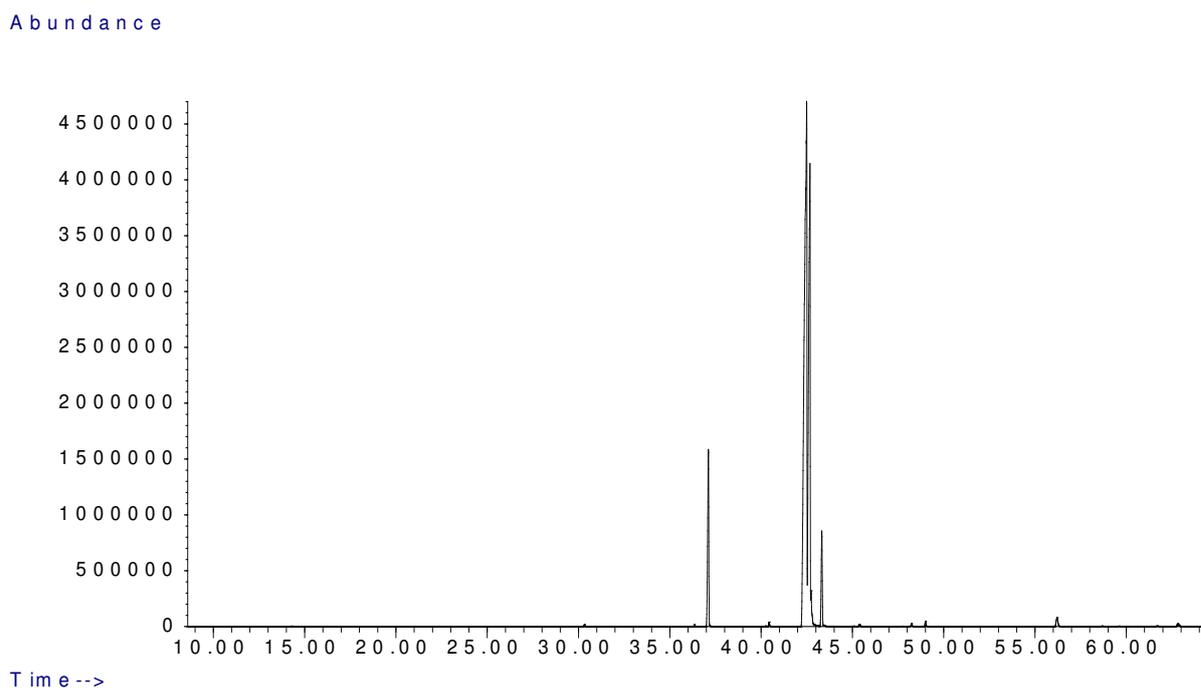


Fig.III.2 : Profile en acide gras de L'HTR obtenue par CGMS.

Tableau III.3 : Profile en acide gras de L'HTR obtenue par CGMS.

Composé	Pourcentage (%)	Nom commun
C16 :0	8.01	Acide palmitique
C18 :2	55.31	Acide linoléique
C18 :1	30.95	Acide oléique
C18 :0	4.13	Acide stéarique
C20:0	0.24	Acide arachidique
C22:0	0.64	Acide behénique
C24 :0	0.17	Acide lingocerique

III.2.3. Huile de coprah

D'après le chromatogramme obtenu (Fig.III.3) on observe que l'HCR est très riche en acides gras saturés représentés principalement par l'acide laurique (C12 :0) (42.08%).

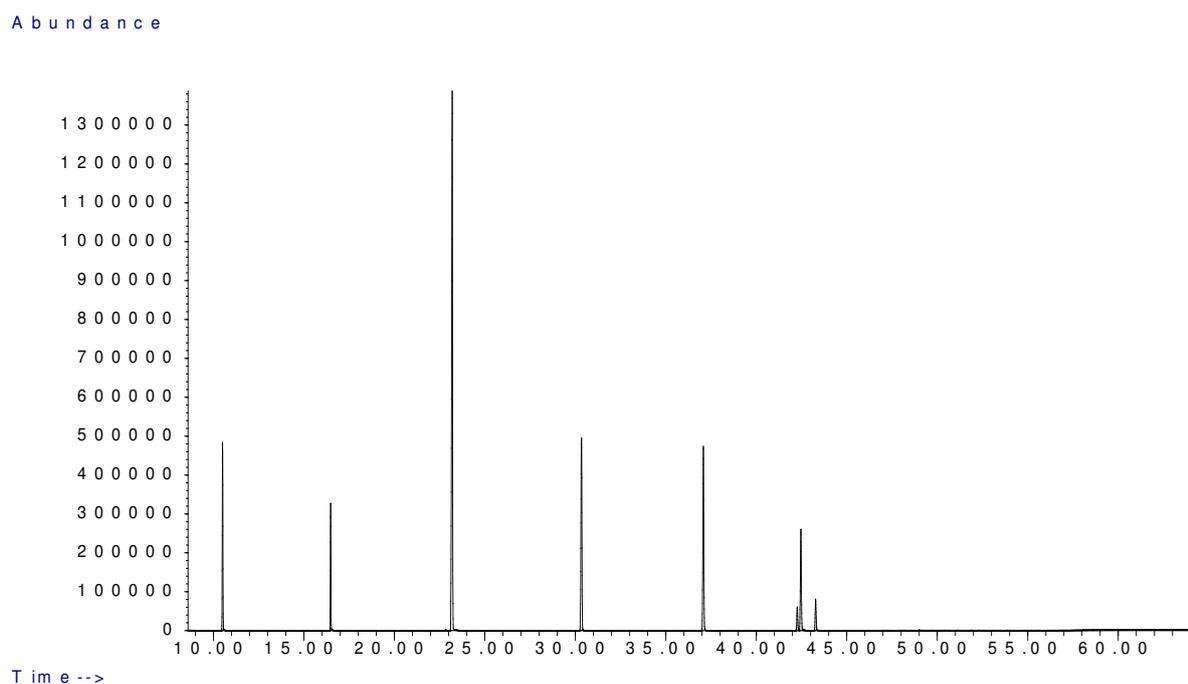


Fig.III.3 : Profile en acide gras de L'HCR obtenue par CGMS.

Tableau III.5 : Profile en acide gras de L'HCR obtenue par CGMS.

T (min)	Composé	%	Nom
10.506	C8:0	9.46	A. caprylique
16.480	C10:0	6.30	A. caprique
23.190	C12:0	42.08	A. laurique
30.336	C14:0	15.30	A. myristique
37.076	C16:0	14.26	A. palmitique
42.462	C18:1	8.40	A. oléique
43.280	C18:0	2.45	A. stéarique

III.3. Estimation statistique du model pour les mixtures d'huiles enrichies en PPT à différentes concentrations

III.3.1. Graphiques des valeurs résiduelles

Un graphique des valeurs résiduelles permet d'examiner l'adéquation de l'ajustement dans les analyses de régression et d'ANOVA. L'examen des graphiques des valeurs résiduelles nous permet de déterminer si les hypothèses des moindres carrés sont satisfaites. Si tel est le cas, la régression sur les moindres carrés génère des estimations de coefficient sans biais avec la variance minimale.

Minitab fournit les graphiques des valeurs résiduelles suivants :

