

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques

Département d'Agronomie



Mémoire de fin d'études



En vue de l'obtention du diplôme de Master
Filière : Sciences Alimentaires
Option : Agro-alimentaire et contrôle de qualité

Thème

**EFFET DES CONDITIONS DE STOCKAGE SUR
LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-
CHIMIQUES DE L'HUILE « FLEURIAL »**

Proposé et dirigé par :

M^r SADOUDI R.

Présenté par :

M^{elle} HAFFAF Syla

M^{me} LARDJANE Tassadit

Devant le jury :

Président : M^r BENGANA M.

Maître de conférences B à l'UMMTO

Examinatrice : M^{me} BENTAYEB S.

Maître assistante à l'UMMTO

Promotion : 2017– 2018

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné courage et volonté pour accomplir ce travail.

Aussi nous adressons nos vifs remerciements à notre promoteur Mr SADOUDI R. Maître de conférences au département des Sciences Agronomiques à UMMTO d'avoir accepté de nous encadrer et de nous guider tout au long de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également au président du jury, Mr BENGANA M. Maître de conférences B à UMMTO qui nous a fait l'honneur de présider le jury. Et à l'examinatrice M^{me} BENTAYEB S. Maître assistante à UMMTO, d'avoir bien voulu juger notre travail. C'est aussi un grand honneur de vous avoir comme enseignants, le savoir que vous nous avez transmis est d'une valeur inestimable.

Enfin, Nos remerciements s'adressent à nos familles et amis (es) pour leurs soutiens et encouragements.

Un grand merci toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Merci à tous

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents à qui je dois le mérite d'en arriver là, qu'ils trouvent ici
l'expression de ma profonde gratitude et mon affection.*

Ma très chère grand mère, que dieu la garde.

Mes très adorables sœurs

Mes très chers frères

Et toute ma famille

*A tous (tes) mes très chers ami(e)s, à tous les enseignants du département
d'Agronomie ainsi que tous les responsables de l'UMMTO.*

*A ceux qui me sont très chers et qui m'ont aidé de près ou de loin à
finaliser ce travail.*

A mon binôme « Tassadit »

Sylia

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes précieux parents à qui je dois le mérite d'en arriver là, qu'ils trouvent ici
l'expression de ma profonde gratitude et mon affection;*

Mes grands-parents paternels, que dieu les garde;

*La mémoire de mes grands-parents maternels que Dieu les accueille dans son
vaste paradis;*

Mes très chers frères : Moumouh et Yacine;

Mon très cher mari ;

Ma belle-famille.

*A tous (tes) mes très chers ami(e)s, à tous les enseignants du département
d'Agronomie ainsi que tous les responsables de l'UMMTO.*

*A ceux qui me sont très chers et qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce
travail.*

A mon binôme « Syla »

Tassadit

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie bibliographique

I. Généralités sur l'huile de tournesol

I.1. Définition	2
I.2. Composition.....	2
I.2.1. Acide gras	2
I.2.2. Phospholipides.....	4
I.3. Caractéristiques et propriétés	4
I.4. Utilisation	5
I.4.1. Utilisation alimentaire	5
I.4.1.1. Huile pour friture et assaisonnement.....	5
I.4.1.2. Huile pour assaisonnement.....	5
I.4.2. Utilisation non alimentaire	5

II. Altération des huiles végétales

II.1. Mécanismes d'altérations	6
II.1.1. Hydrolyse	6
II.1.2. Thermo-oxydation.....	7
II.1.3. Oxydation (rancissement).....	7
II.1.3.1. Auto-oxydation	8
II.1.3.2. Photo-oxydation.....	10
II.1.3.3. Oxydation enzymatique	11
II.2. Produits formés au cours de l'oxydation des lipides.....	12
II.2.1. Produits primaires	12
II.2.2. Produits secondaires	12
II.3. Facteurs favorisant l'oxydation	12
II.4. Antioxydants.....	14
II.4.1. Définition	14

II.4.2. Mécanisme d'action	15
II.4.2.1. Antioxydants de type I.....	15
II.4.2.2. Antioxydants de type II.....	16

