République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université « MOULOUD MAMMERI » de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques
Département de Biochimie-Microbiologie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Alimentaires
Spécialité : Biochimie de la Nutrition

Thème

Effet des conditions de stockage sur la qualité de l'huile «Oléor»

Présenter par : Melle LAMALI Lynda

Devant le jury composé de :

Président : Mr MOUALEK .I	Maitre de conférences B	UMMTO
Promoteur : Mr SADOUDI .R	Maitre de conférences A	UMMTO
Examinateur : Mr SEBANE .H	Maitre de conférences B	UMMTO

Promotion : 2018 - 2019

Remerciments

Avant tout, je remercie le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné courage et volonté pour accomplir ce travail.

Au terme de ce travail, je tiens à addresser l'expression de mes vifs remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé et collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements Mr. SADOUDI R. Maître de conférences au département des Sciences Agronomiques à UMMTO d'avoir accepté de m'encadrer et m'orienter tout au long de ce travail.

Un grand merci aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'évaluer et de juger notre travail. Leurs remarques et suggestions ne feront que parfaire ce travail,

Je remercie aussi Mr MEINA B, enseignant au département des sciences agronomiques à UMMTO, pour m'avoir aidée dans la réalisation de l'étude statistique,

Je remercie également les responsables du laboratoire des analyses physico-chimiques de département Biologie à UMMTO pour leurs aides, leurs soutiens et le temps qu'ils ont bien voulu consacrer pour m'aider au cours de mon travail,

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre, de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A ceux qui ont semé les grains du savoir en moi, ce travail Leur est dédié,

Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde mon père et ma mère, pour tous leurs sacrifices, leurs amours, leurs tendresses, leurs soutiens, et leurs prières tout au long de mes études, à qui je dois le mérite d'être arrivée là, qu'ils trouvent ici l'expression de m profonde gratitude et mon affection,

Mes très chers frères Anis et sa femme Lilia, Meziane, Samy et Adam pour leurs appuis et leurs encouragements, aux quels je souhaite la réussite dans leurs vies,

Mes grand parents que dieu les protèges,

Mon cher fiancé HADDALEN Mohammed et ma future famille pour leurs soutiens, leurs conseils, leurs bienveillances et leurs encouragements,

Mes chères tantes Djegdjiga, Zahia, Assia, samia, Lydia et Malha.

A toutes les étudiantes de la promotion de biochimie de la nutrition 2019.

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction 01

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur huiles végétales

I. Les huiles végétales 03

I.1. Marché mondial des oléagineux 05

II.1.1. Production mondiale des huiles végétales 05

II.1.2. Production en Algérie 05

II.2. Différentes huiles végétales 06

III. Huile de soja 07

III.1. Caractéristiques physico-chimiques 07

III.1.1. Composition 07

III.1.1.1. Composition en AG 08

III.2. Propriété 08

III.3. Utilisation 09

III.4. Intérêt nutritionnelle 09

III.5. Procédés d'extraction et d'obtention des huiles végétales 10

III.5.1. Trituration 10

III.5.2. Extraction d'huile 10

III.5.3. Raffinage 11

III.5.3.1. Raffinage chimique 12

III.5.3.2. Raffinage physique 14

Chapitre II :

Evolution physico-chimique de l'huile au cours du stockage

II. Altération des huiles végétales raffinées 15

II.1. Altération biologique 15

II.2. Altération chimique 15

II.2.1. Réaction d'acidification et isomérisation 15

II.2.2. Réaction d'oxydation 16

II.2.2.1. Conséquences de l'oxydation sur la qualité alimentaire 21

II.3. Altération thermo-oxydative 21

III. Facteur influençant la détérioration oxydative 22
III. 1. Teneur en oxygène 22
III.2. Température 22
III.3. Présence d'agents antioxydants 22
III.4. Teneur en acides gras libres 22
III.5. Activité de l'eau 22
III.6. Présence des traces métalliques 23
III.7. Présence de lumière 23

Partie II : Etude expérimentale

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude 24
II. Conduite expérimentale 25
II.1. Echantillonnage 25
III. .Méthodes d'analyses 27
III.1.Méthode d'analyse chimique 27
III.1.1. Acidité 27
III.1.2. Indice de peroxyde 28
III.1.3. Indice d'iode 29
III.1.4. Indice de saponification 30
III.2. Méthodes d'analyses physiques 32
III.2.1. Détermination de la densité 32
III.2.2. Teneur en eau et matières volatils 33
III.2.3. Détermination de la viscosité 35
III.2.4. Mesure du taux de composés polaires 36
IV. Analyse statistique 36

Résultats et discussion

I. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja « fraiche »... 37
II. Evolution du degré d'altération de l'huile pendant le stockage 38
II.1. Evolution des paramètres chimiques 38
II.1.1. Evolution de l'acidité 38
II.1.2. Evolution de l'indice de peroxyde 42
II.1.3. Evolution de l'indice d'iode 46
II.1.4. Evolution de l'indice de saponification 49

II.2. Evolution des paramètres physiques 52
II.2.1. Evaluation de la couleur 52
II.2.2. Evolution de la densité 53
II.2.3. Evolution de l'humidité 55
II.2.4. Evolution de la viscosité 57
II.2.5. Evolution du taux des composés polaire 59

Conclusion 62
Références bibliographiques
Annexes
Résumé

A%: Acidité ;

AFNOR: Association française de normalisation ;

AG: Acide gras ;

AGE : Acide gras essentiel ;

AGI : Acide gras insaturé ;

AGL: Acide gras libre ;

AGMI : Acide gras mono insaturé ;

AGPI: Acide gras polyinsaturé ;

AGS: Acide gras saturé ;

ANOVA : Analyse of variance ;

Aw: Activité de l'eau ;

CG: Corps gras ;

C.A : Codex alimentarius ;

D : Densité ;

I_i: Indice d'iode ;

I_P: Indice de peroxyde ;

Is: Indice de saponification ;

ISO: International Standard Organisation ;

L°: Radical libre d'acide gras ;

LOO°: Radical peroxyde ;

LOOH : Hydroperoxyde ;

KOH : hydroxyde de potassium ;

N : Normalité ;

O_2^1 : Oxygène singulet ;

O_2^3 : Oxygène à l'état fondamental (atmosphérique) ;

PET : Polyéthylène téréphtalate ;

Sen : Sensibilisateur ;

TPC : Taux des composés polaires ;

TGPOX : Polymères de triacylglycérols oxydés.

N°	Titre de la figure	Pages
1	Représentation graphique de la composition en acides gras de quelques huiles végétales.	4
2	Les étapes du raffinage des huiles par voie chimique	13
3	Les étapes du raffinage physique des huiles	14
4	Schématisation de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés	17
5	Schéma général des réactions d'auto-oxydation des AGI	18
6	Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénase	20
7	Intensité de l'oxydation en fonction du temps	20
8	Huile Oléor	24
9	Diagramme expérimental	26
10	Réfrigérant à flux (photo originale).	32
11	Balance de précision	33
12	Etuve (photo originale).	34
13	Viscosimètre (photo originale).	35
14	Testo 270 (photo originale).	36
15	Evolution de l'acidité des huiles en fonction de la durée de stockage	41
16	Evolution de l'indice de peroxyde des huiles en fonction de la durée de stockage	45
17	Evolution de l'indice d'iode des huiles en fonction de la durée de stockage	48
18	Evolution de l'indice de saponification des huiles en fonction de la durée de stockage	51
19	Variation de la couleur des échantillons de soja raffinée « Oléor » en fonction des conditions de stockage	52
20	Evolution de la densité des huiles en fonction de la durée de stockage	55
21	Evolution de l'humidité des huiles en fonction de la durée de stockage	57
22	Evolution de la viscosité des huiles en fonction de la durée de stockage.	60
23	Evolution du taux des composés polaires des huiles en fonction de la durée de stockage.	61

N°	Titre du tableau	Pages
I	Les points du fumée et points d'éclaire des quelques huiles	4
II	Quelques huiles végétales et leurs caractéristiques	6
III	Principales constantes physico-chimiques de l'huile de soja de l'huile brute.	7
IV	Composition de l'huile de soja en acide gras (% en poids)	8
V	Composition et conseils d'utilisation porté sur l'étiquette de l'huile étudié « Oléor »	24
VI	Caractéristiques physico-chimiques de l'huile « Oléor » avant stockage	37
VII	Variation de l'acidité (A%) des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	39
VIII	Analyse de la variance de l'acidité	41
IX	Variation de l'indice de peroxyde des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	43
X	Analyse de la variance de l'indice de peroxyde	46
XI	Variation de l'indice d'iode des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	47
XII	Analyse de la variance de l'indice d'iode	49
XIII	Variation de l'indice de saponification des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage	50
XIV	Analyse de la variance de l'indice de saponification	51
XV	Variation de la densité à 20°C des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	53
XVI	Analyse de la variance de la densité	55
XVII	Variation de l'humidité des échantillons d'huile «Oléor» en fonction du type de stockage	56
XVIII	Variation de la viscosité des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage	58
XIX	Analyse de la variance de la viscosité	59
XX	Variation du taux des composés polaires des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage	60

Introduction

Introduction

La consommation des huiles alimentaires ne cesse d'augmenter. En effet, au cours de ces cinq dernières années, sa production a atteint une moyenne de 15 millions de tonnes/an.

Il existe sur le marché Algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires qu'elles soient pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson et surtout pour la friture.

Les huiles végétales comestibles sont des denrées alimentaires constituées à 99% de triglycérides et d'acides gras. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans l'huile (BOCKISH, 1993). La valeur nutritive d'une huile végétale repose sur son apport en acides gras essentiels (indispensables) de la série des oméga3 et oméga 6 possédant une activité vitaminique. Les huiles végétales offrent un large choix tant au niveau du goût, de l'utilisation, du prix que de la qualité.

L'huile est extraite de graine oléagineuse et de fruits ; elle est utilisée principalement comme huiles de tables. A l'état naturel, elle est accompagnée de matières indésirables (phospholipides et pigments colorées…) dont l'élimination est indispensable pour obtenir un aliment fini de bonne qualité, présentant un goût neutre, une bonne stabilité, une grande résistance à l'oxydation et une couleur claire. Pour cela, les huiles brutes extraites sont soumises aux différentes étapes du processus de raffinage.

Les lipides occupent une place très importante dans l'alimentation de l'Homme (PRIOR, 2003). Ils sont indispensables au bon fonctionnement de l'organisme ; ils fournissent une quantité d'énergie, supérieure à celle apportée par les glucides. L'inconvénient majeur des lipides est leur susceptibilité à l'oxydation pendant le stockage. Il s'agit de l'une des principales causes de l'altération de la qualité de tous les aliments ; cette réaction de détérioration diminue la valeur nutritionnelle, altère le goût, modifie la texture et l'aspect de la denrée alimentaire (WARNER *et al*., 1989) et par conséquent limite sa durée de conservation.

C'est dans cette optique que s'inscrit cette présente étude dont l'objectif est d'évaluer l'impact des conditions de stockage sur la qualité et de la stabilité de l'huile alimentaire raffinée de marque «Oléor», 100% soja, produite par AFIA INTERNATIONAL ALGERIA (AIA) et commercialisée en Algérie.

Ce travail comprend :

- la synthèse bibliographique inclut un chapitre sur des généralités sur les huiles alimentaires et un autre chapitre sur les différentes réactions d'altération des huiles alimentaires ;

- la partie expérimentale résume le matériel et les méthodes utilisés pour l'évaluation des paramètres de qualité d'huile étudiée « Oléor » ;

- la partie discussion des résultats obtenus. Nous terminons cette étude par une conclusion et quelques perspectives.

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Généralités sur les huiles végétales

I. Huiles végétales

L'huile est une matière grasse onctueuse, insoluble dans l'eau et généralement liquide à la température ambiante. Les huiles végétales alimentaires contiennent des molécules, appelées acides gras (AG), dans des proportions différentes selon leur origine (LAMBERT, 2005).

Elles sont composées de divers constituants. Les triglycérides (TG) sont très majoritaires (95-99%), ils sont composés de glycérol (3-5%) et d'AG (90-95%). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire, tels que les phospholipides (0,1-0,2%) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glyceridique (0,1 - 3%) principalement représentés par les stérols et les tocophérols et tocotrienols ; mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, des composes phénoliques, etc. (MORIN, 2012).

On les différencie généralement par leur point de fusion, les huiles sont liquides à 15°C, tandis que les MG sont plus ou moins solides à cette température (LECERF, 2011). Ces huiles proviennent de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent renfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes, retrouvées dans l'enveloppe charnue du fruit, ces huiles sont présentes dans plusieurs plantes notamment des fruits du palmier, de l'olivier, du coprah, de l'arachide, des fleurs de tournesol, de colza ou encore du coton et du soja (BENSALEM, 2015).

Elles sont extraites à l'aide de procédés mécaniques (trituration) mettant en jeu de forte pressions et éventuellement un chauffage ou des procédés chimiques (utilisation de l'hexane). Elles subissent, ensuite, un raffinage pour éliminer les produits indésirables inclus dans l'huile brute (MAZOYER, 2002). Ces huiles raffinées sont destinées à l'assaisonnement ou à la friture (APPELBAUM et ROMON, 2004).

Elles sont indispensables pour les papilles mais également pour la santé car elles apportent les acides gras nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme. De plus que leur goût et leur prix, les huiles végétales différent par leur composition, d'où l'importance de bien choisir ses produits surtout pour un usage quotidien (DEBRUYNE, 2001).

Le tableau I montre les points du fumée et points d'éclair des quelques huiles végétales.

Tableau I : Points du fumée et points d'éclaire des quelques huiles (GRAILLE, 2003).

Huile	Point de fumée (°C)	Point d'éclaire (°C)
Colza	218	317
Arachide	207	315
Soja	213	317
Tournesol	209	316
Palme	223	314

Par ailleurs, on peut différencier les huiles végétales selon leur composition en AG comme suit :

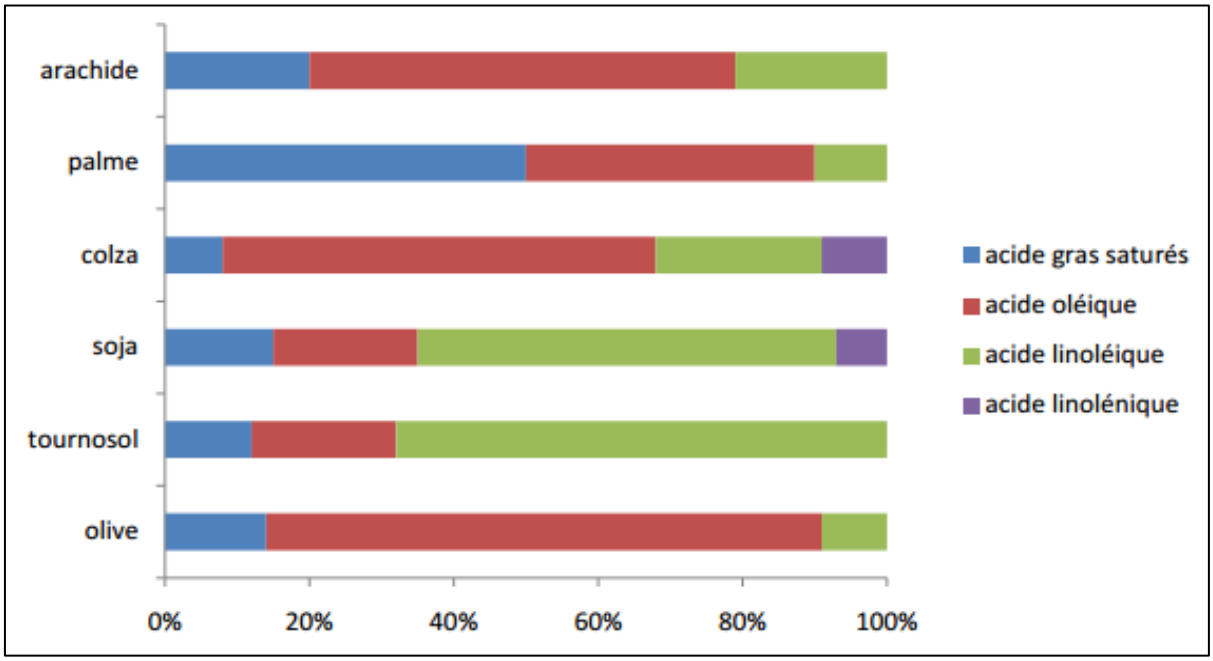


Figure 1: Représentation graphique de la composition en acides gras de quelques huiles végétales (GRAILLE, 2003).

Les huiles alimentaires sont les huiles végétales utilisées en cuisine comme huiles de cuisson ou pour des fritures. Pour chaque huile, il existe une température critique ou (point de fusion) au-dessus de laquelle il ne faut pas la chauffer. Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisson (ANONYME 1, 2010). Les huiles alimentaires végétales

sont donc des aliments importants qui apportant chacune des nutriments très utiles à la santé (LABOURET, 2005).

II.1. Marché mondial des oléagineux

II.1.1. Production mondiale des huiles végétales

Le marché mondial des oléagineux a connu un développement spectaculaire au cours des 30 dernières années, aussi bien au niveau de la production des graines, des huiles et des tourteaux que des échanges mondiaux.

Le terme oléagineux désigne un ensemble de produits agricoles qui, une fois transformé ou triturés, donnent des huiles qui sont cherchées sur tous les marchés mondiaux.

Le soja (*Glycine max L. Merrill*), c'est une plante appartenant t à la famille des légumineuses, sa teneur en huile est de 20 -22%. Selon le OIL WORLD (2004), le soja représente 70% de la production mondiale des sept principales cultures oléagineuses : soja, coton, arachide, tournesol, colza, coprah et graine de palmiste. Les principaux pays producteurs de l'huile de soja sont : les Etats–Unis, le Brésil et l'Argentine.

II.1.2. Huiles commercialisées en Algérie

L'Ukraine est le premier fournisseur d'huiles végétales brutes de l'Algérie (25% en 2012), suivie de l'Allemagne (17%), du Brésil (17%) et de l'Espagne (14%) (RASTOIN et BENABDERRAZIK, 2014).

Les oléagineux et dérivés constituent le 3ème poste des importations agricoles et alimentaires de l'Algérie, derrière les céréales et les produits laitiers. Les dépenses occasionnées sont respectivement 4 milliard, 4,2 milliards et 1.5 milliard de dollars.

L'industrie de raffinage et du conditionnement des huiles végétales est privatisée. Elle comporte 5 opérateurs : Cevital, leader du marché avec 50%, suivi de Afia (filiale du groupe saoudien Savola, 20% de part de marché), LaBelle (15%), Prolipos (groupe Breche, 6%) et Safia (RASTOIN et BENABDERRAZIK, 2014).

II.2. Différentes huiles végétales

Les huiles végétales se définissent essentiellement par leur composition en AG (LECEREF, 2011) qui est très différente d'huile à l'autre les huiles végétales n'ont cependant pas une composition fixe, car elles varient selon les arrivages, la génétique, la culture des plantes et les saisons. Elles se classent en trois groupes (BENSALEM, 2015) :

- les huiles linoléiques : (AGPI, C18 : 2 ω6) telles que le tournesol. Les huiles de ce groupe ont des pourcentages relatifs en acides linoléique compris entre 55 et 75% ;

- les huiles oléiques : (AGMI C18 : 1ω9 et AGPI C18 : 2ω6) telles que l'huile d'argan, d'arachide... ;
- les huiles α-linolénique (AGPI C18 : 3ω3) telles que l'huile de colza et l'huile de soja. Ces huiles ont des pourcentages relatifs en acide α-linolénique compris entre 7 et 13% environ selon les huiles.

Le tableau II représente les caractéristiques de certaines huiles végétales :

Tableau II : Quelques huiles végétales et leurs caractéristiques (LABOURET, 2005).

Huile	Caractéristiques
Arachide	Huile fruitée et légère, anti gastrite et hypocholestérolémiante.
Carthame	Huile fluide et jaune antirhumatismale, adoucissant l'intestin.
Pépin de raisin	Fine, légère, excellente pour la régénérescence de la peau, antioxydant.
Olive	Peu acide si elle est vierge, elle a différentes saveurs selon les territoires, adoucissante, draineur hépatique, cholagogue, légèrement laxative, purgative, calmante et rafraichissante.
Soja	Adoucissante, anti eczémateuse, protège l'épiderme.
Tournesol	Régulatrice des systèmes endocriniens et nerveux, combat l'impuissance et la stérilité.

III. Huile de soja

L'huile de soja est une huile naturelle extraite des graines de soja entières (*Glycine max L. Merrill*). C'est l'huile la plus utilisée aux Etats-Unis, elle est vendue comme huile de soja pure ou en tant qu'ingrédient dans les huiles végétales.

L'huile de soja est fluide et d'une couleur jaune plus ou moins foncée suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraiche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés (AGPI) et notamment en acides gras essentiel (AGE), tel l'α-linolénique dont le corps humain est incapable de les synthétiser. Elle est exempte de cholestérol, très pauvre en acides gras saturé (AGS) et recommandée pour les assaisonnements (CONSSUT *et al*., 2002).

III.1. Caractéristiques physico-chimiques

L'huile de soja a des propriétés physico-chimiques et certaines de ces propriétés sont représentées dans le tableau III.

Tableau III : Principales constantes physico-chimiques de l'huile de soja brute (CODEX STAN, 1999).

Caractéristiques	Valeurs
Densité relative (x°C/eau à 20°C)	0,919-0,925 x=20°C
Indice de réfraction (ND 40°C)	1,466-1,470
Indice d'iode (g d'iode/ 100g huile)	124-139
Indice de saponification (mg de KOH/100g d'huile)	189-195
Insaponifiable (g/kg)	≤ 15

II.1.1. Composition

La principale différence de l'huile de soja par rapport aux autres huiles végétales se situe au niveau de la forme d'insaturation et de la présence d'acide linoléique (C18 : 3) en quantité appréciable (tableau IV). Cet acide gras étant très sensible à l'oxydation, il en conviendrait d'éviter au maximum son contact avec l'oxygène de l'air (PLATON, 1988).

II.1.1.1. Composition chimique en AG

Globalement, l'huile de soja est composée de 15% d'AGS, 23% d'AGMI et 62% d'AGPI (SAETTEL, 2002). Cette huile est très riche en acides gras insaturés (AGI), particulièrement en acide linoléique (L, 50-62%) et α-linolénique (Ln, 4-10%) et donc pauvre en AGS. La présence d'acide α-linolénique fait souvent l'huile de soja dans le groupe des huiles siccatives. Cette huile est caractérisée par une grande diversité d'espèces moléculaires de triacylglycérols, cinq d'entre elles dépassant les 7% (CLAUDE, 2013). Le tableau IV montre les différents acides gras présents dans l'huile de soja.