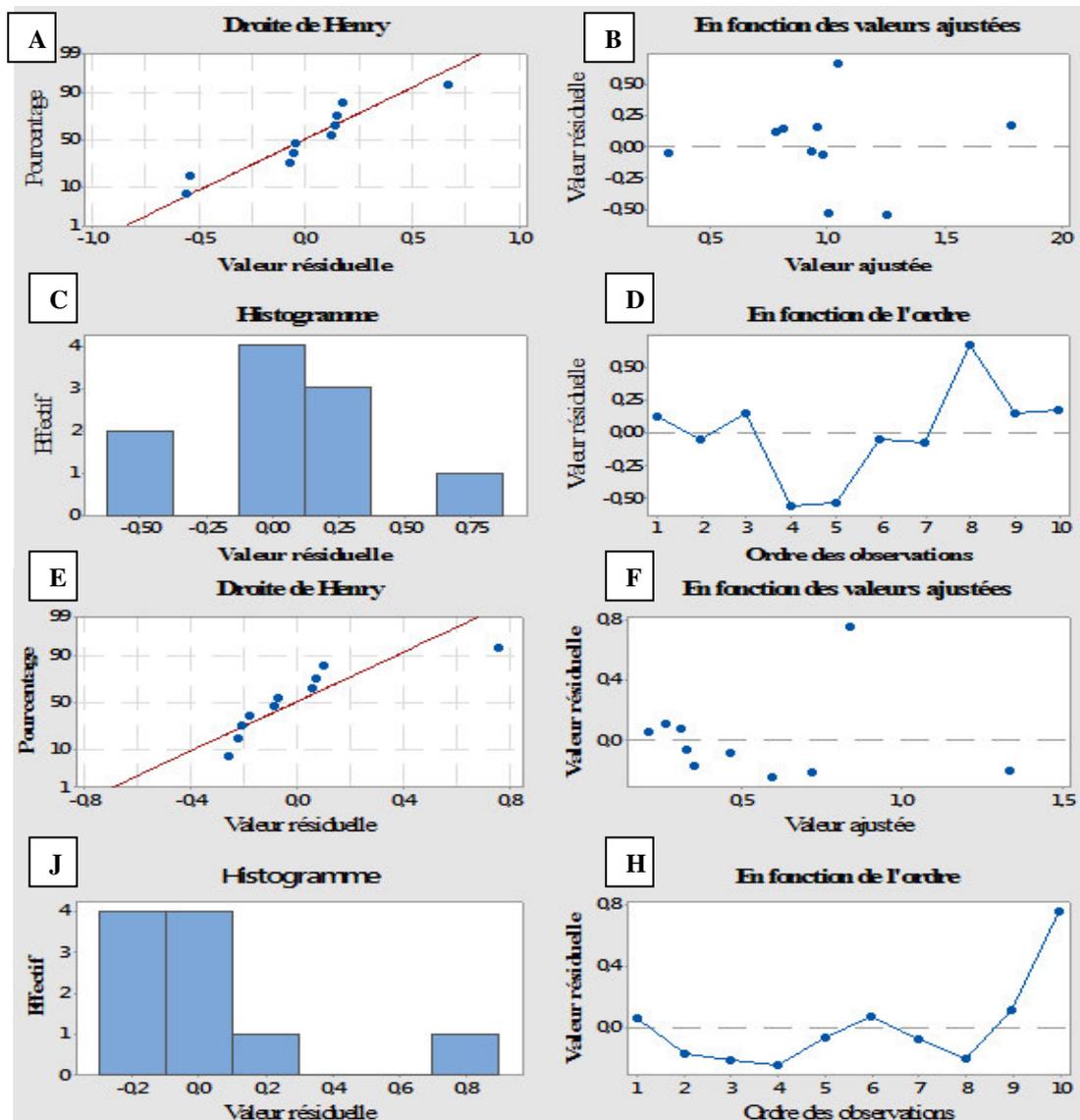


Figure III.4 : Graphiques des valeurs résiduelles pour le lycopène (A, B, C, D) et la B-carotène (E, F, J, H) des huiles enrichies (2.22% PPT).

Une valeur résiduelle est la différence entre une valeur observée et la valeur ajustée correspondante.

Pour déterminer si le modèle choisi est adapté et si les hypothèses de régression sont satisfaites on a tracé le graphique des valeurs résiduelles.

La ligne droite (Fig. III.4.A) montre que les valeurs sont réparties normalement et que les mixtures ont un effet positif sur la diffusivité du lycopène.

Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées (Fig. III.4.B) indique une variation importante dans les données observées, cela est expliqué par la variabilité de la composition en acides gras des différentes mixtures.

L'histogramme des valeurs résiduelles (Fig. III.4.C) montre que les données sont asymétriques donc elles contiennent des valeurs aberrantes.

Dans une régression linéaire ou non linéaire, les valeurs résiduelles sont supposées être indépendantes les unes des autres (pas d'auto-corrélation). Si l'hypothèse d'indépendance n'est pas respectée, certains résultats d'ajustement du modèle peuvent ne pas être fiables.

La modification rapide du signe de valeurs résiduelles consécutives sur le diagramme de valeurs résiduelles en fonction de l'ordre (Fig. III.4.D) montre que les valeurs résiduelles ne sont pas corrélées les unes avec les autres.

En ce qui concerne la B-carotène, les graphiques des valeurs résiduelles (III.4. E.F.J.H) montrent une distribution normale des valeurs, mais une faible variabilité des données observées. La modification lente du signe de valeurs résiduelles consécutives sur le diagramme de valeurs résiduelles en fonction de l'ordre montre une corrélation négative.

Pour les mixtures des huiles enrichies en 4.44 % PPT, on constate aussi une distribution normale des valeurs observées (Fig. III.5. A), cela est présenté par un nuage de point autour de la ligne droite.

Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées (Fig. III.5.B) indique une variation très importante dans les données observées, cela est expliqué par l'effet de la concentration de la PPT.

L'histogramme des valeurs résiduelles (Fig. III.5.C) montre une asymétrie entre les valeurs observées et les valeurs ajustées. Cette asymétrie est plus remarquée avec la concentration 4.44 %.

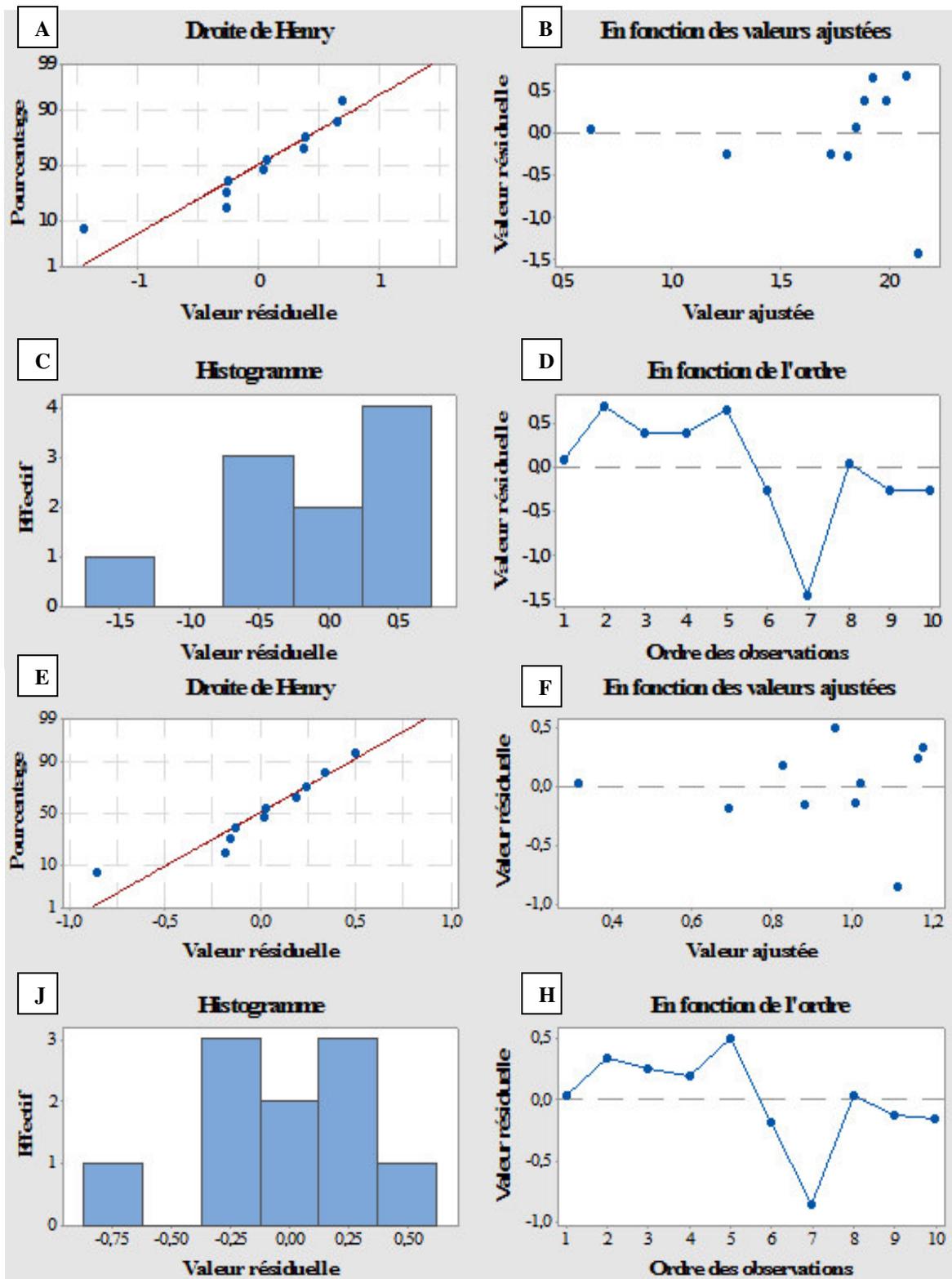


Figure III.5 : Graphiques des valeurs résiduelles pour le lycopène (A, B, C, D) et la B-carotène (E, F, J, H) des huiles enrichies (4.44% PPT).

La modification lente du signe de valeurs résiduelles consécutives sur le diagramme de valeurs résiduelles en fonction de l'ordre (Fig. III.5.D) montre une corrélation négative entre les valeurs résiduelles.

En ce qui concerne la B-carotène, les graphiques des valeurs résiduelles (Fig.III.5. E.F.J.H) montrent une superposition des valeurs, mais une forte variabilité des valeurs résiduelles. La modification lente du signe de valeurs résiduelles consécutives sur le diagramme de valeurs résiduelles en fonction de l'ordre montre une asymétrie entre les valeurs résiduelles, donc elles contiennent des valeurs aberrantes.

La figure III.6 représente le diagramme des valeurs résiduelles pour le lycopène et la B-carotène des mixtures d'huiles enrichies en 6.66 % de PPT.