Partie expérimentale

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude.....	17
II. Conduite expérimentale.....	17
II.1. Choix de l'huile.....	17
II.2. Echantillonnage	17
III. Analyses physico-chimiques	19
III.1. Indices physiques	19
III.1.1. Teneur en eau (H%).....	19
III.1.2. Densité	19
III.1.3. Viscosité.....	19
III.1.4. Taux des composés polaires	20
III.2. Indices chimiques	21
III.2.1. Indice d'acide	21
III.2.2. Indice de peroxyde	21
III.2.3. Indice de saponification	22
III.2.4. Indice d'iode.....	23
IV. Analyse statistique	24

Résultats et discussion

I. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol fraîche.....	25
II. Evaluation du degré d'altération de l'huile pendant le stockage.....	26
II.1. Evolution des paramètres physiques	26
II.1.1. Couleur.....	26
II.1.2. Teneur en eau	27
II.1.3. Densité	29
II.1.4. Viscosité.....	32
II.1.5. Composés polaires	34
II.2. Evolution des paramètres chimiques	36
II.2.1. Acidité	36

II.2.2. Indice de peroxyde.....	38
II.2.3. Indice de saponification.....	41
II.2.4. Indice d'iode	43

Conclusion générale	46
----------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

N°	Titre	Page
1	Représentation graphique de la composition en acides gras de deux types d'huile de tournesol.	4
2	Schéma simplifié des voies d'altération des lipides.	7
3	Schéma des réactions d'oxydation des lipides.	8
4	Aperçu schématique de l'auto-oxydation des AGI.	10
5	Mécanisme d'initiation de la peroxydation lipidique par l'activité lipoxygénasique.	11
6	Différents produits formés au cours de l'oxydation	12
7	Mécanisme réactionnel des antioxydants de type I	15
8	Diagramme expérimental	18
9	Appareil testo 270	20
10	Variation de la couleur des échantillons d'huile de tournesol raffinée « fleuriel » en fonction des conditions de stockage.	27
11	Evolution de l'humidité des huiles en fonction de la durée de stockage.	29
12	Evolution de la densité des huiles en fonction de la durée du stockage.	31
13	Evolution de la viscosité des huiles en fonction de la durée de stockage.	33
14	Evolution du taux des composés polaires des huiles en fonction de la durée de stockage.	36
15	Evolution de l'acidité des huiles en fonction de la durée de stockage	38

16	Evolution de l'indice de peroxyde des huiles en fonction de la durée de stockage	42
17	Evolution de l'indice de saponification des huiles en fonction de la durée de stockage.	44
18	Evolution de l'indice d'iode des huiles en fonction de la durée de stockage	46

N° du tableau	Titre	Page
I	Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol.	2
II	Compositions en acides gras de l'huile de tournesol (% acides gras totaux).	3
III	Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol.	4
IV	Facteurs favorisant l'oxydation	13
V	Caractéristiques de l'huile « fleurial » portées sur l'étiquette de l'emballage	17
VI	Caractéristiques physico-chimiques de l'huile « Fleurial » avant stockage.	25
VII	Variation de l'humidité des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.	28
VIII	Variation de la densité à 20°C des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.	30
IX	Analyse de la variance de la densité.	32
X	Variation de la viscosité des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.	32
XI	Analyse de la variance de la viscosité.	34
XII	Variation du taux des composés polaires des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.	35
XIII	Variation de l'indice d'acidité des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	37
XIV	Analyse de la variance de l'acidité	38
XV	Variation de l'indice de peroxyde des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.	39
XVI	Analyse de la variance de l'indice de peroxyde	41

XVII	Variation de l'indice de saponification des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	42
XVIII	Analyse de la variance de l'indice de saponification	43
XIX	Variation de l'indice d'iode des échantillons d'huile en fonction du type de stockage	44
XX	Analyse de la variance de l'indice d'iode	45