Tableau IV : composition de l'huile de soja en acide gras (% en poids) (CLAUDE, 2013).

Types d'acide gras	Teneur en (% en poids)
Acide palmitique (C_{16} :0)	8-13
Acide stéarique (C_{18} :0)	2-5
Acide oléique (C_{18} :1) ω9	17-26
acide linoléique (C_{18} :2) ω6	50-62
Acide linolénique (C_{18} :3) ω3	4-10
Acide arachidique (C_{20} :0)	<1
Acides eicosénoique (C_{20} :1)	<0,4
Acide béhénique (C_{22} :0)	<0,5

L'huile brute contient également des phospholipides (22g/Kg), qui doivent être isolés avant commercialisation et utilisation comme complément alimentaire dans l'industrie pharmaceutique, lubrifiant ou émulsifiant dans l'industrie agroalimentaire ou pharmaceutique. La teneur en tocophérols est de l'ordre de 1.4 g/Kg, 60% étant du Ω-tocophérol, la teneur en stérols peut atteindre 3g/Kg, la moitié étant du β-sitostérol (CLAUDE, 2013).

III.2. Propriété

L'huile de soja est une huile riche en acides gras polyinsaturés. Elle contient aussi de la lécithine qui a une action hypocholestérolémiante. Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer. L'huile de soja supporte une chaleur jusqu'à 177-200°C (COSSUT et al., 2002).

III.3. Utilisations d'huile de soja

III.3.1. Alimentation humaine

Les graines de soja font partie des graines huileuses les plus riches acides gras polyinsaturés totalisant 54 à 72% des lipides totaux (LABAT, 2013). L'huile de soja est la plus consommée aux Etats-Unis, où elle représente 75 % environ la consommation totale d'huile végétale alimentaire.

Cette huile est utilisée pour la fabrication d'un grand nombre de produits divers y compris les mayonnaises, les crèmes, la margarine, les pâtes à tartiner et les sauces à salade (BERHIM ET BENAMAR, 2013).

III.3.2. Alimentation animale

Les tourteaux de soja représentent les résidus solides de l'extraction de l'huile des graines de soja. Ils sont largement utilisés dans l'alimentation animale après cuisson afin d'inactiver les facteurs antinutritionnels et les éventuels toxiques fongiques.

En effet, ils constituent au niveau mondial, la première classe d'aliments concentrés et la première source en protéines pour l'alimentation animale (FERRIERES, 2009).

III.3.3. Utilisations industrielles

Le soja est aussi demandé dans les applications industrielles y compris l'encre d'imprimerie, le biodiesel, les cires, solvants, lubrifiants, plastiques, fibres, textile et adhésifs (NEWKIRK, 2010).

III.4. Intérêt nutritionnelle de l'huile de soja

Comme toute les huiles végétales, l'huile de soja est sans cholestérol, pauvre en graisses saturées et riche en AGI dont l'organisme a besoin. Elle est adoucissante, anti-eczémateuse et protège l'épiderme. Elle a un intérêt nutritif par l'apport en vitamine E qui est excellente pour la peau et ses irritations (LABOURET, 2005).

L'huile de soja offre deux AG, en l'occurrence les ω3 et ω6 qui ont un effet bénéfique sur la santé cardiovasculaire. (JOTTERLAND *et al*., 2007).

III.5. Procédés d'extraction et d'obtention des huiles végétales

Les huiles des graines ou de germes demandent généralement une technologie plus élaborée : nettoyage, triage, décorticage, trituration et enfin un raffinage. Certaines huiles de graines sont parfois commercialisées non raffinées (germe de blé, germe de maïs, colza, tournesol).

III.5.1. Trituration

Selon ROUS, (2015), la trituration est un procédé ancien, très mature et performant pour extraire l'huile des graines oléagineuses. La trituration permet d'obtenir des huiles brutes, dites de pression, qui sont généralement raffinées pour les rendre propre à la consommation, exception faite des huiles commercialisées à l'état vierge.

La trituration industrielle est basée sur deux techniques majeures qui sont la pression mécanique et l'extraction à l'hexane. Cette trituration comporte les étapes suivantes (DEVELLERS *et al*., 2010) :

- la préparation des grains : nettoyage, brossage, séchage, décorticage, préparation mécanique (broyage), conditionnement thermique ;
- la pression, pour extraire mécaniquement l'huile des graines ; on obtient une huile de pression et un résidu solide appelé le tourteau qui contient environ 20% d'huile ;
- l'extraction de l'huile résiduelle du tourteau par solvant qui est l'hexane ; on obtient à la fin une huile d'extraction et un tourteau déshuilé.

III.5.2. Extraction de l'huile

L'huile contenue dans les grains ou les fruits oléagineux, est extraite selon deux méthodes : mécanique ou physique par pression et chimique à l'aide d'un solvant, hexane le plus souvent :

III.5.2.1. Extraction physique

Les matières premières oléagineuses subiront un broyage par presse à vice qui permet de séparer d'une part l'huile brute qui devrait subir une centrifugation et une filtration pour éliminer les particules solides et les traces d'eau. Ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines. Il reste selon le type des graines extraites, 9 à 20 % d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette partie de l'huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. (BERRIM, 2013).

III.5.2.2. Extraction chimique

Le tourteau issu par pression contient 9 à 20 d'huile, l'extraction est améliorée par l'ajout d'un solvant organique (hexane), qui sera éliminé à la fin par distillation et sous vide à une température de 60 °C. Le tourteau déshuilé débarrassé du solvant contient des nutriments non solubles dans l'huile (fibres, protéines) et sera utilisé comme ingrédients pour l'alimentation du bétail. L'activité d'extraction est constituée de plusieurs opérations unitaires :

- l'extraction de l'huile par dissolution dans l'hexane ;
- la désolvantation du tourteau par évaporation du solvant ;
- refroidissement du tourteau avant stockage ;
- la distillation de l'huile par évaporation de solvant ;
- la condensation des vapeurs de solvant avec séparation de l'eau et de l'hexane ;

- l'épuration de l'air, en sortie du dernier condenseur à mélange, par absorption des vapeurs d'hexane incondensées.

L'extraction de l'huile des écailles de presse s'effectue à l'aide d'un extracteur continu. Par contre le tourteau qui sort de l'extracteur contient environ 30% d'hexane qu'il convient à récupérer (BENSGHIR ET KHAMED, 2014).

III.5.3. Raffinage des huiles

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile brute en un produit comestible en éliminant les impuretés qui le rendent impropre à la consommation en état. En effet, les huiles contiennent de nombreux composés : certains sont très utiles (vitamines, insaponifications tel que les stérols, tocophérols,…), d'autre sont nuisibles à leur qualité (gommes (phospholipides), acides gras libres, pigments colorés, agents odorants,…).

Le raffinage a pour but de maintenir ou d'améliorer les caractères organoleptiques goût et odeur neutre, limpidité, couleur jaune claire), nutritionnelles et stabilité des corps gras (MORIN *et al.*, 2012).

Selon la nature de l'huile brute, différents procédés peuvent être utilisés pour leur traitement à savoir : le raffinage physique et le raffinage chimique (à chaud et à froid). Le raffinage physique est utilisé dans le cas des huiles à haute teneur en acide gras libres et à faible teneurs en phospholipides telles que les huiles lauriques, et l'huiles de palme (ERICKSON ET WIEDERMANN, 1989 ; KOVARI, 2000). Dans le raffinage physique, les acides gras libres sont éliminés par distillation à une température élevée environ 260 °C (CHEKROUN, 2013).

Le raffinage chimique est utilisé dans le cas des huiles douces (soja, tournesol…) pour réduire leur sensibilité à l'oxydation (ERICKSON ET WIEDERMANN, 1989 ; KOVARI, 2000). Dans le raffinage chimique, les acides gras libres, la plupart des phospholipides et d'autre impuretés sont éliminés à l'étape de neutralisation avec les solutions de base ; la soude caustique (KOH) le plus utilisé. Le choix entre le raffinage physique, le raffinage chimique et le raffinage enzymatique se fait en fonction de la nature de l'huile, de sa qualité et des objectifs visés (CHEKROUN, 2013).

III.5.3.1. Raffinage chimique

Il se compose des opérations de dégommage, neutralisation chimique, décoloration et dans certains cas, winterisation (figure 2).

II.5.3.1.1. Démucilagination (dégommage)

Cette opération permet de débarrasser les huiles des gommes (phospholipides) après leur hydrolyse par l'acide phosphorique en formant des mucilages qui sont éliminés par centrifugation (COSSUT, 2002).

II.5.3.1.2. Neutralisation

La neutralisation consiste à éliminer les acides gras libres de l'huile démucilaginée par transformation en savon. Les techniques de neutralisation des huiles végétales les plus utilisées sont la neutralisation chimique ou alcaline (par la soude ou par le chaud) et la neutralisation physique (par distillation). La neutralisation permet ainsi la séparation de divers composés résiduels (phospholipides, composés de nature protéique,…) (DEVELLERS *et al.*, 2010).

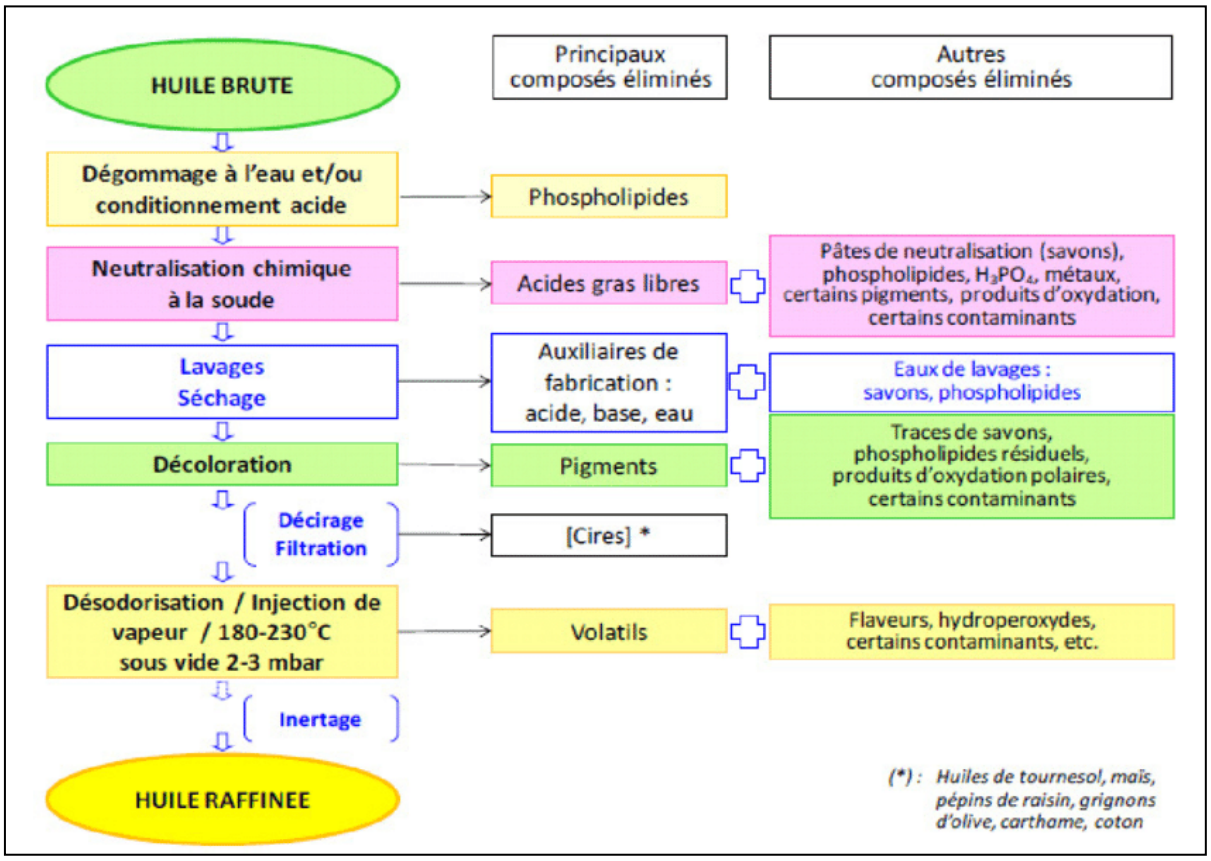


Figure 2 : les étapes du raffinage des huiles par voie chimique (DEVELLERS *el al*., 2010).

III.5.3.1.3. Décoloration

La décoloration vise à éliminer les pigments colorés contenus dans l'huile que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Elle fait intervenir un phénomène physique : l'adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou combinaisons de ces substances (DEVELLERS *et al*, 2010), elle permet aussi de débarrasser

l'huiles des différents composés indésirables et contaminants éventuels tels que composés d'oxydation, traces de phospholipide, etc. (XAVIER, 2012).

III.5.3.1.4. Désodorisation

Elle permet d'enlever les odeurs et les aromes indésirables causés par un nombre de composant volatiles ; ils peuvent être éliminés en dégageant de la vapeur ou de l'azote (XAVIER, 2012).

III.5.3.1.5. Winterisation (décirage)

Cette étape concerne certaines huiles riches en cires (tournesol et pépins de raisin). La winterisation ou décirage, consiste à provoquer une cristallisation de ces cires dans l'huile brute ; l'étape suivante de séparation étant généralement réalisée par la filtration (DEVELLERS *et al*., 2010).

III.5.3.2. Raffinage physique

Le raffinage physique ou la désacidification (figure 3) consiste en un entrainement à la vapeur d'eau et une distillation sous vide des acides gras libres. Le raffinage physique ne comporte pas l'étape de neutralisation chimique à la soude, donc ce procédé ne génère pas de pâte neutralisante (figure 3). Seuls les huiles saturées et acides (palme, coprah) sont adaptées à subir ce type de raffinage, par contre les huiles polyinsaturées, sensible à l'oxydation, ne peuvent pas être raffinées de la sorte, sans risque de formation de réactions parasites du type polymérisation ou isomérisation (DEVELLERS *et al*., 2010).

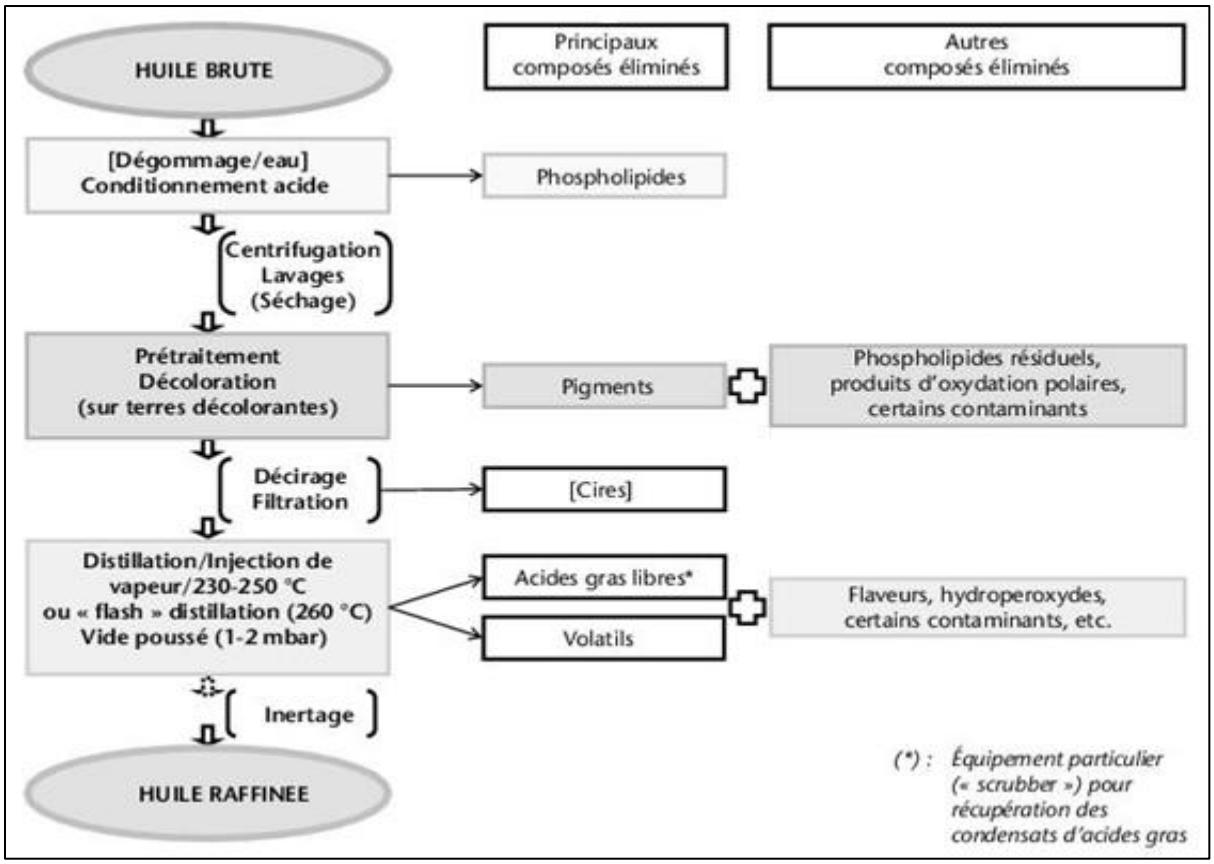


Figure 3 : Etapes du raffinage physique des huiles (DEVELLERS *el al*., 2010).

III.5.3.3. Dégommage enzymatique

La démucilagination enzymatique est un type de procédé physique performant, dans lequel une enzyme est utilisée pour le dégommage des huiles végétales brutes. Elle consiste à transformer les phospholipides non hydratables en phosphatides hydratables et les lécithines en lyso-lécithines (KARTIKA, 2005).

Chapitre II

Evolution physico-chimique de l'huile au cours du stockage

II. Altération des huiles végétales raffinées.

L'altération des huiles alimentaires constitue un problème majeur en industrie des CG. En effet, il est évident que l'oxydation des huiles conduit en général à des conséquences indésirables en portant préjudice aux qualités organoleptiques, nutritionnelles et dans des conditions extrêmes, des substances toxiques peuvent se former.

Ces altérations peuvent causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique.

II.1. Altération biologique

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes ; elles subissent surtout des changements physico-chimiques. Cependant, les germes lipolytiques peuvent parfois participer à des phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation, pourtant le contrôle microbiologique des huiles est rarement appliqué (GUIRAUD, 2003).

II.2. Altération chimique

Tous les corps gras subissent au cours de leur conservation ou leur utilisation des altérations oxydatives. Les principaux composés oxydables sont les acides gras insaturés, à l'état libre ou estérifiés ou triglycérides, d'autres composés de nature lipidique sont par ailleurs oxydables : vitamines liposolubles, stérols, etc. Le phénomène d'oxydation des acides gras conduit à une dégradation organoleptique, avec apparition d'une flaveur (odeur, goût…) caractéristique « rance »qui modifie la qualité marchande du produit.

II.2.1. Réaction d'acidification et d'isomérisation

L'acidification correspond à la libération des acides gras libres (AGL), di-acylglycérols et mono-acylglycérols à partir des triglycérides suite à des réactions d'hydrolyse. L'hydrolyse spontanée à lieu au cours du stockage et des traitements thermiques de l'huile (PERRIN, 1992).

Cette réaction est catalysée d'une part par l'eau contenue dans l'huile, même sous forme de traces et par l'eau apportée par l'aliment dans le cas de la friture. Les AGL formés confèrent à l'huile une acidité, un goût et une odeur désagréable caractéristique de rance (FREDOT, 2012). Cette réaction intervient au cours de la désodorisation des huiles végétales au cours du raffinage (GRAILLE, 2003).

De plus, lors du raffinage, les températures élevées (>200 °C) appliquées induisent la réaction d'isomérisation, durant laquelle, les doubles liaisons des AGI subissent deux mouvements ; elles migrent en formant des systèmes conjugués et subissent une rotation induisant la formation de liaison trans.

II.2.2. Oxydation

L'oxydation des lipides alimentaires est un problème majeur dans les industries agroalimentaires. Cette réaction de détérioration tend à réduire la durée de conservation des aliments lipidiques, affecte leurs fonctionnalités et leur qualités nutritionnelles (HIDALGO *et al*., 2006). L'oxydation représente les principales altérations des matières grasses insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. Selon les mécanismes réactionnels mis en œuvre, l'oxydation est subdivisée en auto oxydation, photo oxydation et oxydation enzymatique (RAHMANI, 2007). Elle a lieu sous l'effet de l'oxygène, principal facteur de détérioration des lipides dans un aliment, notamment les CG ; cet effet est catalysé par la chaleur et la lumière. L'oxydation « cible » essentiellement les acides gras insaturés (AGI), mais aussi les lipides polaires, tels que les phospholipides, les vitamines liposolubles et les colorants, comme le β-carotène, le lycopène et la xanthophylle (FREDOT, 2012).

En fonction des agents initiateurs, POKORNY (2003) a classé l'oxydation en trois types : l'auto- oxydation : elle est catalysé par la température, les ions métallique, les radicaux libres ; la photo-oxydation : catalysé par la lumière en présence de photosensibilisateurs (chlorophylles, phéophytines, phéophorbines) ; enfin, l'oxydation enzymatique est catalysée par des lipoxygénases.

- **Auto-oxydation**

L'auto-oxydation est catalysée par la température, les ions métalliques (fer, cuivre, manganèse et cobalt), etc. ; durant laquelle (figures 4 et 5), les AGI réagissent avec l'oxygène pour former des hydro-peroxydes qui génèrent par dégradation de petites molécules : les hydrocarbures, aldéhydes et des cétones. C'est une réaction en chaine de radicaux libres se déroulant en trois étapes (EYMARD et GRAILLE, 2003).

- **Initiation**

La réaction d'initiation conduit à la formation d'un radical libre par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une chaine d'AGI. La réaction d'initiation augmente avec l'insaturation des lipides, le chauffage, la lumière, des radications ionisantes, la présence d'ions métalliques polyvalents et des lipoxygénases. (PRIOR, 2003).

En présence d'un initiateur (I) comme le radical OH, les lipides insaturés (LH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre lipidique (L°) ou radical alkyl (figure 5) (CATALA, 2009).

- **Propagation**

Les radicaux libres formés dans la première étape (L°) fixent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux libres peroxyles instables (LOO°) qui peuvent réagir avec une nouvelle molécule d'acide gras pour former des hydroperoxydes (figure 5) (FAGALI *et al*., 2009).

- **Terminaison**

Tous les radicaux formés dans les étapes précédentes réagissent entre eux et donnent un produit non radicalaire (figure 5) (GALLEANO *et al.*, 2010).