D'après les graphiques (Fig. III.6. A, B, C, D) on constate une faible variabilité et une symétrie entre les valeurs résiduelles, cela peut être expliqué par la diminution de la diffusivité du lycopène.

La diminution de la diffusivité du lycopène avec l'augmentation de la concentration en PPT peut être expliquée par l'effet de la saturation des huiles.

En ce qui concerne la B-carotène, les graphiques des valeurs résiduelles (Fig. III.6. E.F.J.H) montrent que les valeurs sont réparties d'une façon homogène, avec une faible variabilité des valeurs résiduelles. La modification plus au moins rapide du signe de valeurs résiduelles consécutives sur le diagramme de valeurs résiduelles en fonction de l'ordre montre une corrélation plus au moins positive entre les valeurs résiduelles.

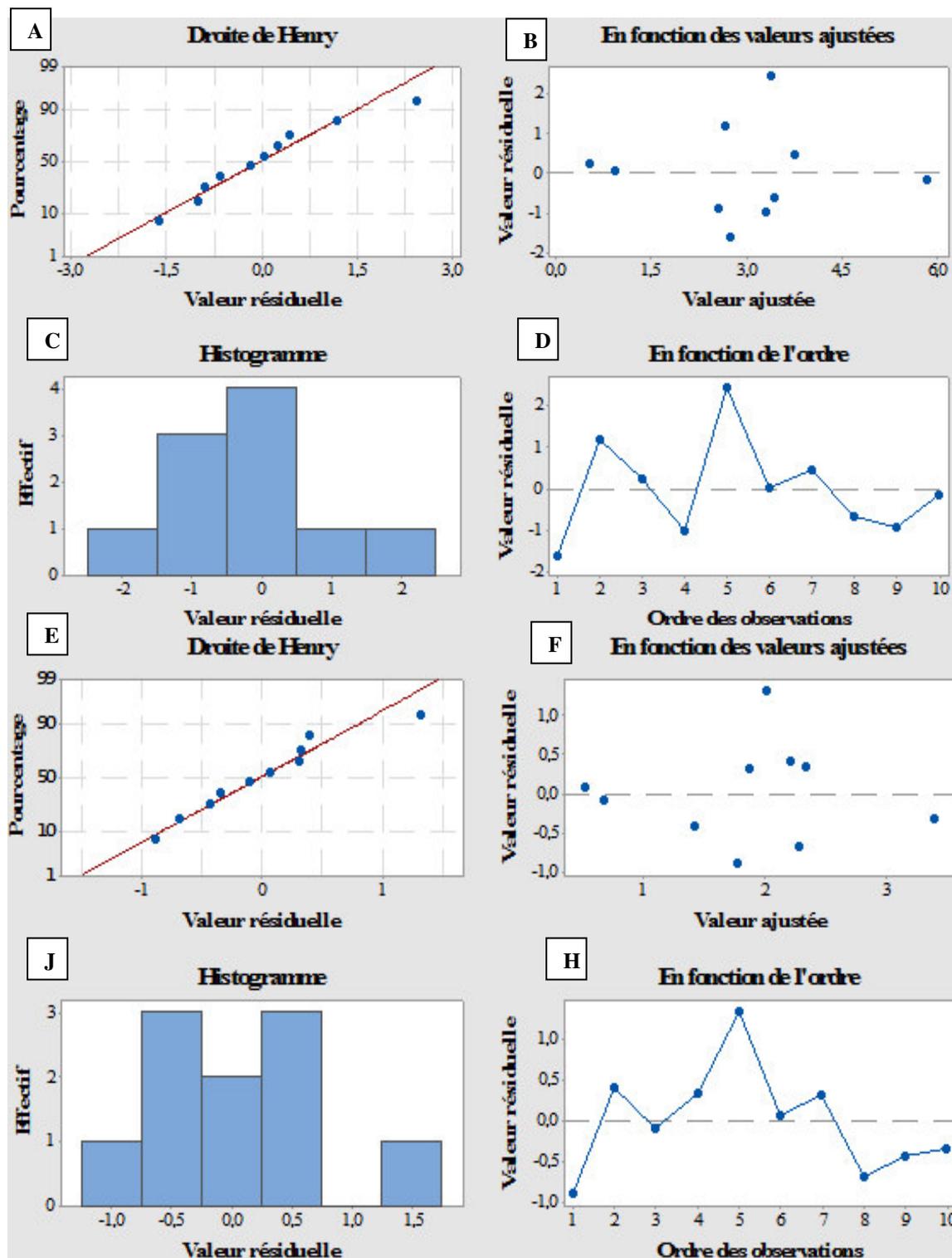


Figure III.6 : Graphiques des valeurs résiduelles pour le lycopène (A, B, C, D) et la B-carotène (E, F, J, H) des huiles enrichies (6.66% PPT).

III.3.2. Graphique de contour

Le graphique de contour permet d'explorer la relation éventuelle entre trois variables. Ce graphique affiche la relation tridimensionnelle en deux dimensions, les facteurs (HTR, HCR et HOEV) étant représentés sur les échelles des X et des Y, et les valeurs de réponses étant représentées par des contours (Concentration des caroténoïdes).

Le graphique de contour (Fig. III.7) représente une surface de réponse avec un maximum simple. A mesure que la couleur s'assombrit, la concentration en caroténoïdes augmente.

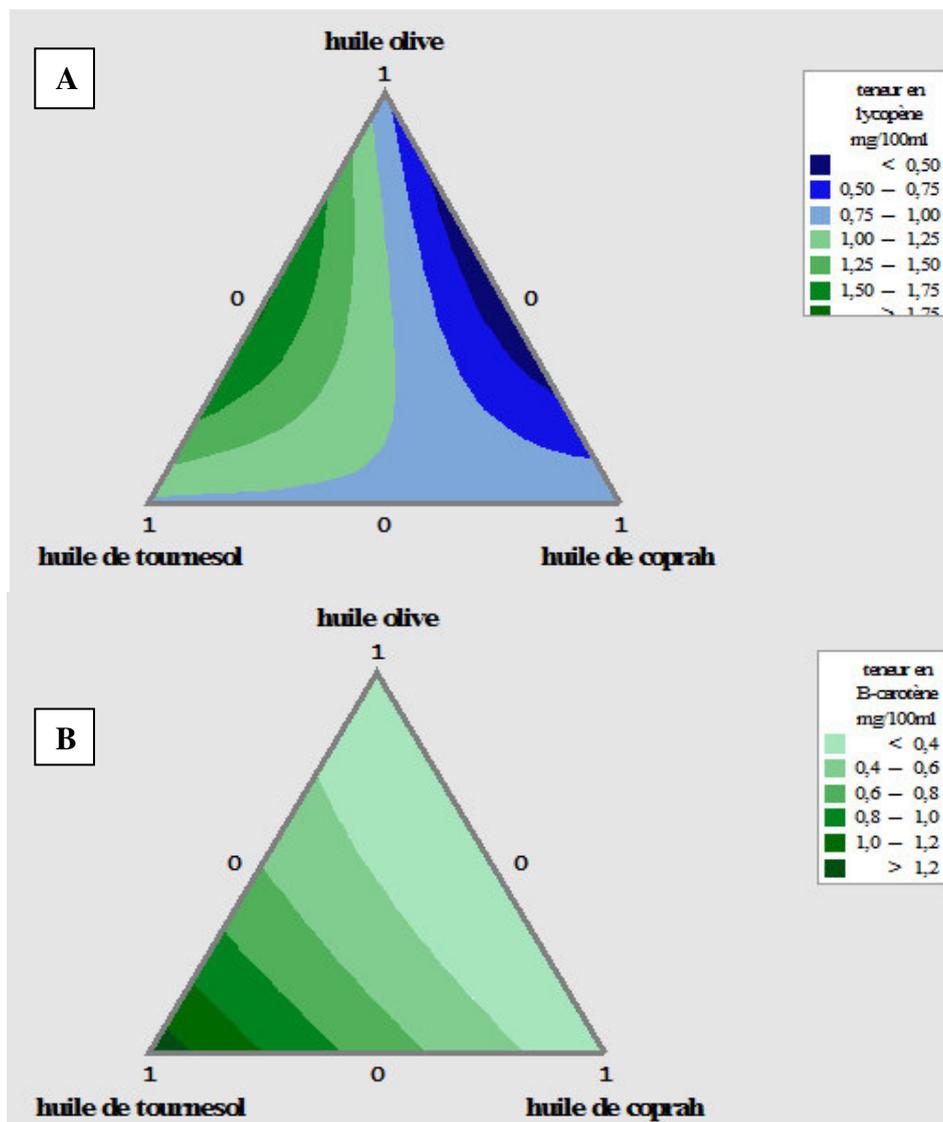


Figure III.7 : Graphique du contour pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (2.22% PPT).

Les niveaux de contour révèlent un pic centré sur les proportions approximatives de 50 % (HOEV) et 50 % (HTR) (Fig.III.7. A). La concentration en lycopène dans cette zone de pic sont supérieurs 1.75 mg/100 ml.