Liste des abréviations

AFNOR: Association française de normalisation

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

AGT: Acides gras *trans*

DAG: Diacylglycérol

DPTG : Dimer et polymères de triglycérides

ECN : Espèce chimique nouvelle

ISO: International Standards Organization

MAG : Monoacylglycérols

MG : Matière Grasse

PET : Polytéraphthalate d'éthylène

R° : Radical libre

ROO°: Radical peroxyde

ROOH: Hydroperoxydes

Sen : Sensibilisateur

TAG: Triacylglycérides

TCP : Taux des composés polaires

TG: Triglycerides

TGPox : Polymères de triacylglycérols oxydés

Introduction générale

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans notre alimentation. Ils sont indispensables au bon fonctionnement de l'organisme et contribuent à l'apport d'énergie. C'est une source privilégiée d'une part de macronutriments essentiels, notamment en acide linoléique « oméga 6 » en acide α -linoléique « oméga3 » et micronutriments, tels que la vitamine E et les phytosterols d'autre part (*PIERRO, 2010*).

Elles contribuent aussi à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveur spécifique. Elles assurent également des fonctions technologiques, en particulier comme moyens de transfert de chaleur en cuisson (exemple des huiles de friture), agents d'enrobage et de démoulage ou comme supports d'arômes et de colorants lipophiles (*CUVELIER et MAILLARD, 2012*).

Cependant, la qualité de l'huile dépend essentiellement de sa composition chimique, le maintien de ces vertus dépend des conditions de leur production et de conservation. En effet, les divers éléments constitutifs de ces aliments gras peuvent subir diverses altérations. Parmi ces dernières, on cite les altérations hydrolytiques, oxydatives et de polymérisation.

Les réactions d'oxydation, selon leur ampleur, peuvent diminuer la valeur nutritionnelle, altère le goût, modifie la texture et l'aspect de la denrée alimentaire (*FERGUENE, 2015*) ; elle peut, même, réduire sa durée de conservation et limiter les vertus de ses lipides dans les aliments fonctionnels (*SUN et al., 2011*).

C'est dans cette optique que s'inscrit cette présente étude dont l'objectif est d'évaluer les effets des conditions de stockage de l'huile végétale, de marque «Fleurial» à la température de réfrigération, à la température ambiante à l'obscurité et à la lumière du jour et enfin sous le soleil. La caractéristique de cette huile raffinée est sa forte teneur en acides gras polyinsaturés, hautement sensibles aux réactions d'altération, et ce à tous les niveaux de sa production, depuis l'usine jusqu'à son utilisation.

I. Généralités sur l'huile de tournesol

I.1. Définition

C'est une denrée alimentaire qui se compose essentiellement de glycérides et d'acides gras (AG). Selon le *Codex alimentarius* de 1993, une huile peut contenir en faible quantité d'autres lipides, comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et des acides gras libres (AGL) naturellement présents. Elle se caractérise par sa teneur élevée en acide linoléique (C18 :2, ω 6) (MOHTADJ-LAMBALLAIS, 1989) et pratiquement dépourvue en acide α -linoléique (C18 :3, ω 3).

I.2. Composition

La composition de l'huile végétale est fortement influencée par les conditions de production. Par ailleurs, elle se compose essentiellement de triglycérides (TG) et d'une partie insaponifiable. L'huile de tournesol, comme toutes les huiles végétales, se compose essentiellement de 98 à 99% de TG (KARLESKIND, 1992). Sa teneur en insaponifiables est comprise entre 0,5 et 1,5% ; mais deux fractions seulement sont plus importantes, les stérols et les tocophérols (vitamine E) (tableau I). Pour l'huile de soja, cette fraction est de 1.6% d'huile brute ; elle chute pour atteindre entre 0.6 à 0.7% après le raffinage.

Tableau I : Composition en insaponifiables de l'huile de tournesol (MERRIEN, 1992).

Insaponifiable	Teneur en mg/100g
Stérols	325-515
Hydrocarbures	15-20
Tocophérols	44-120
Alcools aliphatiques	100

I.2.1. Acide gras

Globalement, l'huile de tournesol se compose de 90% d'AGI (acide oléique et linoléique) et 10% d'AG saturés (acide palmitique et stéarique) (ROCHE, 2005). La composition détaillée en AG de l'huile de tournesol est indiquée dans le *tableau II*.