Globalement ce processus conduit à des hydrocarbures, des aldéhydes, des cétones, des acides, des esters, des peracides, des peroxydes, mais aussi à des produits de polymérisation (KAHOULI, 2010).

Les réactions d'auto-oxydation ainsi que la cinétique de la formation et de la décomposition des hydroperoxydes sont représentés par les figures (4 et 5).

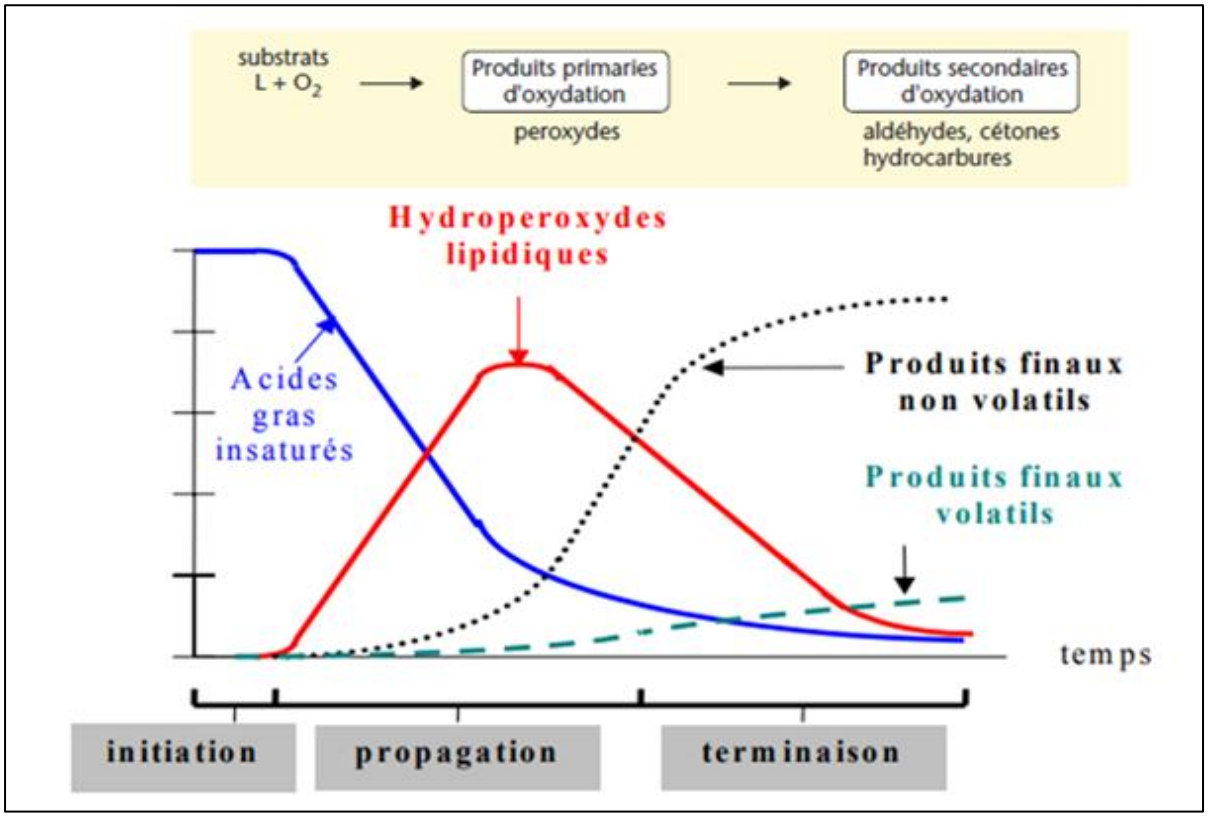


Figure 4 : Schématisation de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés (EYMARD, 2003)

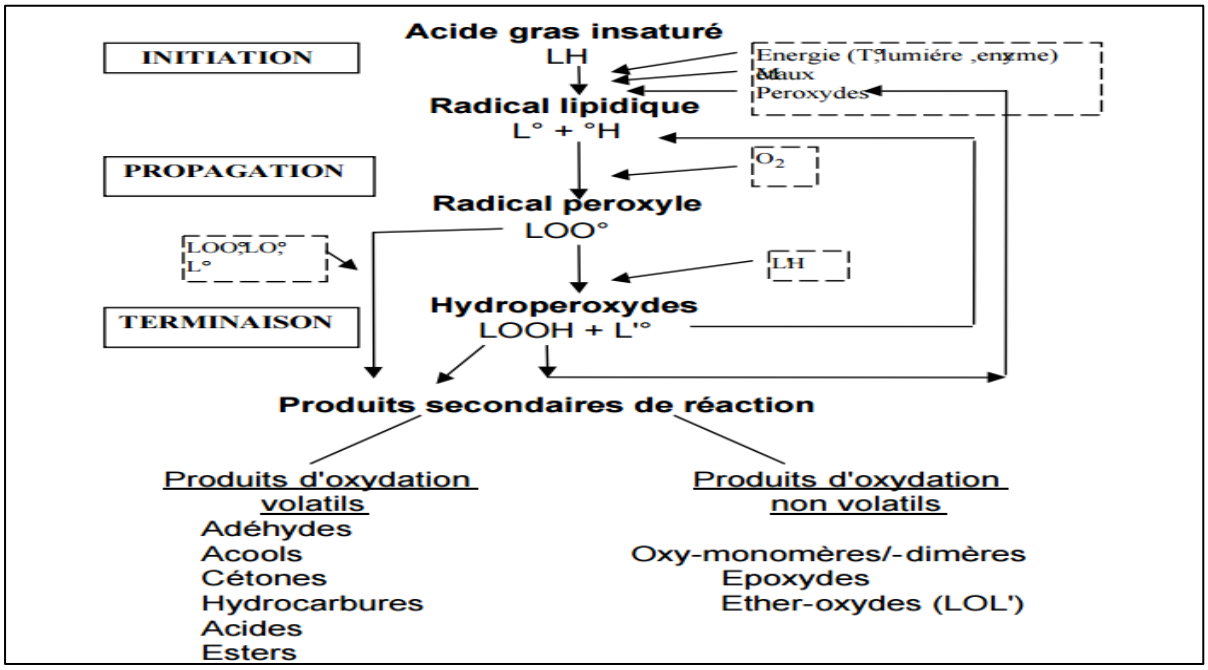


Figure 5 : Schéma général de l'auto-oxydation des AGI (EYMARD, 2003).

- **La photo-oxydation**

La photo-oxydation est une voie de peroxydation lipidique initiée par les substances photosensibilisatrices.la photo-oxydation correspond à la dégradation oxydative des lipides en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs (CHOE et MIN, 2006 ., CHOE et MIN, 2009., SHAHIDI et ZHONG, 2010) tels que les hémoprotéines, la chlorophylle ou la riboflavine. Pour ce qui est du mécanisme, les photosensibilisateurs (Sens) absorberaient l'énergie lumineuse afin d'atteindre un état de triplet excité ($Sens^3$). Ces photosensibilisateurs interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes : Le premier type de mécanisme est induit par des photosensibilisateurs (type I), tels que la riboflavine, qui agissent comme des radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, elles arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène (COULIBALY et al, 2010).

$$Sens^3 + RH \longrightarrow Sens\ H + R° \quad (1)$$

Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité ($Sens^3$) avec l'oxygène triplet (2) auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet ($^1O_2$). (COULIBALY *et al.*, 2010).

$$Sens3 + {}^1O_2 \longrightarrow {}^1O_2 + Sens \quad (2)$$

L'oxygène singulet ainsi formé est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) formant ainsi un hydroperoxyde ROOH (COULIBALY *et al.*, 2010). (3).

$$^{1}O_2 + RH \longrightarrow ROOH \quad (3)$$

Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par l'auto-oxydation (COULIBALY et al, 2010). La vitesse de réaction de l'oxygène singulet est environ 1500 fois plus élevée que celle de l'oxydation radicalaire (OUCHIMA, 2003) ; cela signifie que les AGPI sont plus sensibles à l'oxygène singlet qu'à l'auto-oxydation.

- **L'oxydation enzymatique**

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique. Les deux enzymes principalement impliquées sont la lipoxygénase et la cyclooxygénase (HULTIN, 1994). La lipoxygénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique et aboutit à la formation d'hydroperoxydes. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases. La cyclooxygénase est une lipoxygénase qui incorpore deux molécules d'oxygène au niveau d'un acide gras pour former des hydroperoxydes spécifiques.

L'oxydation enzymatique se produit même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé l'activité enzymatique est très faible. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, il semblerait que cette activité reprenne et s'accentue (FRANKEL, 1998).

Les lipoxygénases catalysent l'addition directe de l'oxygène, et les mono-hydroperoxydes produits se décomposent de la même manière que les produits de l'auto-oxydation ou la photo-oxydation (GRAILLE, 2003).

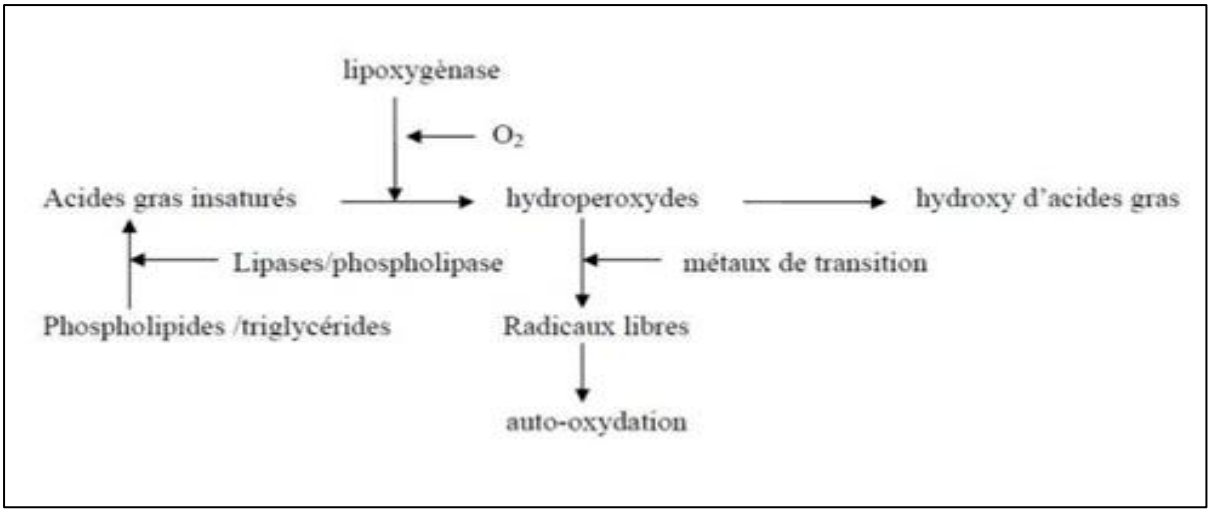


Figure 6 : Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique (GERMAN et KINSELLA, 1985)

Selon le Conseil Supérieur de la Santé (2010), l'évolution de l'oxydation ou son intensité en fonction du temps (figure 7) se caractérise par une phase d'induction ou de latence, au cours de laquelle presque aucune oxydation ne se produit. L'aliment est stable et aucun produit d'oxydation ne se forme pendant cette période.

La durée de celle-ci est déterminée par une série de facteurs, qui accélèrent ou ralentissent la réaction. Les pro-oxydants raccourcissent cette phase de stabilité alors que les antioxydants la rallongent.

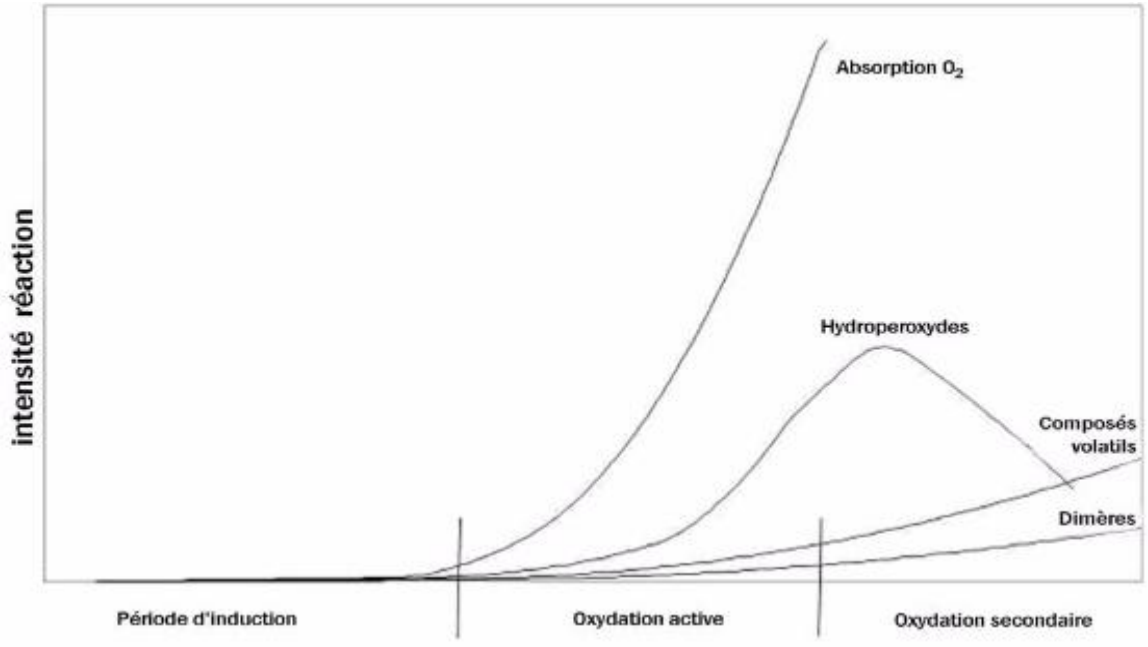


Figure 7 : intensité de l'oxydation en fonction du temps (Conseil Supérieur de la Santé, 2010)

II.2.2.2.Conséquences de l'oxydation sur la qualité alimentaire

Selon BENJELLOUN (2014), l'oxydation des CG est importante, ses conséquences peuvent se résumer en trois points :

- **Impact nutritionnel et organoleptique :** dégradation des vitamines liposolubles et des AGE ; développement de flaveurs anormales, changement de couleur, oxydation de nutriments (disparition des vitamines A, E, C, oxydation d'acides aminés), et enfin, formation des composés toxiques (peroxydes, époxydes, aldéhydes).
- **Impact sanitaire :** les composés secondaires d'oxydation présentent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondialdéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes (cas des monomères cycliques et oxystérols), et aussi l'apparition de maladies cardiovasculaires.
- **Impact économique :** perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit.

II.3. Altération thermo-oxydative

Les huiles alimentaires peuvent être soumis à différents types de traitements thermiques, aussi bien au stade de raffinage, qu'au stade de l'utilisation ménagère ou industrielle (friture), en présence d'air, cela se traduit par nombreuses transformations et modifications chimiques. Celles-ci résultent de la destruction des liaisons insaturées, de l'addition d'oxygène aux molécules, de la scission des TG en AGL et en AG à courte chaîne (GRANDGIRARD, 1992).

Le chauffage des lipides à des températures supérieures à 100 voire 150°C, conduit à la formation des polymères, de composés cycliques ou isoméries (BOUHADJRA, 2011). Les acides gras insaturés et les acides gras libres sont les plus sensibles à ces dégradations. Les acides gras à doubles liaisons portés à température élevée peuvent se cycliser et se polymériser et surtout deviennent toxique. Les doubles liaisons des acides gras polyinsaturés peuvent former des systèmes conjugués où elles prennent la configuration trans, le C18 :2 et le C18 :3 qui sont plus sensibles à cette isomérisation.

III. Facteurs influençant la détérioration oxydative

III.1. Teneur en oxygène

La teneur en oxygène est le facteur prépondérant, car la molécule initie ces réactions d'oxydation. Pour assurer une bonne conservation des aliments riches en lipides, il faut les placer sous emballage non poreux et en atmosphère pauvre en oxygène (FRENOT et VIERLING, 2001).

III.2. Température

Une élévation de la température favorise l'oxydation des lipides. Cette dernière est d'autant plus rapide que la température est importante: l'abstraction des hydrogènes allyliques et la décomposition des hydroperoxydes en produits secondaires sont favorisés. L'effet de la température sur l'oxydation des lipides est complexe et dépend toutefois de la concentration en oxygène dans le milieu (FRENOT et VIERLING, 2001).

III.3. Présence d'agents antioxydants

Les aliments contiennent soit naturellement, soit sous forme d'additif, des molécules plus oxydables que les lipides. Les tocophérols, l'acide ascorbique, les acides aminés soufrés et les protéines complexent les métaux pro-oxydants (FRENOT et VIERLING, 2001). Ainsi, ces molécules permettent de stopper la phase de propagation de l'auto-oxydation et augmentent les cinétiques de réaction de terminaison pour protéger les acides gras de l'oxydation (GRAILLE, 2003).

III.4. Teneur en acides gras libres

Les acides gras libres, du fait de leur dispersion plus grande, sont plus sensibles à l'oxydation que les estérifiés. Les lipases accélèrent l'oxydation des acides gras des triglycérides (FRENOT et VIERLING, 2001).

III.5. Activité de l'eau

L'eau augmente la vitesse d'oxydation des lipides en augmentant la mobilité des réactants. Elle peut également la ralentir en retardant la décomposition des hydro peroxydes et en diluant les catalyseurs et les inhibiteurs de l'oxydation.

La stabilité maximale des lipides observée pour les Aw (activité de l'eau) comprises entre 0,2 et 0,4 au-delà d'une Aw de 0,7, la vitesse d'oxydation des lipides est ralentie en décroit (SEKOUR, 2012). L'activité anti oxydante de l'eau est expliquée par son aptitude à convertir les sels des métaux lourds en hydrates qui diminue leur solubilité dans les huiles, en autre il ya formation des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les hydroperoxydes (DJIOUA et HADOUCHI, 2003).

III.6. Présence des traces métalliques

Les métaux de transition jouent un rôle important dans la génération des radicaux libres de l'oxygène, ils sont les premiers activateurs des molécules d'oxygène. L'initiation de l'oxydation lipidique par les métaux peut se faire par le transfert d'électron ou par formation de complexe de transition ou de complexe avec le peroxyde d'hydrogène qui catalysent l'auto-oxydation et la décomposition par la réaction redox. Les traces de métaux pro-oxydants

(fer et cuivre sous libre) augmentent les cinétiques de formation des radicaux et de décomposition des hydroperoxydes pour des teneurs faibles (KAHOULI, 2010).

III.7. Effet de la lumière

La lumière (les ultraviolets notamment) joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation. Elle intervient dans la photo-oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydro peroxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine (KAHOULI, 2010).

Les pigments ont alors tendance à revenir à leur état fondamental en transformant l'oxygène atmosphérique (O_2^3) en oxygène singulet très réactifs (O_2^1). Ce dernier réagit directement sur les acides gras insaturés de l'huile en donnant des hydroperoxydes (ROOH) très instables qui sont à l'origine du rancissement (BOUHADJRA, 2011).

Etude expérimentale

Matériels et méthodes

I. Objectif de l'étude

La présente étude a pour but d'étudier l'influence des conditions de stockage sur la qualité d'une huile végétale raffinée, 100% soja, dénommée « Oléor », fabriquée au niveau du complexe AFIA INTERNATIONAL ALGERIA.

Les caractéristiques de l'huile utilisée « Oléor » portées sur l'étiquette de l'emballage sont intégrées dans le tableau V.

Tableau V : Composition et conseils d'utilisation porté sur l'étiquette de l'huile étudié « Oléor ».

Dénomination	Composition	Conseil d'utilisation	Date d'utilisation
« Oléor »	100% soja, acide citrique SIN 330, antioxydant SIN 319, colorant β carotène SIN160a et anti mousse SIN 900a.	-Conservation dans un endroit propre et tempéré ; -stockage à labri de la lumière et source de chaleur ; -température maximale conseillée 180 °C.	F : 27 /02/2019 E : 27 /02/2021

Figure 8 : Huile de marque « Oléor » conditionnée.

Notre démarche consiste à suivre quelques paramètres physico-chimiques de cette huile au cours de son stockage. Cette étude a été réalisée au niveau du laboratoire commun I et II du département des Sciences Biologiques de la faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques de l'UMMT-O. Les différentes analyses physico-chimiques effectuées sont :

-l'acidité ;
-l'indice de peroxyde ;
-l'indice d'iode
-l'indice de saponification ;
- la densité ;
- la teneur en eau et en matières volatiles ;
- la viscosité ;
- la teneur en composé polaire.

II. Conduite expérimentale

II.1. Echantillonnage

L'huile « Oléor » utilisé dans la présente étude a été achetée le 28 / 03/2019, dans un magasin d'alimentation générale. Cette huile est conditionnée dans un emballage en matière plastique (PET). Aussitôt achetée, l'huile est enveloppée dans un sachet en matière en plastique puis acheminée au laboratoire de l'université pour la conserver à l'obscurité et à température ambiante. Avant de procéder à la confection des lots d'échantillons expérimentaux selon les conditions de stockage retenues dans cette étude, une analyse physico-chimique a été réalisée au préalable sur cette huile achetée afin de déterminer sa qualité initiale.

Ensuite, cette huile « achetée » a été répartie dans des bouteilles en plastiques en PET, de petits volumes (30 cl) lesquelles ont été stockées pendant 30 jours et 60 jours dans des conditions retenues dans cette étude.

Les différentes conditions de stockage de ces échantillons d'huiles « Oléor » se présentent comme suit : au réfrigérateur (température de +4°C), à température ambiante (environ 20°C) à proximité d'une fenêtre, à température ambiante de laboratoire (environ 20°C) à l'obscurité et le dernier échantillon a été stocké sous le soleil à la température ambiante ne dépassant pas les 26°C (soleil doux des mois d'avril et mai).

Le nombre d'échantillons par condition de stockage est de deux ; le premier flacon de chaque test a été analysé après un stockage de 30 jours, la deuxième série d'échantillons a été

analysée après un temps de stockage de 60 jours. La figure 8 récapitule le protocole expérimental de cette étude.