Pour la B-Carotène, les niveaux de contour révèlent un pic centré sur des proportions de 100 % (HTR) (Fig.III.7. B). La concentration en B-Carotène dans cette zone de pic sont supérieurs 1.2 mg/100 ml.

Pour les mixtures d'huile enrichies en 4.44 % de PPT, les niveaux de contour montrent un pic centré sur les proportions approximatives de 30 % (HOEV), 30 % (HTR) et 30 % (HCR) (Fig.III.8. A).

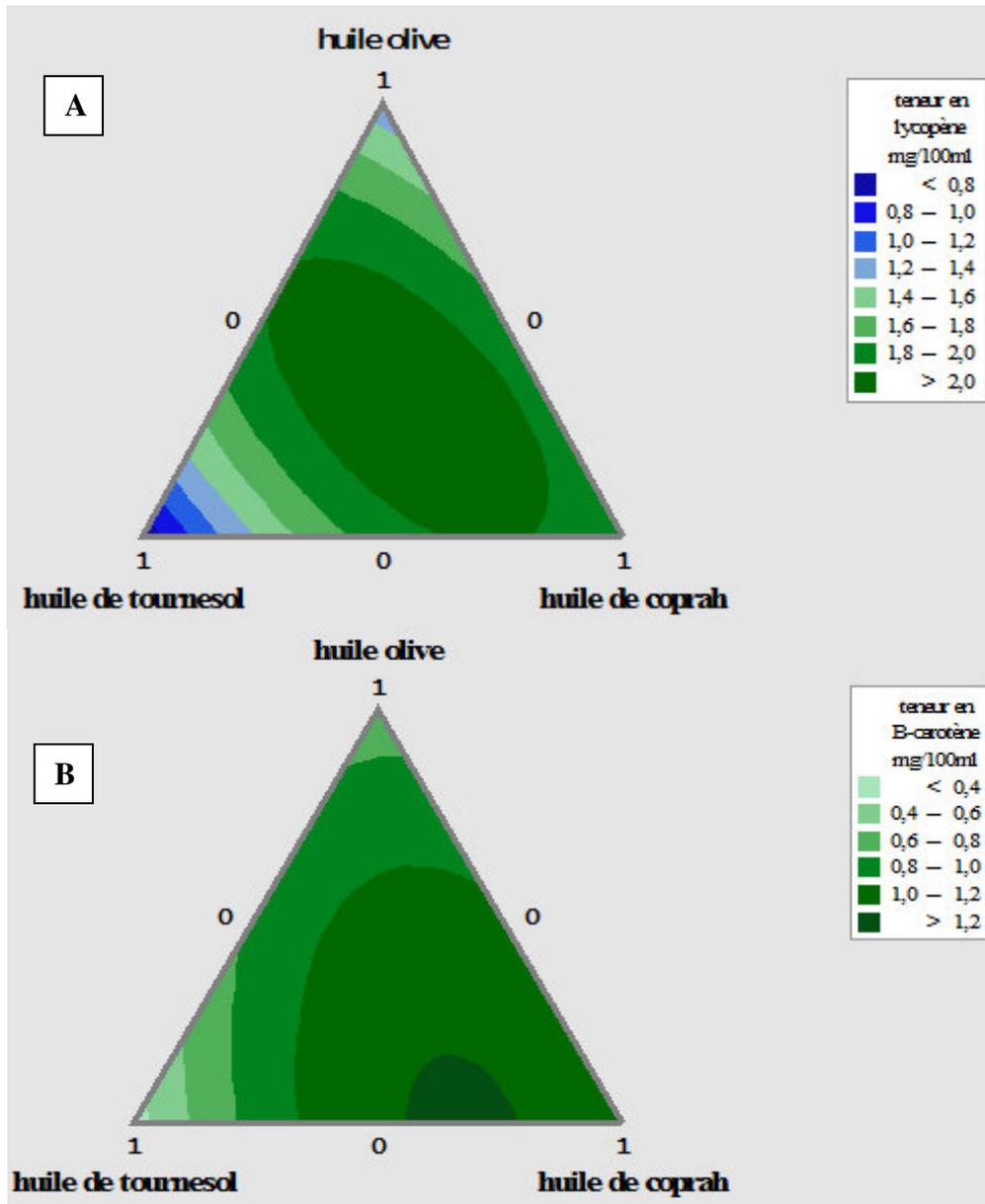


Figure III.8 : Graphique du contour pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (4.44% PPT).

La concentration en lycopène dans cette zone de pic sont supérieurs 2.0 mg/100 ml, avec une augmentation de 12.5 % par rapport à la mixture enrichie en 2.22 % PPT.

Pour la B-Carotène, les niveaux de contour révèlent un pic centré sur 100 % de l'HCR (Fig.III.8. B). La concentration en B-Carotène dans cette zone de pic sont supérieurs 1.2 mg/100 ml. Donc aucune changement par rapport la mixture d'huile enrichie en 2.22 % PPT.

Pour les mixtures d'huiles enrichies en 6.66 % de PPT, les niveaux de contour révèlent un pic centré sur les proportions approximatives de 75 % (HOEV) et 25 % (HTR) (Fig.III.9. A).

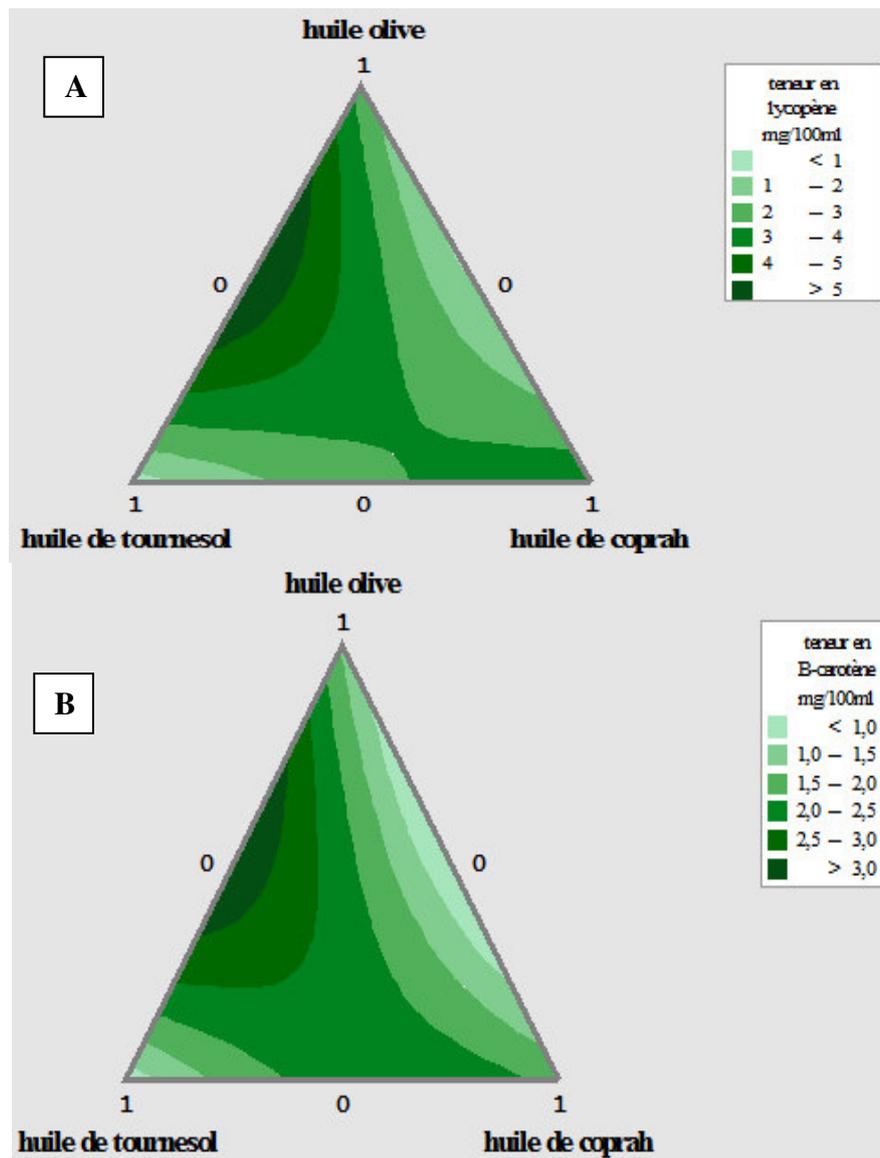


Figure III.9 : Graphique du contour pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (6.66% PPT).

La concentration en lycopène dans cette zone de pic sont supérieurs 5.0 mg/100 ml, avec une augmentation de 60 % par rapport à la mixture d'huile enrichie en 4.44 % PPT.

Pour la B-Carotène, les niveaux de contour révèlent un pic centré sur des proportions de 75% (HOEV) et 25 % (HTR) (Fig.III.9. B). La concentration en B-Carotène dans cette zone de pic sont supérieurs 3.0 mg/100 ml. On constate une augmentation de 60% par rapport à la mixture d'huile enrichie en 4.44 % PPT.