Tableau II : Compositions en acides gras de l'huile de tournesol (% acides gras totaux) (MORIN *et al.*, 2012).

Acide gras	Nombre de carbone	% AG totaux
Acide myristique	C14:0	< 0,2
Acide palmitique	C16:0	5-8
Acide margarique	C17:0	< 0,1
Acide stéarique	C18:0	4-6
Acide arachidique	C20:0	< 0,5
Acide béhénique	C22:0	0,5-1
Acide lignocérique	C24:0	< 0,3
Acide palmitoléique	C16:1	< 0,5
Acide héptadinoïque	C17 :1	-
Acide oléique	C18:1	15-25
Acide gadoléique/gondoïque	C20:1 (n-11)/C20:1 (n-9)	< 0,5
Acide érucique	C22:1 n-9	< 0,2
Acide linoléique	C18:2 n-6	62-70
Acide Alpha-linolénique	C18:3 n-3	< 0,2
Acide gras saturés	AGS	10-16
Acide gras mono-insaturés	AGMI	15-26
Acide gras polyinsaturés	AGPI	62-70

On distingue deux types d'huiles de tournesol : huile tournesol classique et huile de tournesol oléique ; les teneurs en AG de ces deux huiles sont illustrées par la (figure 1) (VANDER VOSSEN *et al.*, 2007).

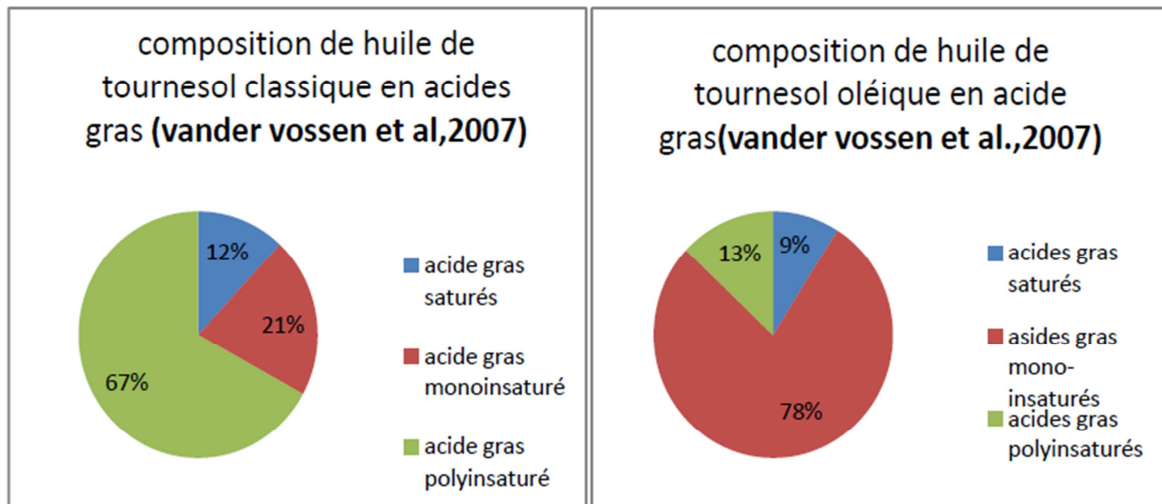


Figure 1. Représentation graphique de la composition en acides gras des deux types d'huiles de tournesol.

I.2.2. Phospholipides

Les phospholipides sont présents dans les huiles végétales dans des proportions variables selon la nature de l'huile et leurs conditions d'obtention ; la teneur de l'huile de tournesol est en moyenne comprise entre 0,5 à 1,3%.

I.3. Caractéristiques et propriétés

Comme toutes les huiles végétales très insaturées, l'huile de tournesol est sensible aux températures élevées ; elle ne doit pas être chauffée au-delà de 180°C (*WIBOUT, 1986*) à cause de sa richesse en AGPI, sensibles à la peroxydation (*MEDART, 2009*). Le *tableau III* résume les constantes de l'huile de tournesol.