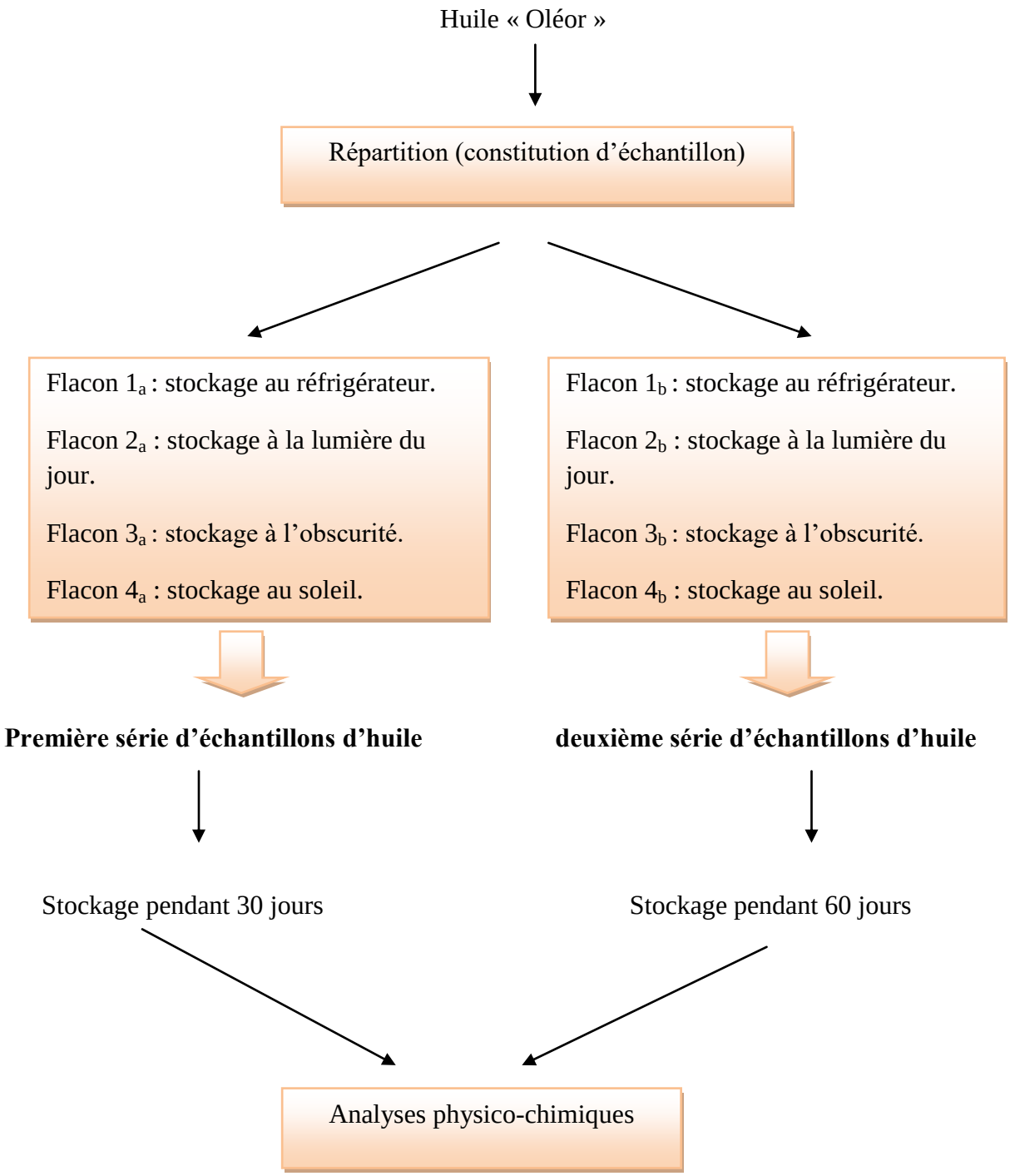


Figure 9 : Diagramme expérimental.

III. Méthodes d'analyses

Afin de mettre en évidence le début d'altération des huiles étudiées au cours du stockage, des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur cette huile à l'état frais, après 30 jours de stockage et 60 jours de stockage. Parmi les critères testés, on cite :

III.1. Analyses chimiques

III.1.1. Acidité *(AFNOR-NF T60-240, 1988)*

L'acidité libre exprimée en pourcentage d'acide oléique permet à la fois la classification des huiles, et le renseignement sur leur état d'oxydation (GHARBY *et al.*, 2015).

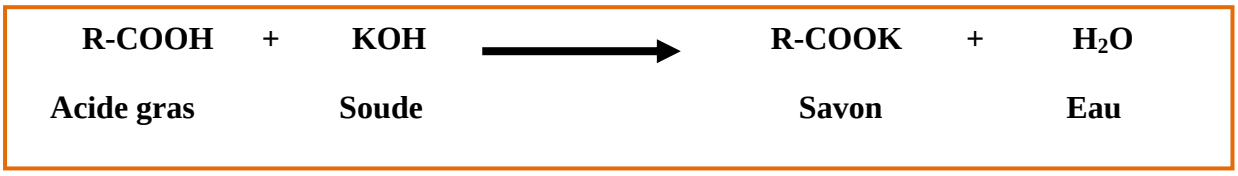
L'indice d'acidité est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de CG et exprimé en % d'acide oléique.

La mesure de la quantité des AGL d'un CG est l'un des meilleurs moyens de déterminer son altération par hydrolyse, lorsque les corps gras deviennent rances, les triglycérides sont convertis en acides gras et en glycérol, ce qi provoque une augmentation de l'indice d'acide.

- **Principe**

Mise en solution d'une prise d'essai dans l'éthanol (jusqu'à la dissolution de corps gras), puis titrage des acides gras libres présents à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (Annexe 2).

Elle conduit à la réaction suivante :



- **Expression des résultats**

L'acidité libre, exprimée en pourcentage d'acide oléique, est égale à :

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{N.C.M}{10.m}$$

Avec :

V : Volume en ml de la solution de KOH utilisé pour le titrage;

C : concentration exacte en moles /L de la solution KOH ;

M : Masse molaire, en gramme par mole, de l'acide oléique = 282 g/mol ;

m : la masse en gramme (g) de la prise d'essai.

III.1.2. Indice de peroxyde *(AFNOR-NFT60-220 et ISO 3960, 1996)*

L'indice de peroxyde d'un corps gras est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif de peroxyde contenu dans un kilogramme de produit et oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode.

L'indice de peroxyde renseigne sur le degré de l'oxydation de l'huile, il est exprimé en meq d'O_2/Kg d'huile.

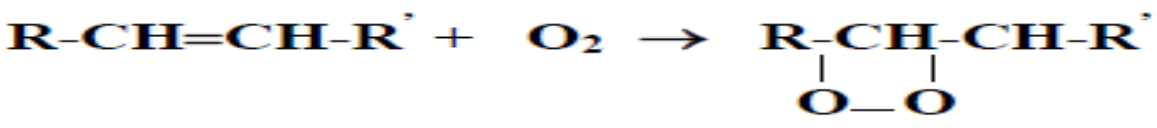
En présence de certains facteurs (lumière, eau, chaleur, trace de métaux …), les huiles peuvent s'oxyder. Cette oxydation conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydroperoxydes) par fixation d'une mole d'oxygène sur le carbone situé en position α par rapport à une liaison éthylénique des acides gras insaturés constitutifs des glycérides (GHARBY.S *et al.*, 2015)

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la qualité de peroxydes présents dans une matière grasse. Les peroxydes sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides.

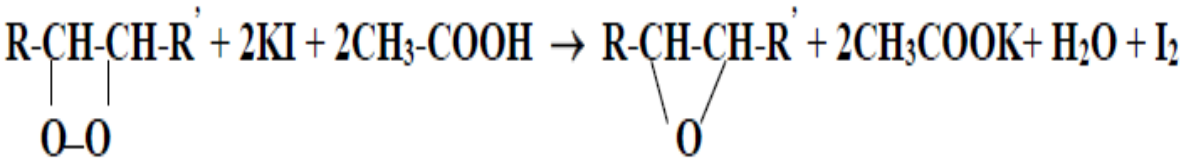
- **Principe**

En présence d'oxygène, les acides gras libres insaturés de l'huile s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours d'un long stockage. L'huile est traitée en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme, par une solution d'iodure de potassium (KI). L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) à (0.01 N) en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré (Annexe 3), selon la réaction suivante :

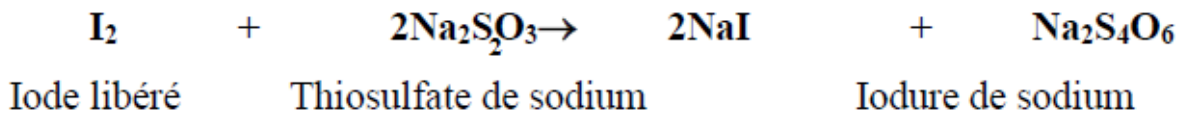
- Réaction de formation de peroxyde :



- Réaction d'iodure de potassium en milieu acide :



- Réaction entre l'iode libéré et le thiosulfate de sodium :



L'indice de peroxyde est donné par la formule suivante :

$$Ip\ (meqO_2/\mathrm{Kg}) = \frac{\mathrm{N}(V_1 - V_0)}{\mathrm{P}} \times 1000$$

Soit :

IP : indice de peroxyde exprimé en milliéquivalent gramme par kilogramme ;

V_1 : volume de $Na_2S_2O_3$ utilisé pour la prise d'essai en ml ;

V_0 : volume de $Na_2S_2O_3$ utilisé pour l'essai blanc en ml ;

N : normalité de $Na_2S_2O_3$ (0.01N) ;

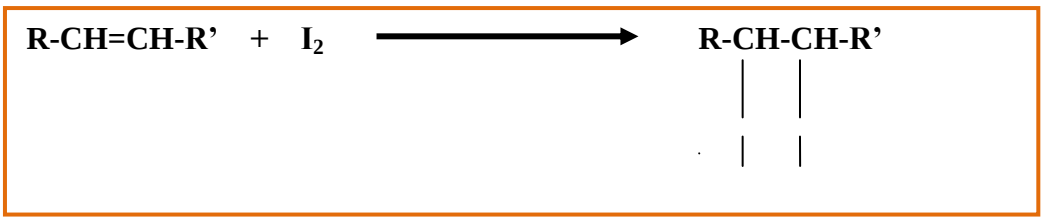
P : poids de la prise d'essai en gramme.

III.1.3. Indice d'iode *(AFNOR-NFT60-203, 1990 et ISO 3960, 2007)*

L'indice d'iode (I_i) est la quantité de l'iode en gramme fixée par 100g de corps gras, il permet de déterminer le degré d'insaturation d'un corps gras (LAPIERRE et ST-GELAIS, 2013). Au laboratoire, le nombre d'insaturation peut être mesuré à l'aide de différent test comme le test à l'indice d'iode. Les matières grasses animales très saturées, ont des indices d'iode de l'ordre de 45, dans les huiles végétales, cette valeur atteint 150.

- **Principe**

  Le principe consiste à ajouter à une prise d'essai une solution de monochlorure d'iode dans un mélange d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Cette addition est utilisée pour déterminer qualitativement l'insaturation des CG, il consiste à une fixation des halogènes sur les liaisons éthyléniques des AGI (Annexe 4), selon la réaction suivante :



- **Expression des résultats**

  L'indice d'iode est exprimé par la formule suivante :

$$\mathbf{Ii(g\ d'iode/100g\ d'huile) = \frac{N(V_0 - V)}{P} \times 12,69}$$

Soit :

I_i : indice d'iode ;

V_0 : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai blanc en ml ;

V : volume de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode en ml ;

N : normalité de thiosulfate de sodium (0.1 N) ;

P : poids en gramme de la prise d'essai ;

12.69 : masse d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate de sodium pour 100 g de corps gras.

III.1.4. Indice de saponification *(AFNOR NF T60-206, 1975)*

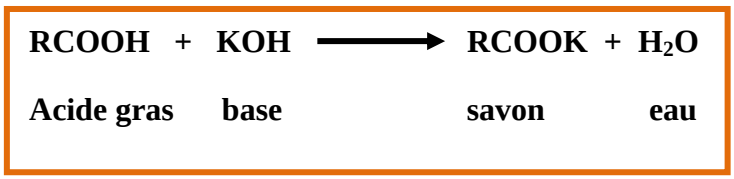
L'indice de saponification (I_S) d'un corps gras est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras ; autrement dit c'est le nombre de milligramme de KOH nécessaire pour transformer en savon tous les AGL, liés à la molécule de glycérol sous forme de TAG par gramme de l'huile.

Cet indice présent le grand intérêt de permettre l'utilisation d'une huile sans en connaitre précisément la composition, c'est le cas en savonnerie.

Contrairement à l'indice d'acide, l'indice de saponification est déterminé à chaud. Si le corps gras analysé est un triglycéride pur, l'indice de saponification permet de connaitre sa masse molaire (donc sa composition moléculaire et éventuellement sa structure).

- **Principe**

  Le principe consiste à saponifier une prise d'essai par KOH alcoolique sous réfrigérant à flux pendant une heure. L'excès de KOH est ensuite titré avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCL (0.5N) en présence de la phénophtaléine (indicateur coloré), comme l'indique les réactions suivantes : (annexe 5).



- **Expression des résultats**

  L'indice de saponification est exprimé par la relation suivante :

$$Is(mg\ KOH/g\ d'huile) = \frac{(V_0 - V).N.Eg}{P}$$

Soit :

I_S : indice de saponification exprimée en mg /g ;

N : normalité de HCl (0,5N) ;

E g KOH : équivalent gramme de KOH (56.1 g/mol) ;

V_0 : volume en ml de HCl utilisé pour l'essai à blanc ;

V : volume en ml de HCl utilisé pour utilisé pour le titrage de la prise d'essai ;

P : poids en gramme de la prise d'essai.

Figure 10 : l'extraction à flux (photo originale).

III.2. Méthodes d'analyses physiques

III.2.1. Détermination de la densité relative à 20°C *(AFNOR NFT606-21, 1984)*

La densité relative à 20 °C (D_{20}) d'une huile ou d'une graisse est quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de corps gras à une température (°C) par la masse de même volume d'eau distillé à 20°C.

- **Principe**

A l'aide d'une balance analytique, la densité est déterminée en pesant dans une éprouvette de 5 ml le même volume d'eau et d'huile prise à la même température 20 °C. (Annexe 6)

- **Expression des résultats**

La densité relative est donnée par la formule ci-dessous (WOLFF, 1968) :

$$D = \frac{m_1 - m}{m_0 - m}$$

Soit :

m : poids de l'éprouvette vide ;

m_1 : poids de l'éprouvette pleine d'huile ;

m_0 : poids de l'éprouvette pleine d'eau.

Figure 11 : Balance de précision (photo originale)

III.2.2. Teneur en eau et matières volatiles *(AFNOR NF T606-201, 1984 et ISO 662)*

La teneur en eau et matière volatile d'un CG est définie comme étant la perte de masse subie par ce produit après son chauffage à 103±2°C pendant un temps suffisamment court pour éviter l'oxydation, mais suffisamment long pour permettre l'élimination totale de l'eau.

Il consiste à provoquer le départ d'eau par chauffage d'une quantité connue d'huile jusqu'à élimination complète de l'eau. Elle renseigne sur la pureté de l'huile.

- **Principe**

  Dessiccation du produit tel quel, à une température de 103±2 dans une étuve à la pression atmosphérique pendant 1heure de temps jusqu'à l'obtention d'un poids constant (Annexe 7).

- **Expression des résultats**

La teneur en eau et en matières volatiles, en pourcentage en masse de l'échantillon est donnée par la formule suivante :

$$T_{EMV}\ \% = (m_1 - m_2) \times 100 / (m_1 - m_0)$$

Soit :

$\mathbf{T_{EMV}}$: taux en pourcentage ;

m_0 : masse, en gramme, de la capsule vide et séchée ;

m_1 : masse, en gramme, de la capsule avec la prise d'essai, avant chauffage ;

m_2 : masse, en gramme, de la capsule avec la prise d'essai, après chauffage.

Figure 12 : Etuve (photo originale).

III.2.3. Mesure de la viscosité

La viscosité est définie comme étant le coefficient de frottement intramoléculaire. C'est la mesure du temps que nécessite une balle en métal pour s'écouler dans un capillaire d'un viscosimètre rempli d'huile (Annexe 8). La viscosité est exprimée par la formule suivante :

$$\mu\ (C\ .p_0) = K\ (p_f\ -p)\ t$$

µ : la viscosité en centpoise ;

p_f **:** la densité de la balle de métal qui est égale à 8.02 g/ml ;

p **:** densité de l'huile ;

t : le temps de descente en minute ;

K : constante du viscosimètre qui égale à 35.

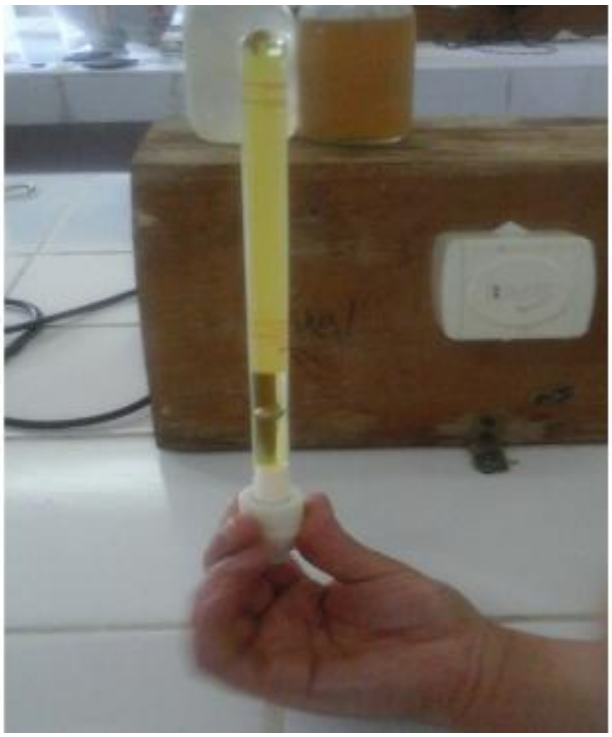


Figure 13 : Viscosimètre (photo originale).

III.2.4. Mesure du taux des composés polaires

Le pourcentage de taux de composés polaires (TPC) est définit comme étant le pourcentage en poids de composés d'altération néoformés au cours du chauffage des huiles de friture (GUILLEN et URIARTE, 2011).

Dans notre étude, la mesure des composés polaires de l'huile à l'état frais et les huiles stockés a été réalisée à l'aide d'un appareil dénommé, le « testo 270 » (figure 13).

Cet appareil permet une mesure précise des composés polaires présents dans l'huile et la valeur donnée révèle une approche des polymères responsables de la dégradation des huiles (Annexe 9).

Figure 14 : Appareil *testo 270* (photo originale).

VI. Analyse statistique

Les résultats obtenus par les analyses physico-chimiques des huiles échantillonnées (densité, viscosité, l'humidité, acidité, indice d'iode, indice de peroxyde, indice de saponification, taux des composés polaires) ont fait l'objet d'une analyse statistique par le logiciel STATBOX. C'est une analyse de la variance à deux facteurs de variabilité étudiés (le type de stockage à savoir : T° de réfrigération, la lumière, l'obscurité, le soleil et la durée de stockage : 30 jours et 60 jours).

L'intégration des résultats de nos analyses est réalisée selon les seuils de probabilités suivants :

- Probabilité ≥ 0.05 ⟶ différence non significative (NS)
- Probabilité ≤ 0.01 ⟶ * différence significative (S)
- Probabilité ≤ 0.05 ⟶ ** différence hautement significative (HS)
- Probabilité ≤ 0.001 ⟶ *** différence très hautement significative (THS)

Résultats et discussions

Cette étude consiste à déterminer l'effet des conditions de stockage sur la qualité de l'huile de soja raffinée, de marque « Oléor », commercialisée par complexe AFIA INTERNATIONAL ALGERIA.

A cet effet, certains échantillons de cette huile ont été stockés à la température de réfrigération, d'autres à une température ambiante (mois d'avril et mai) à l'obscurité ou à la lumière du jour ou sous le soleil (figure 19). La durée de stockage a été fixée à 30 jours et 60 jours.

I. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja « fraiche »

L'huile de soja, de marque « Oléor » utilisée dans notre étude a été achetée dans un magasin d'alimentation générale. Elle a immédiatement été stockée selon les conditions retenues dans cette étude. Les résultats d'analyse physico-chimique de cette huile sont portés dans le tableau VI.

Tableau VI : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile « Oléor » avant stockage.

Indices physico-chimiques	**Teneur**	**Norme du *Codex* STAN 23-1998**
L'acidité (%)	0,176	0.3 %
Indice de peroxyde	1,8	Max 10 meq d'O_2 peroxydique / Kg
Indice d'iode	110.012	110 – 141 g I_2 / 100 g d'huile
Indice de saponification	193,335	188 - 194 mg de KOH /g d'huile
Densité (20 °C)	0,918	0.918 - 0.923
Humidité (%)	0,0048	Néant
Viscosité	43,866	55-61 centpoise
Composé polaire totaux	5,75	/

En se référant aux normes établies et portées dans le Codex alimentarius *(Codex Stan 23-1981)*, l'huile analysée dans notre étude expérimentale est de bonne qualité.

II. Evolution du degré d'altération de l'huile pendant le stockage

Dans notre étude, cette évolution a été réalisée en déterminant un certain nombre de paramètres physico-chimiques. Les analyses ont été effectuées après 30 jours et 60 jours de stockage.

II.1. Evolution des paramètres chimiques

II.1.1. Evolution de l'acidité

L'acidité d'une huile est un moyen de mesurer son degré d'altération hydrolytique ; elle permet de mettre en évidence le déroulement de la réaction d'hydrolyse des triglycérides.

Il s'agit de mesurer la quantité d'AGL contenus dans cette huile. Elle est souvent exprimée en quantité d'acide oléique. Elle nous renseigne principalement sur l'altération des TG suite à une hydrolyse chimique ou enzymatique lorsque cette huile est mise dans des conditions propices (ADRIAN *et al.,* 1998).

Selon BONNEFIS (2005), les AGL ont tendance à s'oxyder beaucoup plus rapidement surtout lorsqu'ils sont insaturés. C'est pourquoi, l'acidification est accompagnée de l'oxydation.

L'acidité de l'huile fraîche (avant stockage) analysée dans notre étude a été estimée à 0.176% ; cette valeur est proche de celle obtenue par *BRAHIMI (2017)*, qui est de 0,120%. Mais, elle est inférieure à celle enregistrée par KHELIFA et AMARI (2017), qui est de 0,396%. Par contre, elle est supérieure à celle enregistrée par TRACHE et KECELI (2014), qui est de 0,073%.

Il a été admis que l'acidité est un critère de qualité pour une huile. Sa valeur nutritionnelle dépend du stade de maturité des fruits et des conditions de leurs stockages ainsi que des conditions de stockage de l'huile (durée de conservation, lumière, soleil, obscurité, température de réfrigération).

D'après les résultats obtenus, l'acidité de l'huile fraîche utilisée est conforme à la norme algérienne (NA-1169-1990), qui exige une valeur de l'acidité inférieure à 0.20%.