D'après les résultats obtenus, on constate que la diffusivité des caroténoïdes augmente avec l'augmentation de la concentration en PPT.

La diffusivité des caroténoïdes est plus élevée pour l'HOEV et l'HTR par rapport à l'HCR, cela peut être expliqué par l'effet de saturation.

III.3.3. Diagramme de tracé des réponses

D'après le diagramme de tracé de réponse du lycopène (Fig.III.10. A) on constate que la diffusivité du lycopène est meilleure avec l'HCR.

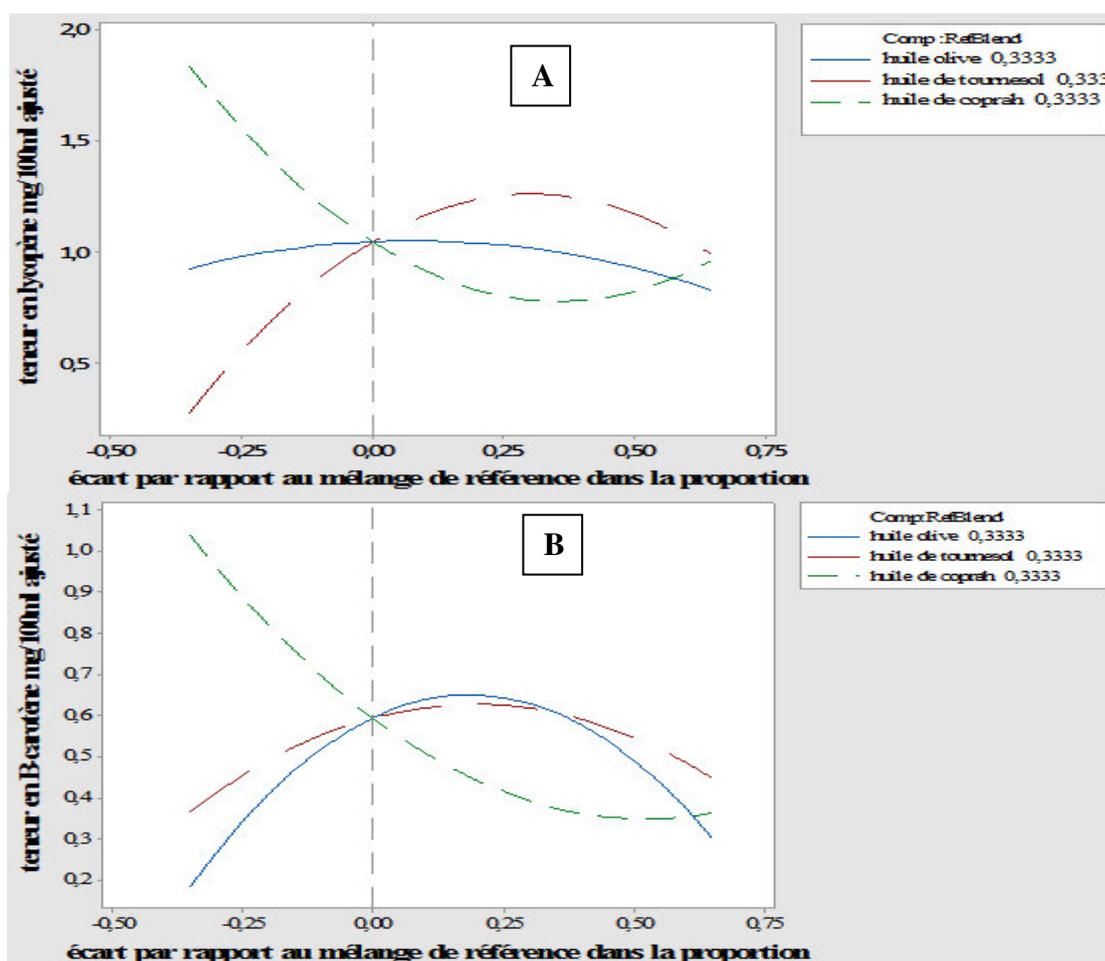


Figure III.10 : Diagramme de tracé de réponse pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (2.22% PPT).

Plus le pourcentage de cette dernière diminue la teneur en lycopène diminue, et plus le pourcentage de l'HTR augmente plus la teneur en lycopène augmente. La diffusivité dans l'HOEV est faible par rapport à l'HTR. A des quantités de matières égales (équimolaire) on observe une diminution brusque de la teneur en lycopène (diminution de 90%) par rapport à l'HCR seule. Ensuite on constate l'effet inverse des proportions d'HOEV et l'HTR sur la diffusivité du lycopène par rapport à l'HCR, c'est-à-dire que plus les proportions de l'HCR augmente plus la teneur en lycopène augmente.

En ce qui concerne la β -carotène (Fig.III.10. B), la diffusivité augmente avec l'augmentation des proportions de l'HCR. A la différence du lycopène la β -carotène diffuse mieux dans l'HOEV que l'HTR. L'effet de l'HTR est faible par rapport à celui d'HOEV. A des quantités de matières égales (équimolaire) on observe une diminution importante de la teneur en B-carotène (diminution de 45%) par rapport à l'HCR seule.

Pour les mixtures d'huiles enrichies en 4.44 % PPT (Fig.III.11. A) on constate que la solubilité du lycopène augmente avec des proportions élevée de l'HTR et de l'HOEV. A des quantités de matières égales (équimolaire) on observe une diminution brusque de la teneur en lycopène (diminution de 90%) par rapport à l'HOEV seule.

D'après le diagramme de tracé de réponse du B-carotène (Fig.III.11. B) on constate que la diffusivité est faible par rapport à la mixture d'huile enrichie en 2.22 % PPT. A des quantités de matières égales (équimolaire) on observe une faible diminution de la teneur en B-carotène (diminution de 10%) par rapport à l'HOEV seule. Ensuite on constate l'effet inverse de l'HOEV et l'HTR par rapport à l'HCR, plus le pourcentage de l'HCR dans la mixture augmente plus la teneur en β - carotène augmente.

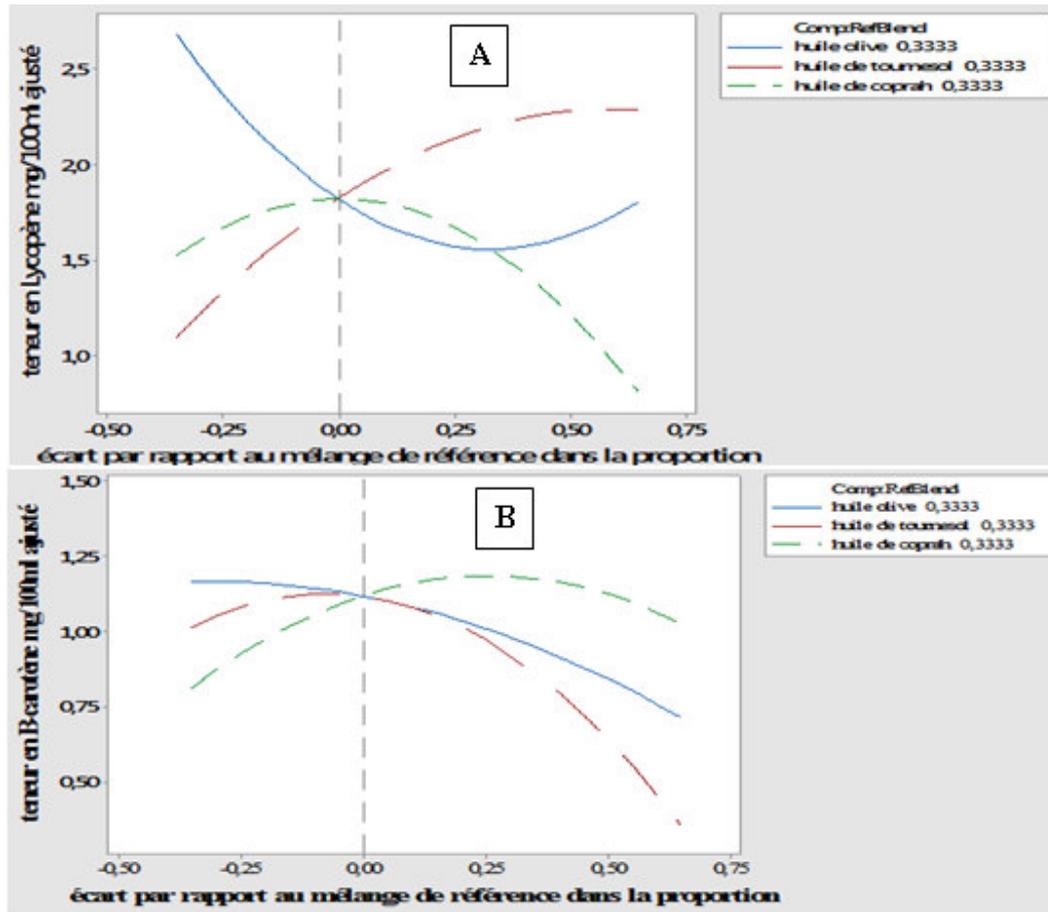


Figure III.11 : Diagramme de tracé de réponse pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (4.44% PPT).

Pour les mixtures d'huiles enrichies en 6.66 % PPT (Fig.III.12. A) la diffusivité du lycopène est meilleure dans l'HCR, plus le pourcentage de cette dernière diminue la teneur en lycopène diminue, et plus le pourcentage de l'HTR augmente plus la teneur en lycopène augmente. A des quantités de matières égales (équimolaires) on observe une diminution importante de la teneur en lycopène (diminution de 50%) par rapport à l'HCR seule. Ensuite on constate l'effet inverse des proportions de l'HOEV et l'HTR par rapport à l'HCR, c'est-à-dire que plus le pourcentage de l'HCR dans la mixture augmente plus la teneur en lycopène augmente.

D'après le diagramme de tracé de réponse du B-carotène (Fig.III.12. B) on constate que le meilleur rendement est obtenu avec l'HCR, plus le pourcentage de cette dernière diminue la teneur en B-carotène diminue, et plus le pourcentage de l'HTR augmente plus la teneur en B-carotène augmente. L'effet des proportions de l'HOEV est faible par rapport à celles d'HTR. A des quantités de matières égales (équimolaires) on observe une diminution importante de la

teneur en B-carotène (diminution de 37 %) par rapport à l'HCR. D'après l'allure des courbes, on remarque que la teneur en B-carotène augmente avec l'augmentation des proportions de l'HCR.

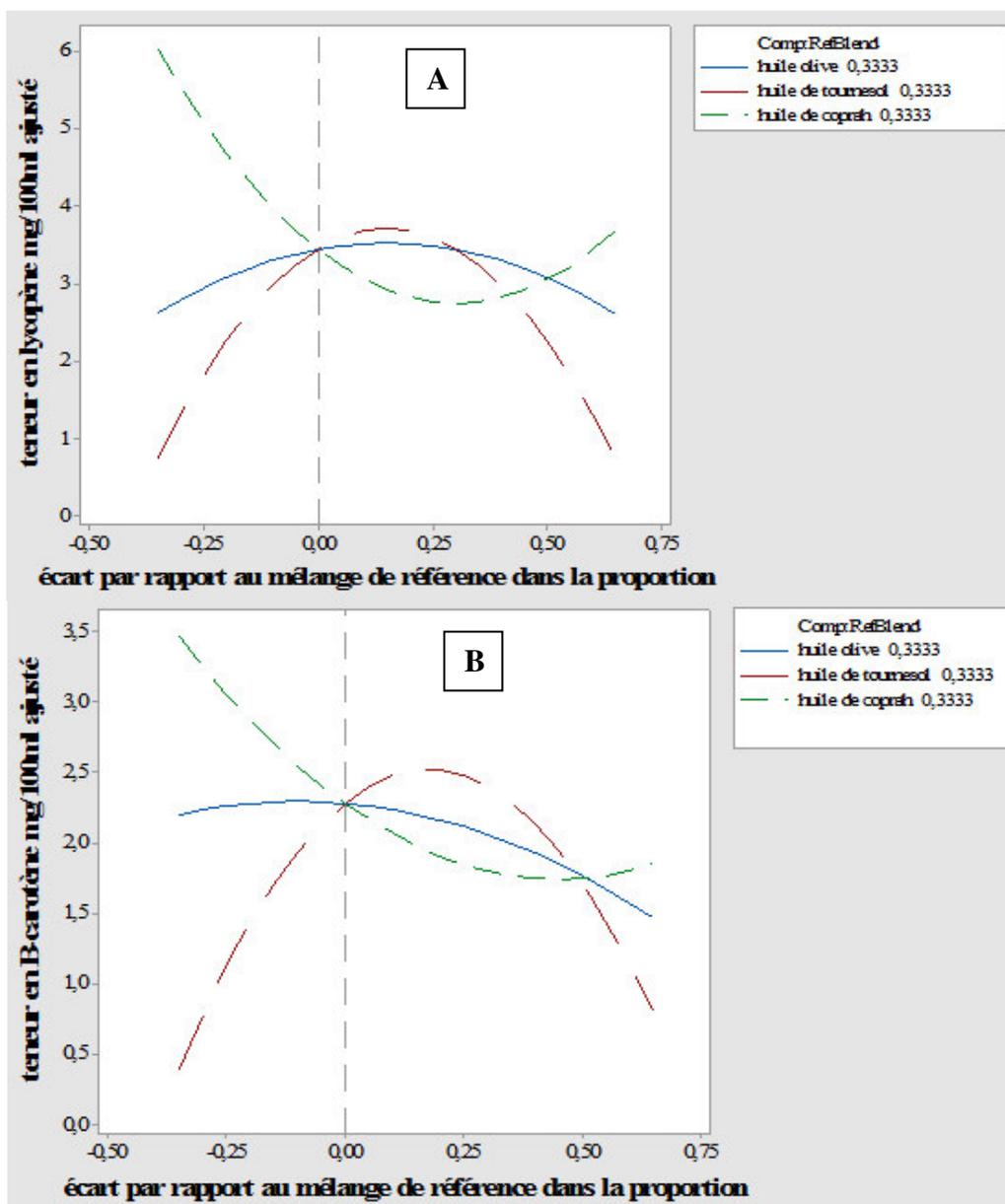


Figure III.12 : Diagramme de tracé de réponse pour le lycopène (A) et la B-carotène (B) des huiles enrichies (6.66% PPT).

III.3.4. Diagrammes d'optimisation des réponses

Le logiciel, calcule la désirabilité individuelle (d) pour chaque réponse prévue. Les valeurs de désirabilité individuelles sont ensuite regroupées dans la désirabilité composite (D). Ces valeurs désirables permettent d'évaluer la proximité des réponses prévues par rapport aux valeurs expérimentales. La désirabilité est mesurée d'après une échelle allant de 0 à 1.

Pour évaluer l'impact de la composition des huiles sur la diffusivité des caroténoïdes on a tracé le diagramme d'optimisation des réponses (Fig. III.13).

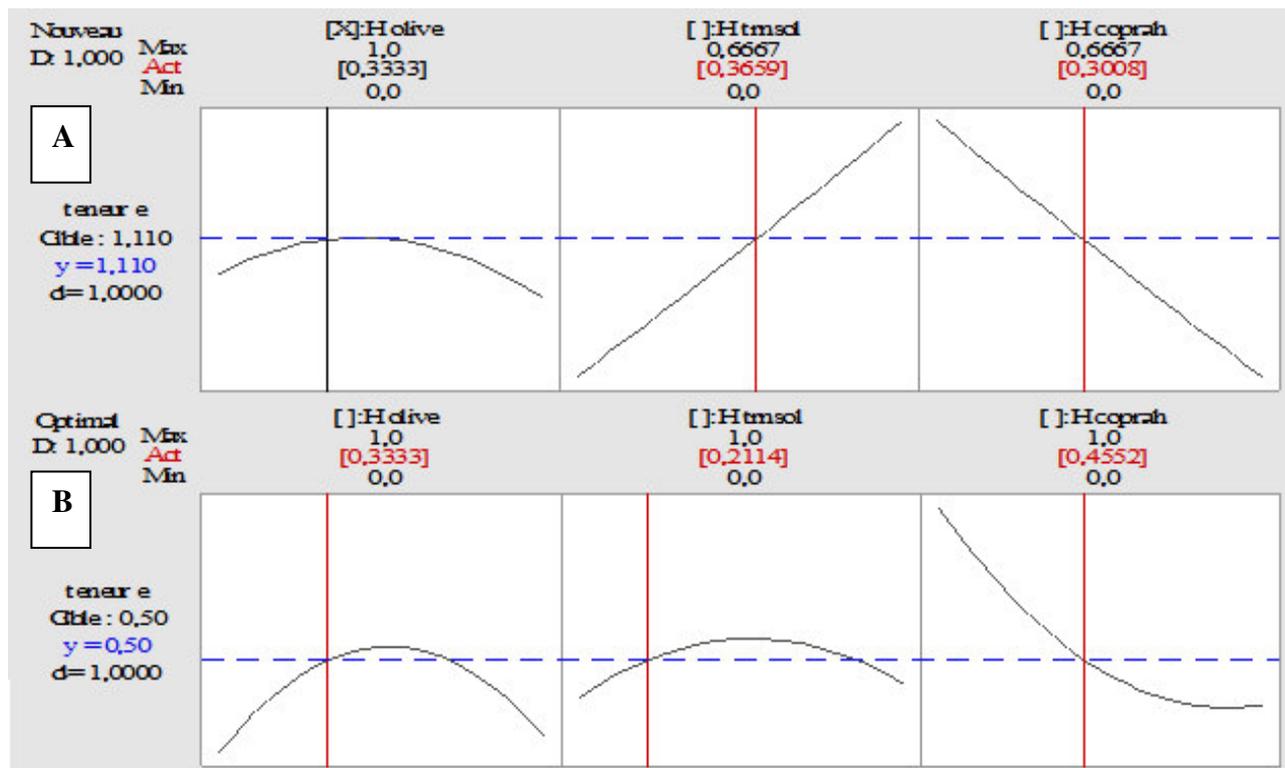


Fig.III.13 : Diagramme d'optimisation de la diffusivité du lycopène (A) et de B-carotène (B) (PPT 2.22%).