Durant le stockage, l'acidité de cette huile augmente. Les valeurs obtenues sur tous les échantillons entreposés selon les conditions fixées sont portées dans le tableau VII.

Tableau VII : Variation de l'acidité (A%) des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	0.176	0,246 ± 0,000	0,845 ± 0.05
Lumière du jour	0.176	0,317± 0.099	0,917 ± 0.05
Obscurité	0.176	0,246 ± 0.098	0,775 ± 0.05
Soleil	0,176	0,670 ± 0.1	1,05 ± 0.049
Norme du Codex	0.3 %		

Ces valeurs sont une moyenne de 2 répétitions.

L'acidité de l'huile fraîche (avant stockage) analysée dans notre étude a été estimée à 0.176% supérieur à celle trouvés par HAFFAF et LARDJENE ayant utilisé l'huile « Fleurial » (100% tournesol) qui est de 0,0830% ; ainsi inférieur à celle trouvé par BRAHIMI (2017) qui à utilisé la même marque d'huile « Oléor » qui est de 0,120%. Par contre, elle est inférieure à celle enregistré par KHELIFA et AMARI (2017) ayant utilisé la même marque d'huile « Oléor » qui est de 0,396%.

Durant le stockage, l'acidité de tous les échantillons d'huile de soja ont augmentés de façon significative (tableau VII). L'huile exposée au soleil a enregistré une plus grande valeur, suivie de l'huile exposée à la lumière du jour ; les pourcentages d'augmentation sont respectivement 496,59 et 421,022%. En revanche, l'huile maintenue à l'obscurité et au réfrigérateur ont enregistré des augmentations de 340,34% et 380,113% respectivement. Ces valeurs sont supérieur de celles trouvés par HAFFAF et LARDJENE (2018) ayant utilisé l'huile « Fleurial » (100% tournesol) après 88 jours de stockage ; l'huile exposée au soleil a enregistré une plus grande valeur, suivie de l'huile exposée à la lumière du jour ; les pourcentages d'augmentation sont respectivement de 56,62% et 26,50%. En revanche, l'huile maintenue à l'obscurité et au réfrigérateur ont enregistré des augmentations de 8,43% et 4,81% respectivement. D'après ces résultats en déduit que l'huile « Fleurial » (100% tournesol) résiste mieux que l'huile « Oléor » (100% soja)

Durant le processus d'hydrolyse, la molécule de TG réagit avec une molécule d'eau pour donner un AGL et un diacylglycérol (GUPTA, 2005). Les AGL sont formés pendant l'hydrolyse suite à la scission de la molécule de TAG (PERKINIS, 1996)

L'analyse de l'évolution de ce paramètre en fonction de la durée de stockage (figure 14) a fait apparaitre une augmentation assez remarquable pour les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour, ce qui pourrait être dû au déroulement du processus hydrolytique, catalysé par la lumière en présence des traces d'eau.

En dépit de ces augmentations, tous les échantillons d'huiles sont conformes à la norme du *Codex alimentarius (STAN 23-1981)*. Donc quelque soit les conditions de stockage l'acidité de l'huile « Oléor » reste conforme à la norme *Codex alimentarius (STAN 23-1981),* mais il est préférable de maitriser les conditions de stockage car cette huile est utilisée par les ménages dans la friture ce qui accélère son altération et donne des frites de mauvaise qualité.

Selon KALAPATHY et PROCTOR, 2000, le taux d'AGL augmente d'une manière très hautement significative pendant la friture. Ainsi la valeur enregistrée par KHELIFA et AMARI (2017) ayant utilisé la même marque d'huile « Oléor » après 8h de friture est estimée à 114%.

L'augmentation de l'acidité d'un corps gras serait due à l'hydrolyse des TG ; l'accumulation des AGL est responsable de l'acidification de ce corps gras ; cette réaction est catalysée par divers facteurs, on en cite les traces d'eau, la chaleur et les rayons solaires (GUILLAUMIN, 1969). L'accumulation des AGL est due au déroulement de la réaction d'hydrolyse des glycérides (mono et diglycérides) (TANOUTI *et al.,* 2011) ; dans le processus d'hydrolyse, la molécule de triacylglycérol réagit avec une molécule d'eau pour donner un AGL et un diacylglycérol. L'évolution de ce paramètre chimique est illustrée par la figure 15.

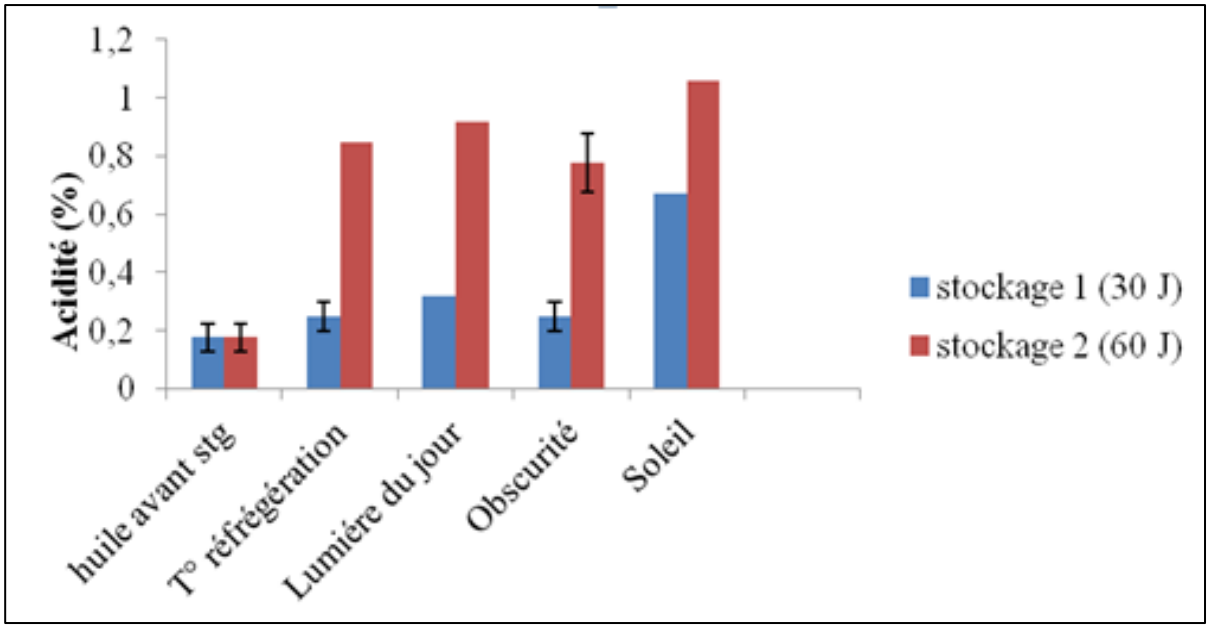


Figure 15 : Evolution de l'acidité des huiles en fonction de la durée de stockage.

Nos résultats ont été soumis à une analyse de la variance à deux facteurs, à savoir le type et la durée de stockage. Il ressort de ce traitement que le facteur «durée de stockage » a un effet très hautement significatif (p = 0) sur l'acidité de l'huile étudiée, quant au facteur «type de stockage », le résultat montre un effet hautement significatif (p = 0.01244) sur ce critère (acidité). Par contre, l'interaction entre ces deux facteurs a révélé un effet non significatif (p=0,59253) sur l'acidité de l'huile analysée (tableau VIII).

Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de signification de 5% regroupant test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% a regroupé les échantillons dans deux groupes homogènes (A et B) (Annexe 10).

Tableau VIII: Analyse de la variance de l'acidité.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	1,594	15	0,106				
VAR.FACTEUR 1	0,106	3	0,035	7,104	0,01244		
VAR.FACTEUR 2	1,438	1	1,438	290,034	0		
VAR.INTER F1*2	0,01	3	0,003	0,677	0,59253		
VAR.RESIDUELLE 1	0,04	8	0,005			0,07	11,75%

NB : Facteur1 : type de stockage ; facteur 2 : durée de stockage.

L'augmentation de l'acidité serait due l'hydrolyse des TG générant ainsi des AGL qui acidifient l'huile en s'accumulant ; cette réaction est catalysée par certains facteurs, tels que les traces d'eau, la chaleur, les rayons solaires, etc. (GUILLAUMIN, 1969). Ainsi, la vitesse

d'acidification de l'huile exposée au soleil et la lumière est supérieure à celle de l'huile conservée à l'obscurité.

L'acidification est le résultat d'une hydrolyse partielle ou totale des triglycérides qui donnent des acides gras libres ; elle entraine la diminution du pH de l'huile. En effet, l'hydrolyse s'accompagne généralement d'une oxydation car les acides gras s'oxydent facilement lorsqu'ils sont à l'état libre.

II.1.2. Evolution de l'indice de peroxyde

La peroxydation des lipides est un phénomène général qui se produit dès le contact avec l'oxygène. Dans le cas d'une photo-oxydation, l'altération des huiles se fait par la présence d'un photo sensibilisateur ; l'énergie irradiante convertit l'oxygène triplet en oxygène à l'état singulet (CILLARD.J et CILLARD.P, 2006).

L'indice de peroxyde sert à évaluer l'état de conservation d'une huile au cours de son stockage ; il sert à évaluer la quantité de peroxydes présents dans l'huile (JUDDE, 2004).

La valeur de l'indice de peroxyde de l'huile de marque «Oléor» fraîche (avant stockage) utilisée dans notre étude est de 1,8 meq O_2/kg. Cette valeur est proche de celle enregistrée par KHELIFA et AMARI (2017) avec la même marque de l'huile, avec une valeur de 2,5 meq O_2/kg. Elle est inférieure à celle obtenue par BRAHIMI (2017) sur la même marque d'huile «Oléor» pour laquelle la valeur enregistrée est de 3 meq O_2/Kg ; elle est aussi inférieure de celle obtenue par TRACHE et KECILI (2014) pour laquelle la valeur enregistrée est de 1,97 meq d'O_2/Kg d'huile. Toutes ces valeurs sont nettement inférieures à la norme *ISO 3960*, soit une valeur maximale de 10 meq/Kg d'huile.

Les écarts enregistrés, mêmes non significatifs, sont liés aux conditions de récoltes, de raffinage et de stockage. L'oxydation des huiles commence après que les graines soient cueillies, et continue pendant le stockage des fruits et leur traitement. Les premiers produits formés sont des composés peroxydés instables ; la structure des hydroperoxydes formés dépend de la nature des acides gras oxydés : acides mono, di, ou polyinsaturés (CILLARD.J et CILLARD.P, 2006).

Durant le stockage, il s'est produit une peroxydation des différents échantillons d'huile ; les valeurs obtenues sont portées dans le tableau IX.

Tableau IX : Variation de l'indice de peroxyde des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	1,8	2,83 ± 0,155	3,515 ± 0,445
Lumière du jour	1,8	4,565 ± 0, 077	10,68 ± 0,254
Obscurité	1,8	3,6 ± 0,141	5,565 ± 0,091
Soleil	1,8	5,56 ± 0,014	11,7 ± 0,282
Norme du Codex	≤ 10 meq d'O_2 actif /kg d'huile.		

Ces valeurs sont une moyenne de 2 répétitions.

Il ressort clairement de ce tableau, une forte peroxydation de l'huile exposée au soleil après 60 jours de stockage par rapport aux autres échantillons ; une plus grande valeur a été obtenue, soit 11,7 meq O_2/kg qui est supérieure à la valeur obtenue par HAFFAF et LARDJENE (2018) ayant utilisé l'huile « Fleurial» qui est de 8,3 meq O_2/kg après 88 jours de stockage.

La deuxième grande valeur a été enregistrée par l'huile exposée à la lumière du jour après 60 jours de stockage, avec une valeur de 10,68 meq O_2/ kg d'huile, ces valeurs sont supérieur à la norme. Cette valeur est aussi supérieure à celle obtenue par HAFFAF et LARDJENE (2018) ayant utilisé l'huile « Fleurial» qui est de 7 meq O_2/kg après 88 jours de stockage.

En revanche, les huiles maintenues au réfrigérateur et à l'obscurité après 60 jours de stockage ont enregistré les valeurs les plus faibles, qui sont respectivement de 3,515 meq O_2 / kg et 5,565 meq O_2 / kg. Ces valeurs sont supérieures à celle obtenue par HAFFAF et LARDJENE (2018) ayant utilisé l'huile «Fleurial» qui est respectivement de 4 meq O_2/kg et 3,6 meq O_2/kg.

En effet, toutes les conditions de stockage ont induit une peroxydation de l'huile. Mais, l'exposition de l'huile au soleil et à la lumière du jour ont induit une forte accumulation des peroxydes.

En revanche, les échantillons de cette huile stockés à l'obscurité et au réfrigérateur sont moins peroxydés.

Selon CONSTANTIN (2000) et JUDDE (2004), cette augmentation serait due à l'apparition de composés peroxydés (LOO°) à partir des radicaux libres instables (L°) des AGI. De plus, la formation de ces peroxydes pourrait être influencée par l'action de la chaleur et la destruction des tocophérols présents dans l'huile ; ces composés de la partie insaponifiable de l'huile jouent un rôle antioxydant (CONSTANTIN, 2000 ; O'BRIEN, 2009).

Les peroxydes se forment et s'accumulent avec l'augmentation de la durée de stockage (figure 16). Les pourcentages d'augmentation les plus élevés ont été obtenus avec les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour après 60 jours de stockage ; les taux enregistré ont été respectivement de 550% et 493,333 %. Cependant, les échantillons d'huile stockés à l'obscurité et au réfrigérateur après 60 jours de stockage ont enregistré les pourcentages les plus bas, 209,167% et 95,277% respectivement. Ainsi, la photo-oxydation génère plus de peroxydes que l'auto-oxydation.

L'utilisation de cette même marque d'huile dans des essais de friture a révélé une cinétique différente de celle constatée dans notre étude. En effet, durant les premiers cycles de fritures, la valeur de cet indice a augmenté, tandis que durant les derniers cycles, les valeurs de cet indice ont diminué du fait de la sensibilité des hydroperoxydes aux températures élevées.

Dans le cas du stockage à l'obscurité, l'énergie permettant l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée, étape nécessaire à la formation des peroxydes est insuffisante du fait de l'absence de rayons lumineux susceptibles de chauffer l'huile, ce qui n'a pas induit une haute peroxydation des échantillons d'huile stockée,

Pour ce qui est des autres échantillons, le soleil et à la lumière du jour ont incité le processus d'oxydation, même si les photosensibilisateurs sont présents en faible quantité dans l'huile du fait du raffinage industriel.

Ainsi, en s'appuyant sur ces deux critères (l'acidité et l'indice de peroxyde), on suggère qu'un stockage à l'obscurité et à une température basse préservent l'huile contre les altérations excessives.

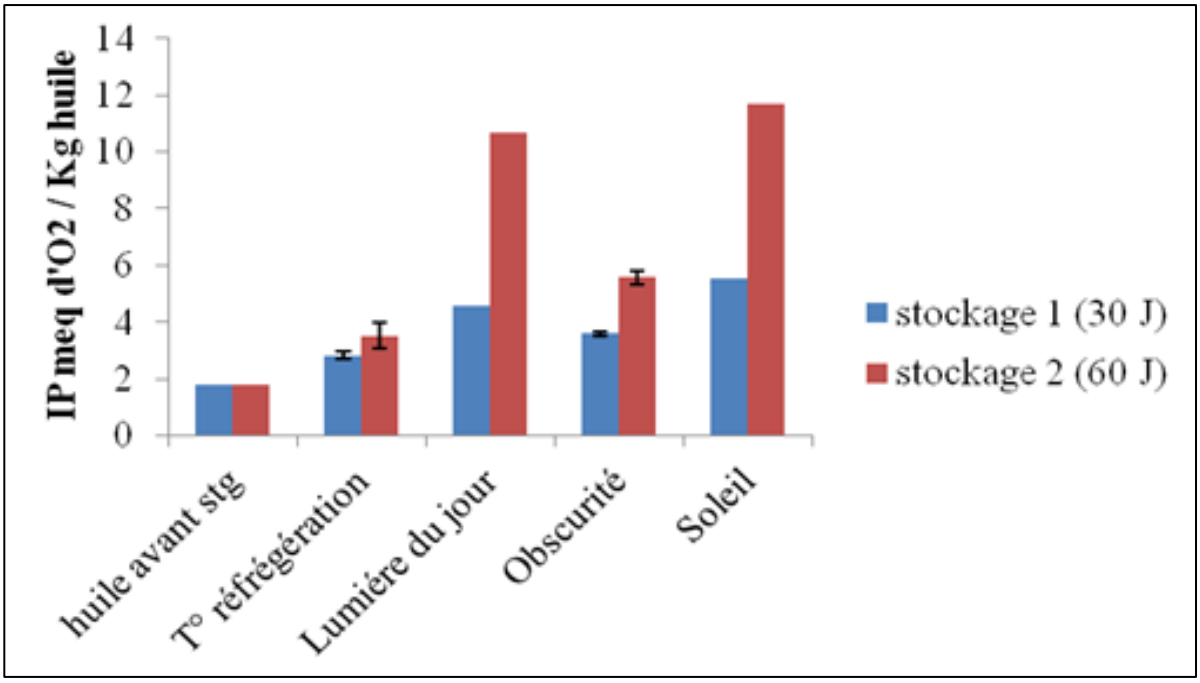


Figure 16 : Evolution de l'indice de peroxyde des huiles en fonction de la durée de stockage.

Nos résultats ont été soumis à une analyse de la variance à deux facteurs, à savoir le type et la durée de stockage. Il ressort de ce traitement que le facteur « type de stockage » a un effet très hautement significatif (p=0) sur l'indice de peroxyde (Tableau X). Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles stockées dans 4 groupes homogènes (A, B, C, D).

La durée de stockage agit d'une façon très hautement significative (p=0) sur l'indice de peroxyde des huiles. Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles stockées dans 2 groupes homogènes (A et B). L'interaction entre les deux facteurs étudiés montre un effet très hautement significatif (p=0) sur l'indice de peroxyde des huiles, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 6 groupes homogènes (A, B, C, D, E, F). (Annexe 11).

Tableau X : Analyse de la variance de l'indice de peroxyde.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	158,039	15	10,536				
VAR.FACTEUR 1	78,214	3	26,071	518,644	0		
VAR.FACTEUR 2	55,54	1	55,54	1104,869	0		
VAR.INTER F1*2	23,884	3	7,961	158,374	0		
VAR.RESIDUELLE 1	0,402	8	0,05			0,224	3,74%

II.1.3. Evolution de l'indice d'iode

Les liaisons éthyléniques sont susceptibles de fixer les halogènes (iode, brome, chlore). Dans notre étude, l'halogène utilisé est l'iode ; cette réaction d'addition peut être utilisée pour déterminer quantitativement l'insaturation globale des chaines hydrocarbonées.

L'indice d'iode nous renseigne sur le degré d'insaturation des acides gars contenus dans une huile donnée. Il est en rapport direct avec le degré d'oxydation d'une huile : plus une huile est insaturée, plus son indice d'iode est élevé.

L'huile de marque «Oléor» utilisée dans notre étude à indice d'iode de 110,012 g I_2/ 100g d'huile ; cette valeur est largement inferieure à la valeur enregistrée par BRAHIMI (2017) sur la même marque d'huile, soit 128,2 g I_2 / 100 g d'huile et aussi inferieur au résultat obtenu par KHELIFA et AMARI (2017) qui est de 120,555 g I_2 / 100 g d'huile.

Durant le stockage, il s'est produit une haute diminution du nombre d'insaturation dans les acides gras constitutifs de cette marque d'huile quelque soit le type de stockage (tableau XI). Les pourcentages de diminution pour les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour après 60 jours de stockage sont respectivement de 41,461 et 40,674 %. En revanche, les indices d'iode des huiles stockées au réfrigérateur et à l'obscurité après 60 jours de stockage ont enregistré une diminution moins importante, de 40,021% et 36,559% respectivement.

Ces résultats sont supérieurs aux valeurs obtenus par HAFFAF et LARDJENNE (2018) ayant utilisé l'huile « Fleurial » ont enregistré une diminution plus significative après 88 jours de stockage pour les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour, mais pour lesquels les pourcentages de diminution sont respectivement de 17,54% et 13,66%. En revanche, les indices d'iode des huiles stockées au réfrigérateur et à l'obscurité ont enregistré une diminution moins importante, de 8,03% et 1,45% respectivement.

Tableau XI : Variation de l'indice d'iode des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	110,012	100,885 ± 0,897	65,983±0,007
Lumière du jour	110,012	96,401 ± 1,855	65,265 ± 0,035
Obscurité	110,012	109,452± 6,728	69,792± 0,004
Soleil	110,012	95,7645 ± 0,955	64,399 ± 0,002
Norme du Codex	≤110 – 141 g I_2 / 100 g d'huile		

Ces valeurs sont une moyenne de 2 répétitions.

Les résultats portés dans le tableau XI montrent que le prolongement de la période de stockage abaisse les valeurs de l'indice d'iode des échantillons d'huile stockées.

La diminution des valeurs de l'indice d'iode est la preuve concrète du déroulement des réactions d'oxydations notamment dans les huiles entreposées dans différentes conditions fixées dans notre étude expérimentale. Les rayons lumineux ont particulièrement accentués la dégradation de l'huile, en témoignent les valeurs enregistrées par les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour. Les pourcentages de diminutions au bout de 60 jours sont de 41,461% pour l'huile exposée au soleil et de 40,674% pour l'huile stockée à la lumière du jour (figure 17).

L'abaissement de l'indice d'iode au cours du stockage à l'obscurité serait dû au phénomène d'auto-oxydation, sa diminution sous l'effet de la lumière est à l'origine d'une réaction de photo-oxydation. Ces différentes réactions ciblent les doubles liaisons des AG, diminuant ainsi le degré d'insaturation globale des huiles. Néanmoins, cette diminution est plus grande lors d'une photo-oxydation.

L'ensoleillement accentue la destruction des liaisons éthyléniques suite à des réactions photochimiques de l'oxygène moléculaire (en particulier avec les UV) conduisant à l'extinction de la molécule de dioxygène, générant ainsi l'oxygène singulet très instable et extrêment réactif (ADJELLE *et al*., 2003).

Ainsi, toutes ces valeurs obtenues restent non conforme à la norme du Codex alimentarius de 1981. Cette non-conformité peut être expliquée par la méthode d'analyse utilisée dans notre étude basée sur l'utilisation de l'alcool au lieu du réactif de wijs (figure 17).

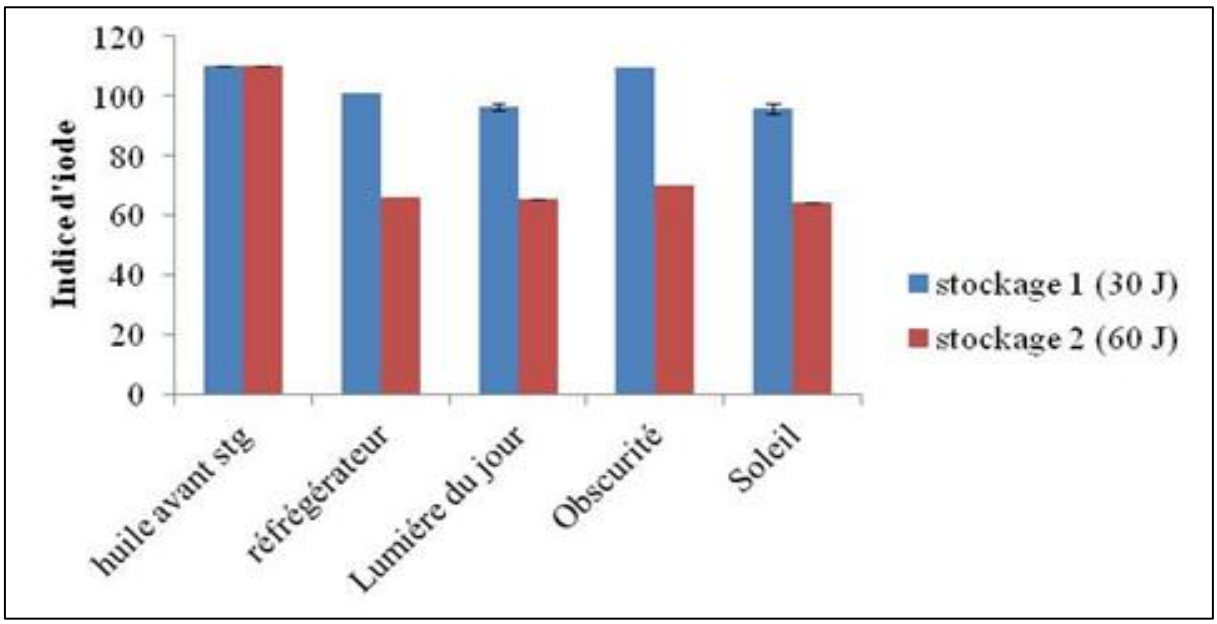


Figure 17 : Evolution de l'indice d'iode des huiles en fonction de la durée de stockage.

Nos résultats sont soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir la durée de stockage et le type de stockage. Il ressort de ce traitement que le facteur « type de stockage» a un effet significatif (p =0,01995). Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles stockées dans 2 groupes homogènes (A, B). La durée de stockage agit d'une façon très hautement significative (p=0) sur l'indice d'iode des huiles (tableau XII).

Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles stockées dans 2 groupes homogènes (A et B). L'interaction entre les deux facteurs étudiés montre un effet significatif (p=0,00761) sur l'indice d'iode des huiles, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 3 groupes homogènes (A, B, C) (Annexe 12)

Tableau XII : Analyse de la variance de l'indice d'iode.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	5019,94	15	334,663				
VAR.FACTEUR 1	112,402	3	37,467	5,944	0,01995		
VAR.FACTEUR 2	4696,663	1	4696,663	745,056	0		
VAR.INTER F1*2	160,445	3	53,482	8,484	0,00761		
VAR.RESIDUELLE 1	50,43	8	6,304			2,511	3,01%

II.1.4. Evolution de l'indice de saponification

L'indice de saponification est par définition la quantité en milligramme de potasse nécessaire pour saponifier un gramme de CG. Pour un poids donné de TAG, la quantité de potasse nécessaire pour la saponification augmente avec la diminution de la longueur des chaines d'AG. L'indice de saponification renseigne sur la longueur moyenne des chaines d'AG constitutifs de CG (MORDRET ,1992). Il est inversement proportionnel à la longueur des chaines des AG estérifiant le glycérol (ADRIAN *et al*., 1998).

D'après les résultats obtenus, la valeur de l'indice de saponification de l'huile fraiche (avant stockage) est conforme à la norme algérienne, qui stipule une valeur comprise entre 188 – 195 mg KOH / g d'huile. Cette valeur de 193,335 mg KOH / g est supérieure aux valeurs trouvées par AMARI et KHELIFA (2017) qui est de 189,338 mg KOH /g de la même marque d'huile (Oléor).

Durant le stockage, il ne s'est produit qu'une faible diminution de cet indice par rapport aux autres indices déterminés, et ce pour tous les types de stockage (tableau XIV).

Cette diminution est, toutefois, plus significative pour les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour, pour lesquels les pourcentages de diminution sont respectivement de 25,28% et 23,10%. En revanche, les huiles stockées à l'obscurité et au réfrigérateur, les pourcentages de diminution ont été plus faibles, mais significatifs de 19,48% et 17,30% respectivement. Par contre, HAFFAF et LARDJENE (2018) ayant utilisé l'huile « Fleurial» ayant enregistré après 88 jours de stockage pour les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour, des pourcentages de diminution qui sont de 2,3% et 1,53% respectivement. En revanche, les huiles stockées à l'obscurité et au réfrigérateur, les pourcentages de diminution ont été plus faibles, mais significatifs de 0,41% et 0,56% respectivement.

Tableau XIII : Variation de l'indice de saponification des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	193,335	192,68±0,0021	159, 887±0,0049
Lumière du jour	193,335	182,358±0,0014	148,662±0,0042
Obscurité	193,335	191,472±0,0013	155,673±0,0028
Soleil	193,335	162,72±0,0021	144,455±0,0021
Norme du Codex	188-195 mg KOH /g		

Ces valeurs sont une moyenne de 2 répétitions.

La diminution de l'indice de saponification serait due à la formation de polymères par pontage intermoléculaires des TG oxydés (PERRIN, 1992). Elle serait également due à la polymérisation des AG signalée par MILLER et WHITTE (1988) ; le déroulement de cette polymérisation pourrait expliquer, en partie, l'augmentation de la densité de l'huile de soja photo-oxydée.

L'utilisation de cette même marque d'huiles dans la préparation des frites n'a pas engendré une forte diminution de cet indice. Le pourcentage de diminution de cet indice enregistré par AMARI et KHELIFA (2017) est de 3,946 Ainsi, on suggère que la réaction de polymérisation ne se déroule que lorsque l'huile est soumise à traitement thermique excessif, supérieure à la température de friture, fixée à 180°C (figure 18).

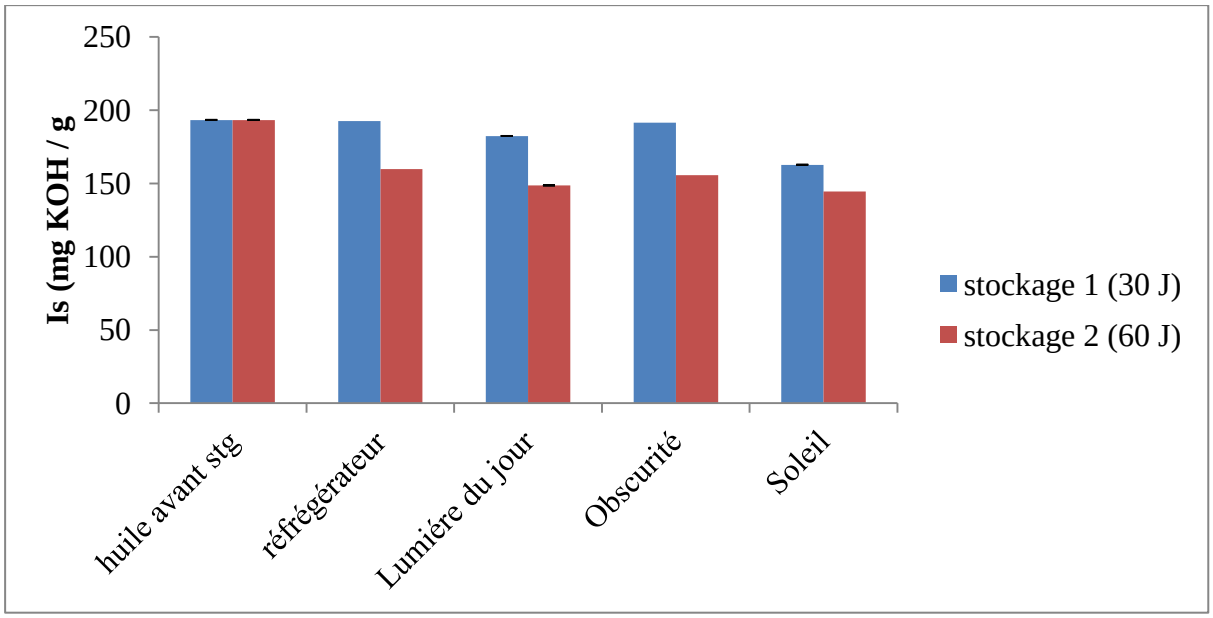


Figure 18 : Evolution de l'indice de saponification des huiles en fonction de la durée de stockage.

L'analyse statistique à deux facteurs (type et durée de stockage) a révélé un effet très hautement significative (p=0,00001) du type de stockage.

Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles stockées dans 3 groupes homogènes (A, B, C). La durée de stockage agit d'une façon très hautement significative (p=0) sur l'indice de saponification des huiles stockées (tableau XIV).

Cela est vérifié par le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5% regroupant les échantillons d'huiles stockées dans 2 groupes homogènes (A, B). L'interaction entre ces deux facteurs a montré un effet significatif (p=0,00222) sur l'indice de saponification des huiles stockées, regroupant les échantillons d'huiles analysés dans 5 groupes homogènes (A, B, C, D, E) (Annexe 13).

Tableau XIV : Analyse de la variance de l'indice de saponification.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	5329,778	15	355,319				
VAR.FACTEUR 1	1293,391	3	431,13	71,606	0,00001		
VAR.FACTEUR 2	3754,842	1	3754,842	623,637	0		
VAR.INTER F1*2	233,379	3	77,793	12,921	0,00222		
VAR.RESIDUELLE 1	48,167	8	6,021			2,454	1,47%

II.2. Evolution des paramètres physiques

II.2.1. Evaluation de la couleur

La couleur est le premier critère utilisé dans l'évaluation de la qualité d'un aliment. Durant le stockage, des altérations sont susceptibles de se produire, notamment lors de la non maîtrise des conditions de l'entreposage. Ainsi, le déroulement de ces réactions d'altération se traduit par le changement de la couleur de l'aliment.

En comparant la couleur des huiles stockées à celle de l'huile juste après sa réception, la différence est bien visible (figure 19). L'huile fraîche a une couleur jaune citron. Cette couleur a été préservée lors de la conservation de cette huile au réfrigérateur et à l'obscurité, ce qui explique sa bonne conservation ; les résultats d'analyses physico-chimiques ont confirmé la stabilisation de la qualité de cette huile stockée dans ces conditions.

Par contre, les échantillons d'huile «Oléor» exposés à la lumière du jour et au soleil ont changé de couleur ; ce changement est plus apparent après 60 jours de stockage. La photo-oxydation est l'une des réactions de la dévaluation de la qualité des huiles alimentaires, mêmes lorsque celles-ci sont raffinées.

Par ailleurs, l'effet du soleil semble en être plus destructeur, en témoigne la perte quasi-totale de la couleur de cette huile. Ces résultats ont, donc, confirmé l'effet délétère de la chaleur sur les huiles polyinsaturées ; l'ensoleillement induit un frottement de molécules, ce qui augmente considérablement la température de l'huile et par conséquent la vitesse des réactions d'altération.

Figure 19 : Variation de la couleur des échantillons d'huile de soja raffinée «Oléor» en fonction des conditions de stockage.

II.2.2. Evolution de la densité

Selon KARLESKIND (1992), la densité d'une huile renseigne sur le groupe systématique auquel cet aliment appartient. La densité d'une huile est influencée par sa composition intrinsèque, la longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que l'insaturation de ses AG constitutifs.

La densité de l'huile est fonction non seulement de l'insaturation, mais aussi de son état d'oxydation ou de polymérisation. Elle dépend de sa température et sa composition chimique. La densité des AG et des glycérides diminue au fur et à mesure que leur poids moléculaire diminue et que le degré d'insaturation augmente (WOLFF, 1968).

L'huile raffinée «Oléor» testée dans notre étude expérimentale a une densité de 0,918, conforme à la norme du Codex STAN 23-1981.

Les résultats de la variation de la densité de l'huile de soja raffinée «Oléor» utilisée dans cette étude en fonction du type de stockage (sous le soleil, à la lumière du jour, etc.) sont portés dans le tableau XV.

Tableau XV : Variation de la densité à 20°C des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	0,920	0,919 ± 0,001	0,918 ± 0,003
Lumière du jour	0,920	0.922 ± 0,001	0,923 ± 0,001
Obscurité	0,920	0,917 ± 0,001	0,916 ± 0,002
Soleil	0,920	0,921 ± 0,003	0,922 ± 0,002
Norme du Codex	0,918 – 0,923		

Ces valeurs sont une moyenne de 2 répétitions

Une lecture globale des résultats portés dans ce tableau montre une augmentation de la densité des huiles stockées à la lumière du jour et celle des huiles exposées au soleil, tandis que les densités des huiles stockées à l'obscurité et au réfrigérateur ont diminué.

Le pourcentage d'augmentation de la densité est de 0,22% et 0,32% respectivement pour les huiles exposées au soleil et à la lumière du jour ; les pourcentages de diminution sont de 0,43% et 0,21% pour l'huile conservée à l'obscurité et au réfrigérateur respectivement.

Ainsi, les réactions de détérioration ayant pour conséquence l'augmentation de la densité se déroulent lors du processus de la photo-oxydation que lors de l'auto-oxydation. La densité des échantillons d'huiles entreposés à l'obscurité a diminué fortement en la comparant à celle de l'huile réfrigérée.

Selon EL SHAMI *et al*., (1992), la diminution de la densité d'une huile serait due à la formation d'AGL de faible poids moléculaire. Cette réaction d'hydrolyse est catalysée par l'eau contenue dans l'huile. La diminution de la densité serait, selon ces auteurs, également due à la formation des composés primaires d'oxydation de courte chaîne.

Cependant, une augmentation de la densité d'une huile serait due à la formation de composés à hauts poids moléculaires suite au déroulement de la réaction de polymérisation.

PAMPEO (1989) a attribué cette augmentation, en présence d'oxygène, à la formation des ponts de types éther C-O-C et peroxydes C-O-O-C. Néanmoins, dans notre étude, l'air n'est pas disponible en grande quantité dans la mesure où les flacons ont été fermés avec des bouchons à vis. Ainsi, le degré de polymérisation des échantillons d'huiles n'était pas élevé, surtout que les températures de stockage ne sont pas élevées.

L'évolution de la densité des huiles en fonction de la durée de leur stockage a montré que le prolongement de la période de stockage a induit une diminution de la densité de celles conservées au froid et à l'obscurité (figure 20). Cette diminution est expliquée par la formation d'AGL de faible poids moléculaire suite à l'hydrolyse. Par contre, une augmentation de cet indice a été constaté pour les échantillons exposées au soleil et à la lumière du jour ; cette augmentation serait due au phénomène de la photo-oxydation qui à induit la formation des dimères de haut poids moléculaire suite à la polymérisation des TG.

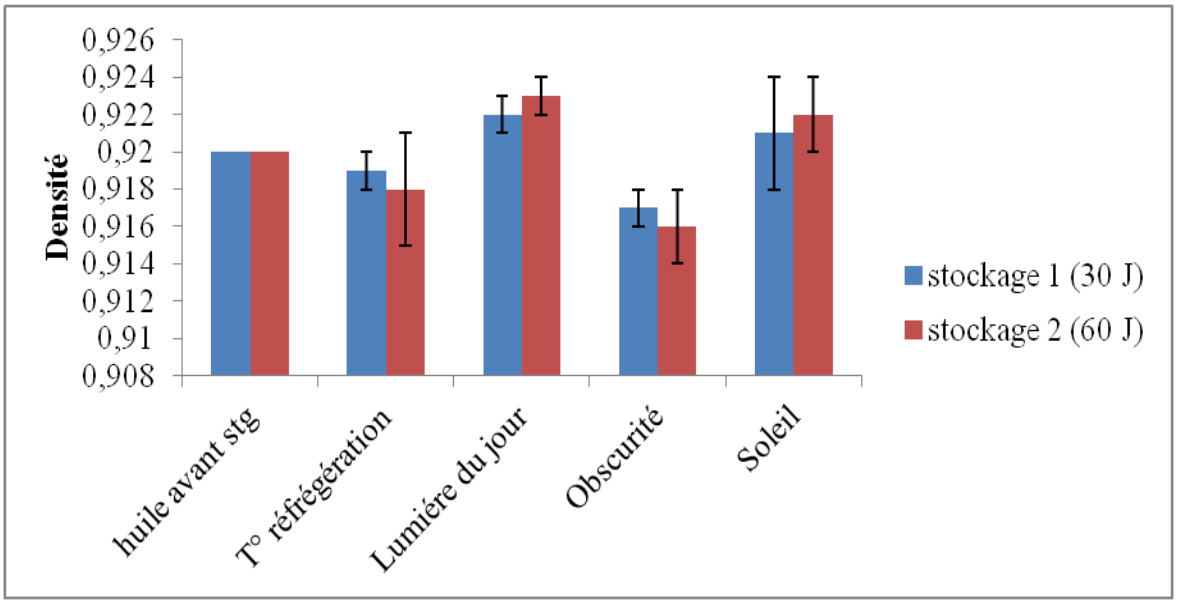


Figure 20 : Evolution de la densité des huiles en fonction de la durée de stockage.

L'analyse de la variance à deux facteurs (durée de stockage et type de stockage) révèle un effet très hautement significatif (p= 0,00032) pour le facteur « type de stockage » et un effet non significatif (p= 0,84752) pour le facteur « durée de stockage ». L'interaction entre les deux facteurs est statistiquement non significatif (p= 0.7695). Le test de NEWMAN KEULS au seuil de 5% a révélé que la densité est influencée uniquement par le type de stockage, en regroupant les échantillons dans deux groupes homogènes (A et B) (Annexe 14)

Tableau XVI : Analyse de la variance de la densité.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	0	23	0				
VAR.FACTEUR 1	0	3	0	0,035	0,84752		
VAR.FACTEUR 2	0	1	0	11,478	0,00032		
VAR.INTER F1*2	0	3	0	0,7695	0,7695		
VAR.RESIDUELLE 1	0	16	0			0,002	0,24%

II.2.3. Evolution de l'humidité

Selon les normes du Codex alimentarius de 1992, les huiles raffinées fraîches ne doivent pas contenir de l'eau, même sous forme de traces. Lors du traitement technologique, notamment à l'étape de désodorisation, l'humidité contenue dans l'huile brute est éliminée. Toutefois, la détection de l'eau, même à l'état de trace, dans l'huile raffinée pourrait être liée au mode de traitement thermique appliqué lors de cette étape industrielle.

L'huile de marque «Oléor» utilisée dans notre étude a une humidité de 0,0048% ; cette valeur est nettement inférieure à celle enregistrée par KHELIFA et AMARI (2017), qui est de 0,040% ; le prélèvement de notre échantillon d'huile le jour de sa réception par le vendeur pourrait expliquer, en partie, la faible humidification de « notre » huile. Dans le marché du gros, comme d'ailleurs chez les détaillants, ces huiles sont exposées à la lumière, voire au soleil.

Les résultats de l'effet du type de stockage (sous le soleil, à la lumière du jour, à l'obscurité et à la température de réfrigération) sur la teneur en eau des échantillons d'huile de soja raffinée fraîche et l'évolution de l'humidité de ces échantillons au cours du stockage sont ordonnés dans le tableau XVII.

Tableau XVII : Variation de l'humidité des échantillons d'huile «Oléor» en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	0,0048	0,015	0,019
Lumière du jour	0,0048	0,009	0,011
Obscurité	0,0048	0,012	0,016
Soleil	0,0048	0,011	0,013
Norme du Codex	0		

Ces valeurs sont d'une seule répétition

Il ressort des résultats portés dans ce tableau, une augmentation de la teneur en eau de toutes les huiles durant le stockage. L'humidification la plus élevée a été enregistrée par l'huile stockée au réfrigérateur, avec un pourcentage d'augmentation de 0,024%, suivie de près par l'huile stockée à la l'obscurité avec un pourcentage de 0,018%. Par contre, les échantillons d'huile exposée au soleil et à la lumière du jour ont marqué une humidification moins prononcée avec des pourcentages d'augmentation les plus faibles, 0,014 % et 0,01 % respectivement.

Les valeurs maximales enregistrées lors de l'entreposage de cette huile à la température ambiante sont très inférieures à celles enregistrées lors de l'utilisation de cette même marque d'huile en fritures. Ainsi, les températures extrêmes, comme dans le cas de la friture,

détériorent plus fortement l'huile que lors de son stockage. KHELIFA et AMARI (2017) ont enregistré un maximum de 0,035% après 8h de fritures.

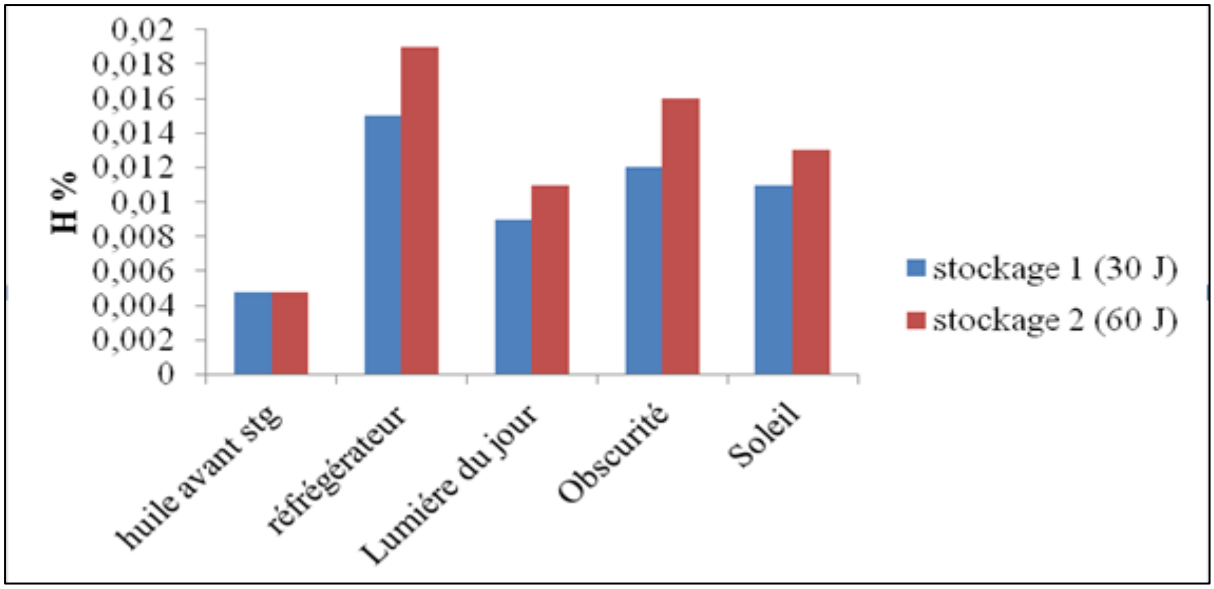


Figure 21 : Evolution de l'humidité des huiles en fonction de la durée de stockage.