La relation entre les réponses prévues des trois variables dépendantes (HTR, HOEV, HCR) et la désirabilité des réponses est appelée fonction de désirabilité. Pour définir la désirabilité des réponses, il faut tout d'abord spécifier la fonction de désirabilité de chaque variable dépendante, en affectant aux valeurs prévues un résultat compris entre 0 (indésirable) et 1 (très désirable). La désirabilité individuelle des valeurs prévues pour chacune des variables dépendantes est ensuite synthétisée en calculant leur moyenne géométrique. Les *profils de désirabilité* consistent en une série de graphiques, un pour chaque variable indépendante, pour une désirabilité globale à différents niveaux d'une variable indépendante, en maintenant les autres variables indépendantes à un niveau inchangé. L'étude des *profils de désirabilité*

permet de déterminer visuellement les niveaux des variables prédictives qui produisent les réponses prévues les plus désirables sur les variables dépendantes.

Les proportions de la mixture optimale (Tableaux III.6 et III.7) est constituée de : HTR=36.59%; HOEV =33.33%; HCR =30.08% pour le lycopène et, HTR=21.14%; HOEV=33.33%, HCR=45.52% pour la B-carotène à 2.22% PPT, avec une désirabilité individuelle de 1.0. L'objectif était d'optimiser la diffusivité des caroténoïdes, sa valeur prévue est de 1.110 et 0.50 mg/100ml pour le lycopène et la B-carotène successivement.

Tableau III.6 : Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du lycopène à 2.22% de PPT.

Huile	Borne inférieur	Borne supérieure	Proportions (%)
HTR	0,00	1,00	36,59
HOEV	0,00	1,00	33,33
HCR	0,00	1,00	30,08

Tableau III.7 : Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité de la B-carotène à 2.22% de PPT.

Huile	Borne inférieur	Borne supérieure	Proportions (%)
HTR	0,00	1,00	21,14
HOEV	0,00	1,00	33,33
HCR	0,00	1,00	45,52

Pour les mélanges d'huiles enrichies avec 4.44 % de PPT (Fig.III.14), la mixture optimale est constituée des proportions suivantes : HTR =39.59% ; HOEV= 29.09% ; HCR =31.31% pour le lycopène et HTR=60.82% ; HOEV =33.33% ; HCR =5.85% pour la B-carotène. La désirabilité individuelle est de 0.9996 et 1.000 pour le lycopène et la B-carotène successivement. L'objectif était d'optimiser la diffusivité, sa valeur prévue est de 1.930 et 0.880 mg/100ml pour le lycopène et la B-carotène successivement.

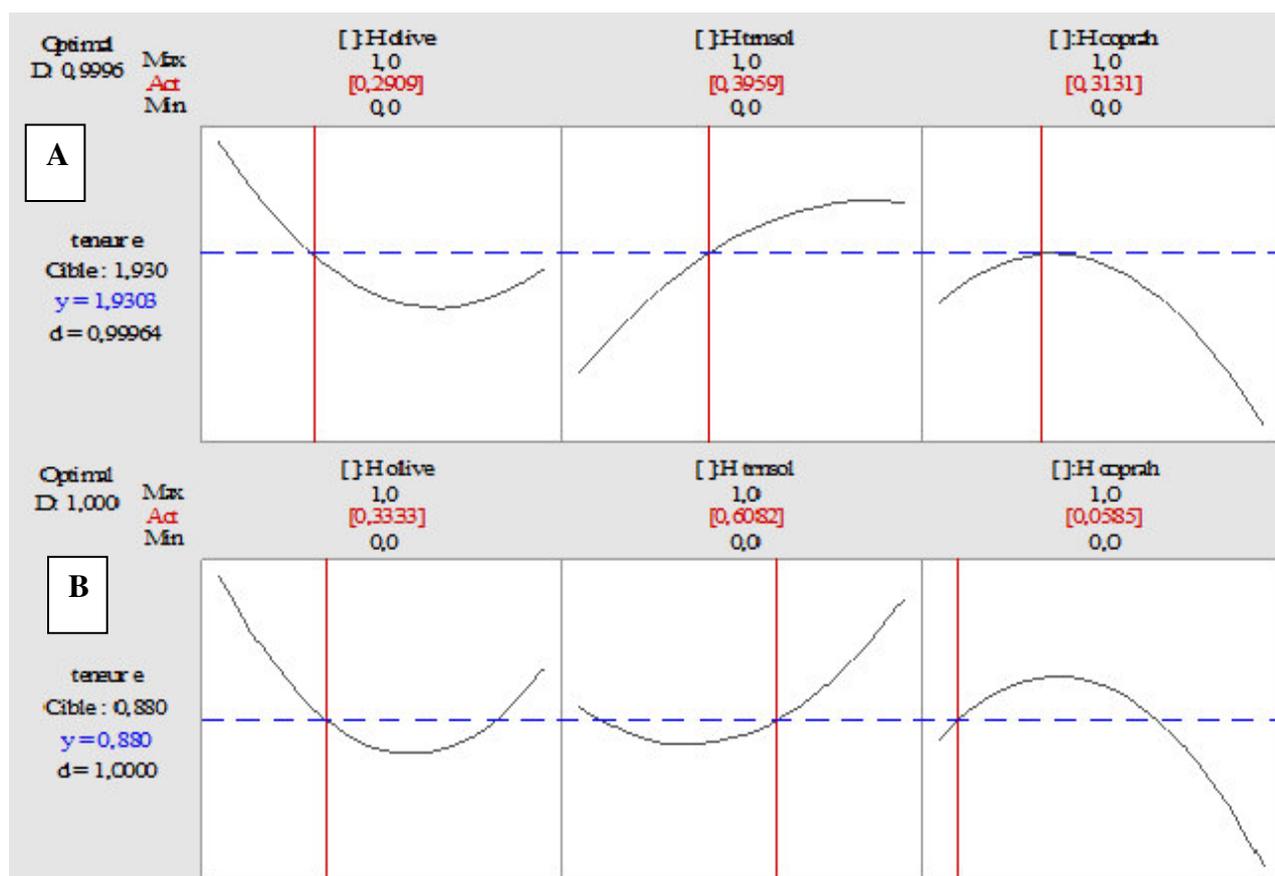


Fig.III.14 : Diagramme d'optimisation de l'extraction de lycopène (A) et de B-carotène (B) (PPT 4.44%).

Tableau III.8 : Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du lycopène à 4.44% de PPT.

Huile	Borne inférieur	Borne supérieure	Proportions (%)
HTR	0,00	1,00	29,09
HOEV	0,00	1,00	39,59
HCR	0,00	1,00	31,31

Tableau III.9 : Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité de la B-carotène à 4.44% de PPT.

Réponses	Borne inférieur	Borne supérieure	Proportions (%)
HTR	0,00	1,00	33,33
HOEV	0,00	1,00	60,82
HCR	0,00	1,00	5,85

La mixture optimale à 6.66 % de PPT (Fig. III.15 A et B) est constituée de : HTR=22.00% ; HOEV=33.33% ; HCR =44.67% pour le lycopène et, HTR =30.30% ; HOEV =33.33 %; HCR =36.37 % pour la B-carotène (Tableaux III.10 et III.11). La désirabilité individuelle est de 1.0 pour le lycopène et la B-carotène successivement.

La concentration optimale est de 2.80 mg/100ml pour le lycopène et de 2.180 mg/100ml pour la B-carotène.

Tableau III.10 : Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du lycopène à 6.66% de PPT.

Huile	Borne inférieure	Borne supérieure	Proportions (%)
HTR	0,00	1,00	22,00
HOEV	0,00	1,00	33,33
HCR	0,00	1,00	44,67

Tableau.III.11 Les proportions optimales de l'HTR, HOEV et HCR pour la diffusivité du de la B- Carotène à 6.66% de PPT.