II.2.4. Evolution de la viscosité

La viscosité est la résultante de l'action des forces de frottement entre les différentes couches d'un fluide qui glissent les unes sur les autres ; ces forces de cohésion prennent naissance au niveau moléculaire (KALUME, 2008).

La viscosité de l'huile de soja raffinée, de marque «Oléor», utilisée dans notre étude est inférieure à la norme du Codex alimentarius (STAN-23 1991), fixée de 55 à 61 centpoise. Cette non-conformité pourrait être due à sa richesse AGPI et/ou à l'intensité du raffinage auquel a été soumise. Cette valeur est proche à celle obtenue par sur la même marque d'huile, pour laquelle la valeur notée a été de centpoise.

La mesure de la viscosité pourrait être un bon test pour apprécier l'état d'altération d'une huile (BESBES *et al*., 2005 ; SANCHEZ-GIMENO *et al*., 2008). Les résultats obtenus dans notre étude pour ce paramètre sont portés par le tableau XVIII.

Tableau XVIII : Variation de la viscosité des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	43,866	42,670 ± 0,029	42,658 ± 0,024
Lumière du jour	43,866	44,182 ±1,15	44,870± 0,13
Obscurité	43,866	41,498 ± 0,22	41,655 ± 0.14
Soleil	43,866	44,02 ± 0,45	44,996 ± 0,13
Norme du Codex	55-61 centpoise		

Ces valeurs sont une moyenne de 2 répétitions.

Comme pour la densité, la viscosité des échantillons d'huile de soja raffinée de marque «Oléor» exposés au soleil et à la lumière du jour ont augmenté, tandis que ceux entreposés à l'obscurité et au réfrigérateur ont diminué.

OLLE (1998) a constaté qu'une augmentation notable de la viscosité confère aux corps gras une consistance sirupeuse. Ceci s'expliquerait par l'accroissement de l'intensité des forces d'attractions intermoléculaires des lipides. Par contre, la diminution de la viscosité peut être expliquée par l'hydrolyse des liaisons d'AG, suite à l'augmentation de la teneur en eau.

Le déroulement de cette hydrolyse pourrait expliquer, en partie, l'augmentation de l'humidité des échantillons conservés à l'obscurité et au réfrigérateur. Le pourcentage d'augmentation le plus élevé a été enregistré pour l'huile exposée au soleil (+2,57%). L'utilisation de cette même marque d'huile en friture a montré une augmentation de cet indice estimé à 15,5 % après 10 fritures trouvé par BOURICHA et CHERIEF (2014).

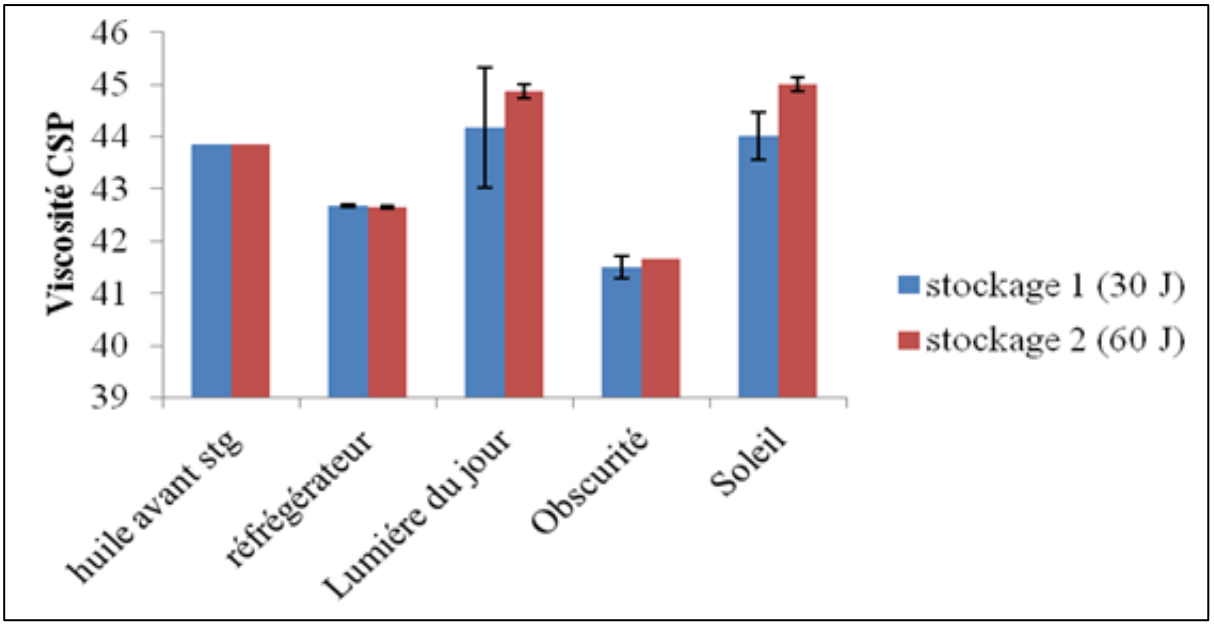


Figure 22 : Evolution de la viscosité des huiles en fonction de la durée de stockage.

Les résultats obtenus dans notre étude ont été soumis à une analyse de la variance à deux facteurs à savoir le type et la durée de stockage. Il ressort de ce traitement que le facteur « type de stockage » a un effet très hautement significatif (p=0) sur la viscosité, alors que la « durée de stockage » agit sur cet indice de manière significative (p=0,29247). Par contre, l'interaction entre ces deux facteurs a révélé un effet non significatif (p=0,29247) sur la viscosité de l'huile (tableau XIX). Le test de NEWMAN-KEULS au seuil de 5%, a réparti les échantillons dans trois groupes homogènes (A, B et C) (Annexe 15).

Tableau XIX : Analyse de la variance de la viscosité.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	43,97	23	1,912				
VAR.FACTEUR 1	38,728	3	12,909	62,601	0		
VAR.FACTEUR 2	1,105	1	1,015	5,358	0,03273		
VAR.INTER F1*2	0,837	3	0,279	1,353	0,29247		
VAR.RESIDUELLE 1	3,299	16	0,206			0,454	1,05%

II.2.5. Evolution du taux des composés polaires

FARHOOSH et TAVASSOLI-KAFRANI, (2010) ont rapporté qu'une huile fraîche de bonne qualité a un taux en CPT compris entre 0,4% et 6,4%.

Les composés polaires sont représentés principalement par les monomères de triacylglycérols oxydés (TGMox) et des polymères de triacylglycérols (TGPox). Ces produits, souvent toxiques, affectent l'état sanitaire du consommateur (GUILLÈNE et URIARTE, 2011).

Selon SANTOS (2017), les fractions principales des CPT sont les triglycérides oxydés (TGOx) ; ces derniers sont les principaux produits de dégradation, suivis par les dimer et polymères de triglycérides (DPTG); ils suivent la même tendance que celle des polymères triglycérides (PTG) : quantités plus élevées en friture et faible dans l'huile fraîche.

Le pourcentage de CPT est considéré comme étant indicateur de la dégradation des triglycérides ; il est utilisé dans plusieurs pays pour évaluer et contrôler la qualité des huiles de friture ; le maximum tolérée est d'environ 25% (ANONYME 2, 1995) et seulement 12% de DPTG (BRIUHL, 2014).

Les taux de composés polaires enregistrés par les échantillons d'huile durant le stockage sont intégrés dans le tableau XX.

Tableau XX: Variation du taux des composés polaires des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage.

Durée / Type	0 jours	30 jours	60 jours
Réfrigérateur	6	7,5	8
Lumière du jour	6	8	8,5
Obscurité	6	7	7
Soleil	6	8	8,5
Norme du Codex	6% TPC		

Ces valeurs sont d'une seule répétition.

En se référant à la valeur enregistrée par l'huile à l'état frais (avant stockage), qui est de 6% TPM qui est inférieur à celle enregistré par BRAHIMI (2017) qui est de 12% à l'état frais. On constate que le taux des CP de tous les échantillons d'huiles a augmenté. Le pourcentage d'augmentation le plus élevé a été obtenu dans le cas du stockage de l'huile au soleil et à la lumière du jour avec un taux de 41,6%, tandis que le pourcentage d'augmentation le plus bas

a été obtenu lors du stockage de l'huile à l'ombre avec un taux de 16,6%. Le taux de CPT de l'échantillon d'huile conservé au réfrigérateur a augmenté de 33,3%.

La formation de CPT dans le cas de l'exposition au soleil confirme la viscosité élevée de ces échantillons. La majorité des produits de décomposition des AG de l'huile sont des composés polaires non volatils et des dimères et polymères de TAG. Les dimères et les polymères sont formés par la combinaison des liaisons C-C, C-O-C et C-O-O-C et leur formation augmente la viscosité de l'huile (CHOE et MIN, 2007).

La figure 22 montre clairement une augmentation des taux de composés polaires totaux avec l'augmentation de la durée de stockage. Ainsi, plus la durée de stockage est prolongée, plus l'huile accumule ces composés néoformés. Cependant, l'utilisation de cette marque d'huile en friture a induit une augmentation plus marquée d'après les résultats obtenus par KHELIFA et AMARI (2017) après 8h de fritures qui est de 31%.

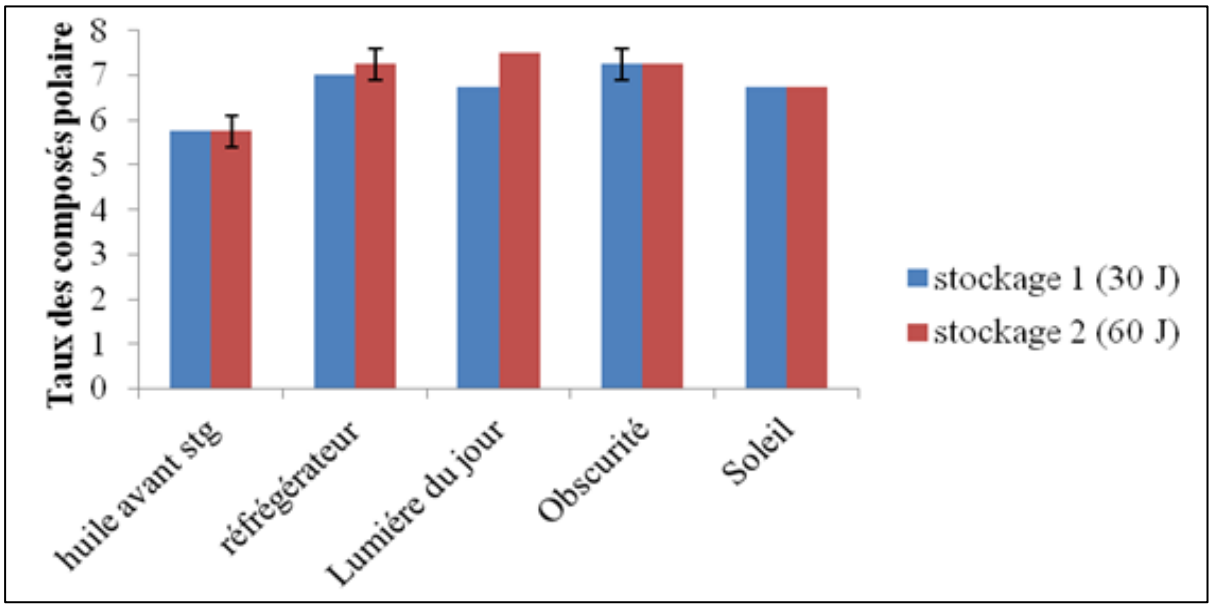


Figure 23 : Evolution du taux des composés polaires des huiles en fonction de la durée de stockage.

Conclusion

L'objectif de cette étude est d'évaluer le degré d'altération de l'huile 100% soja, de marque «Oléor» selon les conditions de stockage.

A cet effet, certains échantillons de cette huile ont été stockés à la température de réfrigération, d'autres à une température ambiante (mois d'avril et mai) à l'obscurité ou à la lumière du jour ou sous le soleil (figure 19). La durée de stockage a été fixée à 30 jours et 60 jours.

L'évolution comparative entre les différents mécanismes de photo-oxydation et auto-oxydation est suivie par la détermination d'un certains nombre d'indices physico-chimiques (l'acidité, l'indice de peroxyde, l'indice d'iode et l'indice de saponification, densité, teneur en eau, viscosité, taux des composés polaires). Il ressort des résultats de cette étude :

Après 60 jours de stockage, l'effet significatif de l'exposition de l'huile au soleil et à la lumière du jour sur la dégradation de sa qualité. Les échantillons d'huile exposés au soleil ont perdu la couleur initiale de l'huile. Ces échantillons ont subi une forte acidification, de l'ordre de 496,59 % et une peroxydation de l'ordre de 550% après 60 jours de stockage.

La mesure du degré d'oxydation des huiles est réalisée par la détermination de l'indice de peroxyde, cet indice augmente durant le stockage des échantillons d'huiles à la lumière du jour et au soleil. Les produits d'oxydation sont jugés nocifs pour la santé, ils s'accumulent avec le prolongement de la duré d'exposition des huiles à la lumière. La formation de ces produits provoque la diminution du degré d'insaturation des huiles, ceci est confirmé par la détermination de l'indice d'iode et l'indice de saponification.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que la commercialisation des huiles dans des mauvaises conditions accélère leur vitesse d'oxydation. Ainsi, il est impératif de sensibiliser les producteurs, les vendeurs et les consommateurs sur les risques d'une exposition des huiles au soleil et à la lumière et qu'il faut la conserver ces huiles à l'abri de la lumière, afin de réduire leur oxydation. Compte tenu du prix élevé de l'huile d'olive, ces huiles raffinées sont largement utilisées dans des fritures où des températures excessives sont utilisées. La température de cuisson associée à la détérioration de la qualité de l'huile «achetée» génèrent des produits nocifs pour la santé du consommateur.

En perspective, il est préférable d'enrichir cette étude par le dosage de la vitamine E, les traces de métaux, il est nécessaire également d'étaler cette étude pour de longues périodes de stockage (plusieurs mois) et d'étudier d'autres facteurs influençant la stabilité oxydative de

l'huile raffinée au cours du stockage ainsi d'utiliser d'autres méthodes d'analyses telles que l'analyse spectro-photométrique sensible à la détection des produits primaires et secondaires de l'oxydation.

Les matières grasses sont indispensables à notre organisme, encore faut- il savoir bien les utiliser :

- Choisir la bonne huile ;
- Eviter l'exposition des huiles à la lumière et leur stockage à long terme.
- Utiliser les matériaux d'emballage opaque qui empêchent la pénétration de la lumière.

Références bibliographiques

A

ANDERO A. I., DOVAL M. M., ROMERO A. M et JUDIS M. A. (2003). Influence of heating time and oxygen availability on lipid oxidation in meat emulsion. Eur. J. LipidSci. Technol. 105,207-213.

ADRIAN J., DAN VILLIER P. ET POTUS J. (1998). Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaire. Edition : Tec.

ANONYME 1, (2010). Guide de contrôle des huiles de friture. www. Mincommerce. gov. Dz.

ANONYME 2, (1995). Portaria No. 1135/95. 1995: Diário da República. P: 5836.file: ///C:/ Users/CBS%20Computer/Downloads/SPCNA_20081213113452_Portaria_n113595de 1509.pdf.

APPELBAUM M., ROMON M. (2004). Diététique et nutrition. 6ème Edition. Masson, Paris.

B

BENJELLOUN N. (2014). Huile d'argan : propriétés pharmacologiques et mise en place d'un processus de contrôle. Thèse de doctorat. Pharmacie. Université de Limoges, France.

BENSALEM G. (2015). L'huile de lentisque (*pistacia lentiscus L*) dans l'est Algérien : caractéristiques physico –chimiques et composition en acide gras. m&moire technologie alimentaire université Constantine I.

BENSEGHIER et KHAMED. (2014). Huiles alimentaires de graines pinus pinea extraction et caractérisation physique –chimique. Mémoire technologie alimentaire. Université Kasdi Merbah, Ouargla ;

BERRIM HAMZA et BEN AMAR RIAD. (2013) .mise en valeur des huiles de soja, Génie des Procédés, Analyse et Contrôle de la Qualité. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

BESBES., BELEKER C., DEROANNEC., IOGNAY G.,DRIRAN.,ATTIAH. (2005).

Heating effects on some quality characteristics of dat seed oil. Food chemistry, 91, p. 469

476.

BONNEFIS C.S. (2005). Effets biologique des peroxydes et approche de la participation des aliments composés à leur apport chez le chien et le chat. Thèse de doctorat. Université Paul-Sabatier de Toulouse, France.

BRAHIMI M. (2017). Effet de traitement thermique sur la stabilité de deux huiles raffinées : « Fleurial » et « Oléor ».Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.

BRIÜHL L. (2014). Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 116, pp: 707-715.

BOUHADJIRA KAHINA. (2011).étude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge. Mémoire de magister. Chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

C

CHEKROUNE NABILA. (2013). Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales : Huile Afia .Mémoire de master. Chimie. Université ABOU BEKRBELKAID. Tlemcen ;

CHOE, E., & MIN D. B. (2006). «Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation». Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 5 (4): 169-86.

CHOE, E., & MIN D. B. (2009). «Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of

Foods».ComprehensiveReviews in Food Science and Food Safety, 8 (4): 345-58.

CILLARD J., CILLARD P (2006). Mécanisme de la péroxydation lipidique et des antioxydations. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 13(1), 24-29.

CODEX ALIMENTARIUS (1992). Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. Compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. Actualité en chimie.

COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS (1999). Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires comite du codex sur les graisses et les huiles, Seizième session, Londres (Royaume-Uni), 8-12 mars 1999. CODEX STAN 210-1999.

CODEX STAN 33-1981. (2015). Norme pour L'huile de soja. Adoptée en 1981. Révision : 1989, 2003, 2015. Amendement : 2009, 2013.

CONSEIL SUPERIEUR DE LA SANTE, (2011). L'oxydation naturelle des huiles de consommation peut entraîner des risques pour la santé. N° 8310. Sécurité des huiles et graisses. Rue de l'Autonomie 4. 1070 Bruxelles. P 11

CONSTANTIN B. (2000). Les lipides. Ecole polytechnique fédérale, Leusane. pp : 138 − 144.

COSSUT J., HUMBERT S., DEFRENNE B., ROELSTRAETE L., DESMEDT C., VANUXEEM M., FERROUL M., GARNET S., VIDAL D. (2002). Les Corps Gras: Entre Tradition et Modernité. Projet réalisé dans le cadre du DESS QUALIMAPA. Lille: Université des sciences et technologies de Lille. pp : 33-35.

D

DRIDI W. (2016). Influence de la formulation sur l'oxydation des huiles végétales en émulsion eau-dans-huile. Thèse de doctorat en chimie physique. Ecole doctorale des sciences chimiques. Bordeaux-Carthage. p5.

E

EL-SHAMI S. M., ZAKI SELEM I., EL- ANMAR I.M. et EL-MALLAH H. (1992). Dielectric properties for monitoring the quality of heated oil. J.A.O.C.S.

ERICKSON., WIEDERMANN L.H. (**1989).** huile de soja : méthodes de traitement et utilisation actuelles. pp: 21.

EYMARD.S. (2003). mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (trachurus trachurus). Choix des procédés, thèse doctorat, Université de Nantes, France ;

F

FAGALI, N. et CATALA, A. (2009). Fe2+ and Fe3+ Initiated Peroxidation of Sonicated and Non-Sonicated Liposomes Made of Retinal Lipids in Different Aqueous Media. Chemistry and Physics of Lipids, 159, 88-94.

FARHOOSH R. et TAVASSOLI-KAFRANI M.H. (2010). Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. Food Chemistry, vol.122, pp: 381 – 385.

FRANKEL (1998). Problèmes de stabilité des produits alimentaires lés à la présence des lipides. In : lipides et corps gras alimentaires. Edition : tec et Doc, Lavoisier, Paris, PP: 51 •

FRENOT M ; et VIERLING E. (2001). Biochimie des aliments : Diététique du sujet bien portant. 2ème édition : Doin éditeur. PP: 79-94.

FREDOT.E. (2012). Connaissance des aliments : base alimentaire et nutritionnelle de la détritique, Ed Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 417- 488.

FRENOT.M et VIERLING.E. (2001). Les lipides in : biochimie des aliments diététiques du sujet bien portant 79-105. Ed Doin. Bordeaux. ISBN : 2-7040-0856-6p.83-84, p88-91, 96, 102- 104-190 p.

G

GALLEANO M., VERSTRAETEN SV., OTEIZA PI. et FRAGA CG. (2010). Antioxidant actions of flavonoids: thermodynamic and kinetic analysis.

GHARBY S., HARHAR H., BOUZOUBAA Z., ASDADI A., EL YADINI A. et CHARROUF Z. (2015). Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. 16 (2). pp : 105-111

GRAILLE J. (2003). Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec& Doc, Lavoisier, Paris. pp : 1− 170

GRANDGIRARD et SEBEDIO J.L. (1989). Cyclic fatty acids: natural sources. Vol 28. PP: 303. Formation during heat treatment, synthesis and biological properties. Prog. Lipid. Res.

GUILLAUMIN R, (1969). Composés non volatils formés lors des fritures. R.F.C.G, 16: 189-204.

GUILLÈNE M.D et URIARTE P.S. (2011). A very simple, fast, and non-Destructive approach to predict the time at which edible oils submitted to high temperature reach the established limits of safety.Food Chemistry,vol.127, pp: 802–806.

GUPTA M.K. (2005). Frying oils. Bailey's industrialo il and fat products. 6 ème édition. John Wiley & SONS, Inc. pp : 1-23.

I

ISO 3960 : (2007). Corps gras d'origine animale et végétale. Détermination de l'indice de peroxyde.

H

HAFFAF S. et LARDJENE T. (2018). Effet des conditions de stockage sur les caractéristique physico-chimique de l''huile « Fleurial ». mémoire de master. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.

HIDALGO F.J., LEON M.M et ZAMORA R. (2006). Antioxidative activity of amino phospholipids and phospholipid/ amino acid mitures in edible oils as determined by the Racimat method. Food Chemistry , (54), pp : 5461 - 5467.

HULTIN, H. O. 1994. « Oxidation of Lipids in Seafoods ». In Seafoods : Chemistry, Processing Technology and Quality, edited by Shahidi F., & Richard Botta J. R., Springer Science+Business Media, Surrey : 49-74.

J

JOTTERAND C. et KIZIRIAN N. L'acide gras oméga 3 et oméga 6: pourquoi sont-ils essentiels ? Haute école de santé Genève, 2007, 1-7.

JUDDE A. (2004). Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : Mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants, pour quelles applications. OCL, n° 6, vol.11, pp : 414 − 418.

K

KAHOULI I. (2010). Effet antioxydant d'extraits de plantes (Laurusnoblis L., Rosmarinusofficinalis, OriganumMajorana, Oléa Europa L.) dans l'huile de canola chauffée. Mémoire présenté à la faculté des études supérieures de l'université Laval dans le cadre du programme maîtrise en génie agroalimentaire.

KALAPATHY U. et PROCTOR A. (2000). A new method for free fatty acid reduction in frying oil using silicate films produced from rice hull ash, J Am Oil Chem. Soc. (77), p.593 598.

KALUM, NDOWA., (2008). Note de cours de physique générale (mécanique générale), premier graduat agronomie/ Unikin.

KARLESKIND A. (1992). Manuel des corps gras. Paris.. ISBN 2-85206-662-9. P 1571-1578.

KHELIFA CH. et AMARI S. (2017). Effet du traitement thermique sur la stabilité de trois huiles raffinées : « elio », « LaBelle » et « Oléor ». Mémoire de master .Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.

KOVARI K. 2000. Physical refining of sunflower oil. OCL. 07:305-308.

L

LABOURET P. (2005). Les huiles alimentaires. Vegetal oils: The different advantages of different oils in health, pp: 1− 6.

LABAT ELODIE. (2013). Le soja : influence de sa consommation sur la santé humaine et conséquences de l'expansion de sa culture au niveau mondiale. Thèse. Faculté des Sciences Pharmaceutiques. Université Toulouse III Paul Sabatier.

LAMBERT (2005). Les huiles végétales:2000 plantes oléagineuses répertoriées .Institut français des huiles végétales, p: 17.

LECERF J-M. (2011). Les huiles végétales particularités et utilités. Médecine des maladies Métaboliques (5) 3, pp : 257 − 262.

M

MAZOYER M. (2002). Larousse agricole. Edition : Larousse, pp : 458-626.

MILLER L.A. et WHITE P.J. (1988). High temperature stabilities of low linolenate, high stearate and common soybean oils. J.A.O.C.S. VOL 8. pp : 1324-1326.

MORDRET F. (1992). Analyse des corps gras. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Et Doc, Lavoisier, Paris. pp : 1147 − 1182.

MORIN O et PAGES-XATART-PARIS X. (2012). Huiles et corps gras végétaux. ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. OCL, 19(2), pp :63 – 75.

N

NEWKIRK. (2010). Soja. Guide de l'industrie de l'alimentation animale 1ére édition. Instituts international du canada pour la graine.

O

O'BRIEN R.D. (2009). Fat and oils:formulating and processing for applications. 3ème

Edition. CRC Press, USA. pp:43–47.

OIL WORDL. (2004). Production mondiale d'huiles et graisses, Cultures et Marchés 2001-2004. www.prolea.com

OLLE M. (1998). Les huiles de friture. OCL5 (1) : 55-57.

OUSHIMA.T. (2003). « Quel avenir pour les antioxydants naturels ».in lipides et corps gras alimentaires. Ed tec et doc, Lavoisier.

P

PAMPEO C. (1989). Les produits de l'évolution des hydroperoxydes. R.F.C.G, 36 (7), pp.317-323.

PERRIN J.L. (1992). Evolution des corps gras au cours de leur utilisation alimentaire. In : Manuel des corps gras. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris pp : 1015 − 1031.

PERRIN J.L., (1992). Les composés mineurs et les anti oxygènes naturels de l'olive et de son huile. Revue française des corps gras. N° 39. P25-32.

PLATON J. F., (1988). Raffinage de l'huile de soja. *american soybean association*, 19 : 3-30.

POKORNY J. (2003). Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In : lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec et Doc, Lavoisier, Paris. PP: 51-74.

PRIOR E. (2003). Usage des corps gras alimentaires dans différents secteurs de la technologie alimentaire. In : Lipides et corps gras alimentaires. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. PP: 147-17.

R

RAHMANI M. (2007). Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. LES Research International. 35 : 1015-1048.

RASTON.J.L ; BENABDERAZIK.E.(2014). Céréales et oléopotéagineux au Maghreb. Pour un Co –développement de filière territorialisée. IPEMED. Institut de prospective économique du monde médeterien : p 34.

Rous.J.F.(2015). de l'oléochimie à la bioraffinerie : continuité de développement pour le secteur des corps gras les nouvelles perspectives de l'oléochimie Européenne. OCL 2015.

S

SAETTEL L. (2002). Huile de soja. In : WWW.prolea.com.

SEKOUR B., 2012. Phytoprotection de l'huile d'olive vierge (H.O.V.) par ajout des plantes végétales (thym, ail, romarin). Mag. Université de Boumerdes, 127 p.

T

TANOUTI.K ;SERGHINI.H.,CHAIB.E ;BENALI.A ;HARKOUS.M ;ELAMRANI.A. (2011). Amélioration qualitative d'huiles d'olives produites dans le Maroc oriental. les technologie de laboratoire, volume 6 , N °22.

TRACHE M.et KECILI A.(2014). Etude comparative de la stabilité oxydative de cinq huiles de tables au cours des fritures répétées. Mémoire d'ingénieur en agronomie. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.

W

WOLLFF J.P (1968). Manuel d'analyse des corps gras. Paris, Azoulay. PP: 517.

X

Xavier.P. (2012). Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Techniques de l'Ingenie. F 6070 – 10.

Annexes

Annexe 01 : Spécification de l'huile raffiné de soja (NA 1169 – 1990)

Avant propos

La présente norme est en concordance technique avec la norme Codex Stan 20- 1989.

Champ d'application

La présente norme s'applique à l'huile raffinée de soja.

Description

L'huile de soja est préparée à partir des grains de soja [Glycine max (L.) Merr.]

Facteurs essentiels de composition et de qualité

- **Composition en acides gras**

Acide Myristique	C14: 0	0,5 %
Acide palmitique	C16: 0	7,0 – 14 %
Acide palmitiléique	C16: 1	0,5%
Acide stéarique	C18: 0	1,4 – 5,5%
Acide oléique	C18: 1	19,0 – 30,0%
Acide linolénique	C18: 2	44,0 – 62,0%
Acide arachidique	C20: 0	0,1 %
Acide gadoléique	C 20: 1	0,5 %

- **Critères distinctifs**

Densité (20°C/eau à 20°C)	0,919 – 1,470
Indice de saponification (mg KOH/g d'huile)	189 – 195
Indice d'iode (g d'iode/100g d'huile)	120 – 143
Insaponifiable	au maximum 15 g/kg
Indice de réfraction (N_D^{50})	1,462 – 1,465

- **Critères de qualité**

Couleur : caractéristique du produit désigné

Odeur et saveur : caractéristiques du produit désigné et exemptes de saveur et odeur étrangères et de toute rancidité.

Indice d'acide au maximum 0,5 mgKOH/g d'huile

Indice de peroxydes	au maximum 10 milliéquivalents d'oxygène peroxydique/Kg d'huile

Additifs alimentaires

- *Anti oxygènes*	Concentration maximale
Gallate de propyle	100 mg/kg
Butylhydroxytoluène (BHT)	75mg/kg
Butylhydroxyanisole (BHA)	175mg/kg
Toute combinaison de gallate de propyle, BHA et BHT	200 mg/kg, les limites ci-dessus ne doivent pas être dépassées.
Palitate d'ascorbyle Stéarate d'ascorbyle	500 mg/kg seuls ou en combinaison.
Tocophèrols naturels et synthétiques	500mg/kg
Thiodipropionate de dilauryle	200mg/kg
- *Anti oxygène synergistes*	
Acide citrique	Limitée par BPF
Citrate de sodium	limitée par BPF
Mélange à base de citrate d'isopropyle, Citrate de monoglycèride Acide phosphorique	100 mg/kg, seul ou en combinaison.

Contaminants

- Matières volatiles à 105°C	0,2% m/m
- Impuretés insolubles	0,05% m/m
- Savon	0,005% m/m
- Fer (Fe)	1,5mg/kg
- Cuivre (Cu)	0,1mg/kg
- Plomb (Pb)	0,1 mg/kg
- Arsenic (As)	0,1 mg/kg

Les modes opératoires

- **Indices chimiques**

Annexe 02 : Détermination de l'acidité

- **Appareillages**
  - Erlenmeyers
  - Burette
  - Pipette graduée
  - Balance analytique
  - Agitateur magnétique
- **Réactifs**
  - Ethanol 96%.
  - Solution d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol (0.1N).
  - Phénolphtaléine : solution 10g/l dans l'éthanol à 96%.
- **Mode opératoire**
  - Dissoudre une prise d'essai (10g) dans 50 ml d'éthanol ;
  - Ajouter quelques gouttes de la solution de phénolphtaléine ;
  - Titrer en agitant avec la solution d'hydroxyde de potassium jusqu'à l'apparition de la couleur rose persistante pendant 10 secondes ;
  - Déterminer le volume (V) de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée.

Annexe 03 : Détermination de l'indice de peroxyde (AFNOR NFT60-203)

- **Appareillages**
  - Erlenmeyers
  - Pipette graduée
  - Béchers
  - Balance analytique
  - Burette
- **Réactifs**
  - Chloroforme.
  - Acide acétique.
  - Iodure de potassium : solution (1ml d'eau distillée + 0.5g d'iodure de potassium)

- aqueuse saturée juste avant son utilisation.
- Thiosulfate de sodium : solution aqueuse 0.01N.
- Empois d'amidon : solution aqueuse à 1%, récemment préparée à partir d'amidon natif.

❖ **Mode opératoire**

• Peser 2g d'huile de tournesol dans un ballon ;

• Ajouter 10ml de chloroforme ; puis 15ml d'acide acétique ;

• Additionner 1ml d'iodure de potassium (KI) ;

• Boucher aussitôt le ballon ;

• Agiter le mélange pendant 1mn, le laisser à l'abri de la lumière pendant 5mn ;

• Ajouter 75ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon à 1%. La

• Coloration bleu noirâtre apparait ;

• Titrer l'iode libéré jusqu'à décoloration complète avec la solution de thiosulfate de sodium 0.01N en agitant vigoureusement en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré ;

• Effectuer de la même façon un essai à blanc

Annexe 04: Détermination de l'indice d'iode (AFNOR NFT60-203)

❖ **Appareillages**

• Erlenmeyer

• Béchers

• Balance analytique

• Pipette

• Agitateur magnétique

• Burette

❖ **Réactifs**

• Thiosulfate de sodium (0.1N).

• Empois d'amidon (1%).

• Iode alcoolique (0.2N)

• Ethanol à 96%

❖ **Mode opératoire**

• Peser 0.2g du corps gras dans un ballon

• Ajouter à cette dernière 10ml d'éthanol ; puis 10ml d'iode alcoolique (0.2N) ; et 30ml d'eau distillée ;

• Agiter énergétiquement pendant 5mn et placer le ballon à l'abri de la lumière pendant 30mn environ ;

• Titrer la solution par le thiosulfate de sodium jusqu'à l'apparition de la coloration jaune ;

• Ajouter à la solution 1ml d'amidon à 1% pour avoir une coloration bleue foncée.

• Continuer à titrer la solution par le thiosulfate de sodium jusqu'à la disparition de la coloration bleue.

• Effectuer de la même façon un essai à blanc.

Annexe 05: Détermination de l'indice de saponification

❖ Appareillages

• Ballon

• Chauffe ballon sous réfrigérant à reflux

• Pipette

• Burette

• Balance analytique

❖ **Réactifs**

• Acide chlorhydrique en solution 0.5N.

• Potasse en solution 0.5N

• Phénolphtaléine en solution à 1% dans l'alcool éthylique.

❖ **Mode opératoire**

• Peser 2g d'huile et les introduire dans un ballon à col rodé ;

• Ajouter 25ml de potasse alcoolique (KOH) à 0.5N ;

• Porter à ébullition sous réfrigérant à reflux (avec u régulateur d'ébullition), pendant une heure, en agitant de temps en temps ;

• Titrer l'excès d'alcalis de KOH avec l'acide chlorhydrique 0.5N en présence de phénolphtaléine jusqu'à la décoloration complète ;

• Faire un essai à blanc dans les mêmes condition**s.**

Indices physiques

Annexe 06 : Détermination de la densité

❖ **Appareillage**

• Balance de précision

• Bécher de 50ml

• Pipette de 10ml

❖ **Mode opératoire**

• Prélever à l'aide d'une pipette graduée 10ml d'huile.

• Les verser dans un bécher de 50ml de poids connu.

• Mettre le bécher sur balance de précision et noter le poids de l'échantillon d'huile.

• Refaire de nouveau l'expérience avec les autres échantillons.

• Refaire de nouveau l'expérience avec de l'eau distillée.

Annexes 07 : Détermination de l'humidité (AFNOR NF T606-201 d'octobre 1984).

❖ **Matériel**

• Balance analytique avec précision de 0,0001g.

• Béchers.

• Etuve isotherme réglée à 103± 2 °C.

• Dessiccateur contenant un déshydratant (le gel de silice).

❖ **Mode opératoire**

• Régler l'étuve à 103± 2 °C ;

• Sécher un bécher en verre, le refroidir dans un dessiccateur puis le peser (Soit m_0 ce poids) ;

• Peser 5g d'huile dans le bécher (soit m1 ce poids) ;

• Placer le bécher contenant l'échantillon dans l'étuve pendant 1 heure ;

•Sortir le bécher, le refroidir dans le dessiccateur et peser une autre fois le bécher avec le résidu (soit m_2 son poids).

Annexe 08 : Détermination de la viscosité

❖ **Appareillage**

• Viscosimètre à bille

• Chronomètre

❖ **Mode opératoire**

• Remplir le viscosimètre à bille de l'huile à analysée

• Vérifier l'absence des bulles d'air à l'intérieur de viscosimètre

• Chronométrer le temps nécessaire pour que la bille travers les deux traits indiqués sur le viscosimètre.

Annexe 09 : Mesure des composés polaires totaux

❖ **Matériel**

• Plaque chauffante

• Bain marine

• Testo 270

❖ **Mode opératoire**

• Chauffer les échantillons d'huiles à une température comprise entre 40 et 210°C ;

• Allumer l'appareil, et plonger le capteur de celui-ci dans l'huile chaude de Telle façon que les trous d'aération soient complètements couverts ;

• Tenir le Testo 270dans l'huile à un angle d'environ 45°C afin l'air puisse s'échapper ;

• La lecture de pourcentage en PCT est notée à la stabilisation de la température qui s'affiche en parallèle (environ 5 secondes).

- **L'analyse statistique**

Annexe 10 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de l'acidité.

FACTEUR 1: Type de stockage.

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
4.0	Soleil	0,723	A	
2.0	Lumière du jour	0,617	A	B
1.0	Réfrigérateur	0,546		B
3.0	Obscurité	0,511		B

FACTEUR 2 : Durée de stockage.

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
2.0	T 60	0,899	A	
1.0	T 30	0,3		B

Annexe 11 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de peroxyde.

FACTEUR 1: Type de stockage.

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
4.0	Soleil	8,63	A			
2.0	Lumière du jour	7,623		B		
3.0	Obscurité	4,583			C	
1.0	Réfrigérateur	3,173				D

FACTEUR 2: Durée de stockage.

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
2.0	T 60	7,865	A	
1.0	T 30	4,139		B

Interaction F1*2: Type de stockage-Durée de stockage

F1 F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES					
4.0 2.0	Soleil T 60	11,7	A					
2.0 2.0	Lumière du jour T 60	10,68		B				
3.0 2.0	Obscurité T 60	5,565			C			
4.0 1.0	Soleil T 30	5,56			C			
2.0 1.0	Lumière du jour T 30	4,565				D		
3.0 1.0	Obscurité T 30	3,6					E	
1.0 2.0	Réfrigérateur T 60	3,515					E	
1.0 1.0	réfrigérateur T 60	2,83						F

Annexe 12 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de l'indice d'iode.

FACTEUR 1: Type de stockage

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
1.0	Obscurité	87,718	A	
3.0	Réfrigérateur	83,075	A	B
2.0	Lumière	82,778	A	B
4.0	Soleil	80,4		B

FACTEUR 2 : Temps

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
1.0	T 30	100,626	A	
2.0	T 60	66,36		B

Interaction F1*2: Type de stockage-Durée de stockage

F1 F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES		
3.0 1.0	Obscurité T 30	109,453	A		
1.0 1.0	Réfrigérateur T 30	100,886		B	
2.0 1.0	Lumière du jour T 30	96,401		B	
4.0 1.0	Soleil T 30	95,765		B	
3.0 2.0	Obscurité T 60	69,792			C
1.0 2.0	Réfrigérateur T 60	65,983			C
2.0 2.0	Lumière T 60	65,265			C
4.0 2.0	Soleil T 60	64,399			C

Annexe 13 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de l'indice de saponification

FACTEUR 1: Type de stockage

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES		
1.0	Réfrigérateur	175,68	A		
3.0	Obscurité	175,177	A		
2.0	Lumière du jour	165,51		B	
4.0	Soleil	153,588			C

FACTEUR 2 : Durée de stockage.

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
1.0	T 30	182,808	A	
2.0	T 60	152,17		B

Interaction F1*2 : Type de stockage-Durée de stockage.

F1 F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
1.0 1.0	Réfrigérateur T 30	192,681	A				
3.0 1.0	Obscurité T 30	191,473	A				
2.0 1.0	Lumière du jour T 30	182,358		B			
4.0 1.0	Soleil T 30	162,721			C		
1.0 2.0	Réfrigérateur T 60	159,887			C	D	
3.0 2.0	Obscurité T 60	155,674				D	
2.0 2.0	Lumière du jour T 60	148,662					E
4.0 2.0	Soleil T 60	144,456					E

Annexe 14 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de la densité.

FACTEUR 1: Type de stockage.

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
2.0	Lumière	0,923	A	
4.0	Soleil	0,922	A	
1.0	Réfrigérateur	0,918		B
3.0	Obscurité	0,916		B

.

Annexe 15 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de l'humidité.

FACTEUR 1 : Type de stockage.

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES		
4.0	Soleil	0,052	A		
2.0	Lumière du jour	0,046		B	
3.0	Obscurité	0,035			C
1.0	Réfrigérateur	0,032			C

FACTEUR 2 : Durée de stockage.

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
2.0	T 60	0,053	A	
1.0	T 30	0,03		B

Interaction F1*2 : Type de stockage-Durée de stockage

F1 F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES				
4.0 2.0	Soleil T 60	0,062	A				
2.0 2.0	Lumière du jour T 60	0,058	A				
1.0 2.0	Réfrigérateur T 60	0,048		B			
3.0 2.0	Obscurité T 60	0,044		B			
4.0 1.0	Soleil T 30	0,043		B			
2.0 1.0	Lumière du jour T 30	0,034			C		
3.0 1.0	Obscurité T 30	0,027				D	
1.0 1.0	Réfrigérateur T 30	0,017					E

Annexe 15 : Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de la viscosité.

FACTEUR 1 : Type de stockage.

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
4.0	Soleil	44,549	A			
2.0	Lumière du jour	46,527	A			
1.0	Réfrigérateur	42,665			B	
3.0	Obscurité	41,572				C

FACTEUR 2 : Durée de stockage.

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
2.0	T 60	43,543	A	
1.0	T 30	43,114		B

Résumé

Les huiles végétales extraites des graines oléagineuses (soja et tournesol) sont chimiquement instables en raison de la sensibilité à l'oxydation de leurs acides gras polyinsaturés. Les mécanismes oxydatifs sont basés sur des réactions complexes et radicales qui entraînent toujours une perte importante de qualité de l'huile tant sur le plan sensoriel (rancidité) que nutritionnel (perte d'acides gras polyinsaturés et de vitamine E). L'objectif de la présente étude, consiste donc à déterminer le degré d'altération de l'huile «Oléor» 100% soja en fonction du type de stockage (à la température de réfrigération, à la lumière du jour, à l'obscurité et enfin sous le soleil) pendant 60 jours par le suivi des paramètres physico-chimiques (densité, humidité, viscosité, composés polaire, acidité, indice de peroxyde, indice d'iode, indice de saponification). A la lecture des résultats obtenus, on a constaté un effet particulièrement délétère de l'exposition de l'huile au soleil et à la lumière du jour. En effet, les échantillons d'huiles stockés dans ces conditions ont pratiquement perdu la couleur caractérisant l'huile à l'état frais. De plus, ces huiles ont enregistré une forte peroxydation comparativement aux échantillons conservés à l'obscurité. Toutefois, il est impératif de sensibiliser les producteurs, les vendeurs et les consommateurs sur les risques d'une exposition des huiles au soleil et à la lumière et qu'il faut la conserver ces huiles à l'abri de la lumière, afin de réduire leur oxydation.

Mots clés : l'huile de soja, paramètres physico-chimiques, auto-oxydation, photo-oxydation.

Abstract

Vegetable oils extracted from oilseeds (soybean and sunflower) are chemically unstable due to the oxidation sensitivity of their polyunsaturated fatty acids. Oxidative mechanisms are based on complex and radical reactions that always lead to a significant loss of oil quality both sensory (rancidity) and nutritional (loss of polyunsaturated fatty acids and vitamin E). The objective of this study is therefore to determine the degree of deterioration of "Oléor" 100% soybean oil according to the type of storage (at refrigeration temperature, daylight, darkness and finally under the sun) for 60 days by monitoring the physico-chemical parameters (density, humidity, viscosity, polar compounds, acidity, peroxide index, iodine index, saponification index). Reading the results obtained, a particularly deleterious effect of the oil's exposure to sunlight and daylight was observed. Indeed, the oil samples stored under these conditions have practically lost the colour characterizing the oil in its fresh state. In addition, these oils recorded high peroxidation compared to samples stored in the dark. However, it is imperative to raise awareness among producers, sellers and consumers about the risks of exposure to sunlight and light and to keep these oils away from light in order to reduce their oxidation.

Key words: soybean oil, physico-chemical parameters, auto-oxidation, photo-oxidation.