Huile	Borne inférieure	Borne supérieure	Proportions (%)
HTR	0,00	1,00	30,30
HOEV	0,00	1,00	33,33
HCR	0,00	1,00	36 ,37

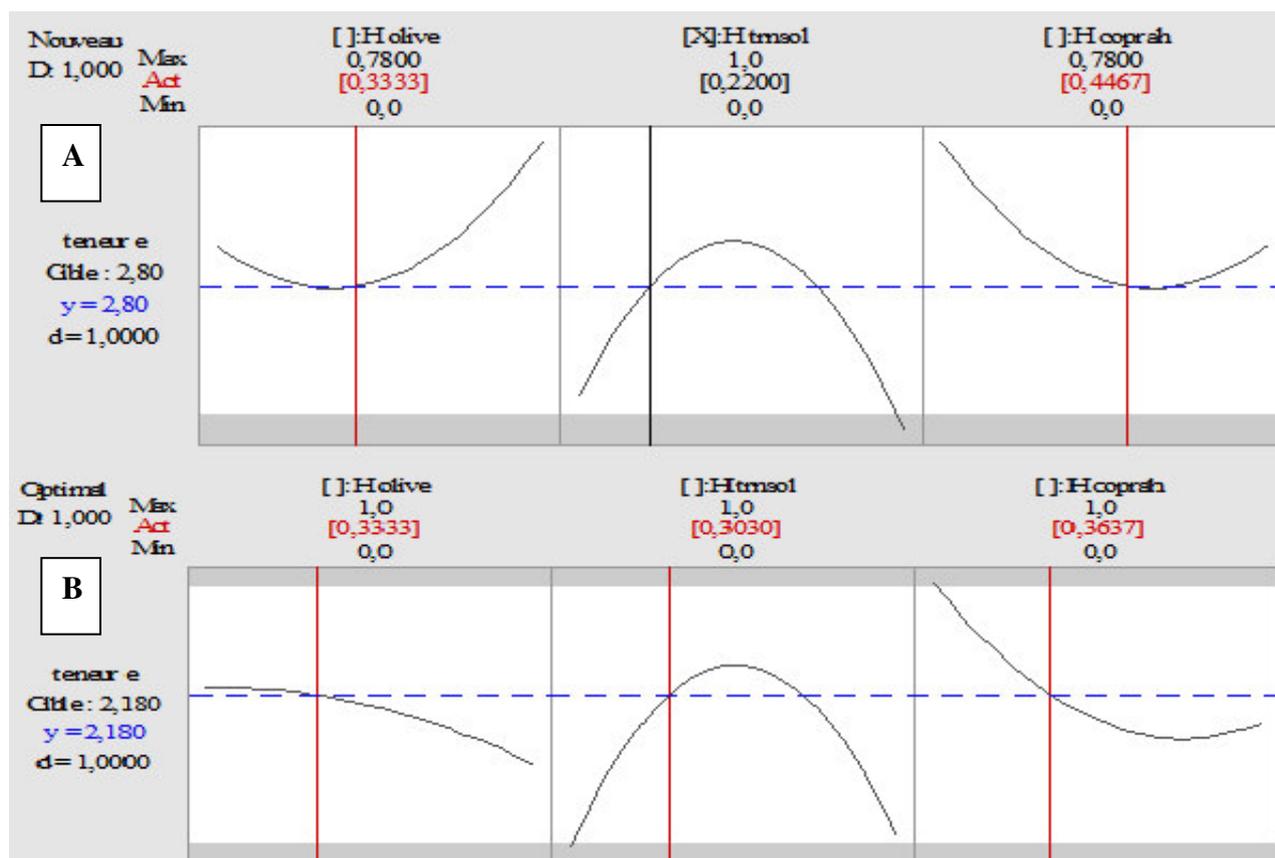


Fig.III.15 : Diagramme d'optimisation de l'extraction de lycopène (A) et de B-carotène (B) (PPT 6.66%).

CONCLUSION

Conclusion générale

Le présent travail vise à étudier l'effet du profil en acides gras sur la diffusivité des caroténoïdes de la poudre des pelures de tomates. Les pelures de tomates sont riches en composés bioactifs qui présentent des propriétés importantes sur le plan nutritionnel et technologique.

Plusieurs facteurs influencent la biodisponibilité des caroténoïdes principalement le lycopène. C'est cette dernière propriété que nous avons essayé de mettre en évidence par l'amélioration de la diffusivité des caroténoïdes.

Les pelures ont été lyophilisées et broyées. La poudre obtenue a été caractérisée par certaines propriétés physico-chimiques. Par la suite, une quantification du lycopène a été réalisée. Concernant les huiles utilisées, la composition en acides gras est déterminée.

La diffusivité des caroténoïdes (Lycopène et B-Carotène) dans l'huile enrichie en PPT à différentes concentrations (2.22, 4.44 et 6.66 %) a été évaluée par le plan de mélange en utilisant le logiciel Minitab.

Concernant les résultats obtenus :

La quantification du lycopène dans la PPT a révélé une teneur appréciable en lycopène (186.28 mg/100g) et en β -carotène (mg/100ml).

La détermination du profil en acide gras des huiles utilisées a démontré que l'HTR est riche en AGLC polyinsaturés, l'HOEV est riche en AGLC mono-insaturés tandis que, l'HCR est riche en AGMC saturés.

Une capacité de diffusion plus élevée du lycopène a été obtenue pour la mixture riche en acides gras à moyennes chaînes à des fortes concentrations de PPT (44.67% d'huile de Coprah). La diffusivité de la β -carotène est limitée par la saturation de l'huile de coprah.

Tenant compte de la problématique, et d'après les résultats obtenus il semble important d'approfondir le sujet par :

- Développement des formulations alimentaires riches en acides gras moyenne chaîne afin de favoriser la diffusivité des caroténoïdes.
- Etude de l'effet de la polarité et de la viscosité des huiles et des caroténoïdes sur la diffusivité des caroténoïdes.

- Etude de la stabilité oxydative des huiles enrichies (rancimat test, profile en acides gras des huiles enrichies après oxydation...),

Enfin, cette étude nous a permis de montrer la pertinence d'incorporer les pelures de tomates dans une préparation alimentaire riche en acides gras à moyenne chaîne afin d'augmenter la diffusivité et la biodisponibilité des caroténoïdes principalement le lycopène.

Références bibliographiques

1. Sharma S.K. MLM (1996) Lycopene in tomatoes and tomato pulp fractions. Italian journal of food science vol. 8, no2: pp. 107-113 (118 ref.).
2. Toor RK, Savage GP (2005) Antioxidant activity in different fractions of tomatoes. Food Research International 38: 487-494.
3. Benakmoum A (2009) Effets du lycopène sur certains paramètres structuraux et fonctionnels chez le rat en croissance: Ecole nationale supérieure agronomique. 119 p.
4. Borel P, Grolier P, Armand M, Partier A, Lafont H, et al. (1996) Carotenoids in biological emulsions: solubility, surface-to-core distribution, and release from lipid droplets. J Lipid Res 37: 250-261.
5. Zidani S, Benakmoum A, Ammouche A, Benali Y, Bouhadeh A, et al. (2017) Effect of dry tomato peel supplementation on glucose tolerance, insulin resistance, and hepatic markers in mice fed high-saturated-fat/high-cholesterol diets. J Nutr Biochem 40: 164-171.
6. DEGROU A (2013) Etude de l'impact des procédés de transformation sur la diffusion des caroténoïdes: cas du lycopène de la tomate. Avignon: Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse. 189 p.
7. ZAGHDOUDI K (2015) Optimisation de l'extraction des caroténoïdes à partir du persimmon (*Diospyros kaki* L.), de l'abricot (*Prunus armeniaca* L.) et de la pêche (*Prunus persica* L.). Etude photophysique en vue d'une application en thérapie photodynamique (PDT). [thèse de doctorat]: Université de Lorraine. 315 p.
8. <https://www.minitab.com/fr-fr/support/> (2017) plan de mélange.
9. Doré C. VF (2006) Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées. Paris: INRA-France. 840 p.
10. Boyeldieu J (1991) Produire des graines oléagineux et protéagineux. Paris. 24 p.
11. Karleskind A (1992) Manuel des corps gras. Paris: Technique et Documentation - Lavoisier, 1992. 787 p.
12. Mustafa Kiralan AB, Mücahit Taha Özkaya (2008) Oxidation Stability of Virgin Olive Oils from Some Important Cultivars in East Mediterranean Area in Turkey. Journal of the American Oil Chemists' Society
13. Khoufi S, Aloui F, Sayadi S (2008) Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. Journal of Hazardous Materials 151: 531-539.
14. J G (2003) Lipide et corps gras alimentaire: Lavoisier Tec et Doc.
15. Vierling E (2008) Aliments et boissons : Filières et produits. Paris. 275 p.
16. Osterlie M. JL (2004) Lycopene from tomato products added minced meat: Effect on storage quality and colour. Food research international vol.38,n°8-9 (280p): 925-929.

17. Luisa García M, Calvo MM, Dolores Selgas M (2009) Beef hamburgers enriched in lycopene using dry tomato peel as an ingredient. *Meat Science* 83: 45-49.
18. Eyiler E, Oztan A (2011) Production of frankfurters with tomato powder as a natural additive. *LWT - Food Science and Technology* 44: 307-311.
19. Choudhari SM, Ananthanarayan L (2007) Enzyme aided extraction of lycopene from tomato tissues. *Food Chemistry* 102: 77-81.
20. Al-Wandawi H, Abdul-Rahman M, Al-Shaikhly K (1985) Tomato processing wastes as essential raw materials source. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 33: 804-807.
21. George B. CK, Khurdiya D.S. H.C. Kapper Antioxidants in tomato (*Lycopersicon esculentum*) as a function of genotype. *Food Chemistry*, 84 (2004): 107–113.
22. Ollivier D (2003) Recherche d'adultération dans les huiles végétales : application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive. *Oléagineux, Corps gras, Lipides* 10: 315-320.