Tableau III. Principales constantes physiques et chimiques de l'huile de tournesol (*MERRIEN, 1992*).

Constante	Valeur
Densité à 20°C	0.920 à 0.925
Viscosité à 20°C	51 à 57
Indice de réfraction	1.474 à 1.476
Indice d'iode	120 à 134
Indice de saponification	188 à 193

I.4. Utilisation

I.4.1. Utilisation alimentaire

L'huile de tournesol est consommée dans de nombreux pays, tant pour ses propriétés culinaires (friture et assaisonnement) que pour ses caractéristiques et diététiques (BEN, 2005). Elle confère, en effet, une bonne stabilité de l'huile à la cuisson et de bonne aptitude technologique pour la friture industrielle.

En alimentation humaine, l'huile de tournesol réduit le taux de cholestérol sanguin et l'apparition des MCV (ROGIS, 2002).

I.4.1.1. Huile pour friture et assaisonnement

La teneur en $\omega 3$ d'une huile destinée, à la fois, à la friture et à l'assaisonnement ne doit pas dépasser 2% des AG totaux, car la chaleur provoque l'isomérisation de cet AGPI et produit de nombreux composés indésirables, voire toxiques (isomères *trans*, monomères cyclique, polymères et les produits oxydés) (ROBERFROID *et al.*, 2008).

I.4.1.2. Huile pour assaisonnement

Les huiles utilisées pour l'assaisonnement sont des huiles dont la teneur en acide α -linoléique est supérieure à 2%. Les huiles riches en AGPI (principalement l'acide linoléique et l'acide α -linoléique) sont, en effet, plus sensibles à l'oxydation et doivent être renouvelées plus souvent (APFELBAUM *et al.*, 2009).

I.4.2. Utilisation non alimentaire

Bien que la production d'huile de tournesol soit principalement destinée à l'assaisonnement et à la friture, son utilisation pour les applications industrielles s'élargit au secteur non alimentaire. Les huiles de variétés à haute teneur oléique sont utilisées pures ou modifiées pour des applications dans les domaines de la lubrification, de la solvatisation ou encore, pour leur teneur en phytostérols ou d'autres AG dans les domaines pharmaceutique et cosmétique (GOTOR, 2008). Certaines utilisations non-alimentaires du tournesol se développent, en particulier pour la production de carburant diester (ANONYME, 2002).

II. Altération des huiles végétales

Lorsqu'elles sont extraites de leur environnement protecteur naturel, toutes les huiles végétales subissent au cours de leur stockage ou de leurs utilisations différentes altérations.

Celles-ci se traduisent par une perte de la valeur nutritionnelle et par la détérioration de leur qualité sensorielle.

Ces huiles végétales, du fait de leur richesse en acides gras mono- et/ou polyinsaturés, sont sujettes à des réactions d'altération par l'oxygène atmosphérique, sous l'effet des températures élevées ou bien sous l'action des ultraviolets. Le degré d'insaturation influe la vitesse d'oxydation, ce qui peut limiter la durée de conservation de l'aliment (SEKOUR, 2012).

II.1. Mécanisme d'altération des huiles végétales

Des phénomènes d'oxydation peuvent se produire durant le traitement des graisses à partir de matières premières jusqu'au stade d'aliment ainsi que pendant le stockage, la conservation et l'utilisation (DE MEULENER *et al.*, 2011). Les principales voies d'altération des lipides (*figure 2*) sont : l'Hydrolyse, la Thermo-oxydation Oxydation (Rancissement).

II.1.1. Hydrolyse

L'hydrolyse rompt les liaisons entre le glycérol et les acides gras favorisant ainsi l'apparition des mono- et di-acylglycérols, des acides gras libres et glycérol (BELITZ *et al.*, 2004).

La dégradation des lipides par hydrolyse des triglycérides provoque l'apparition d'un goût et d'une odeur rance.

Cette réaction peut se produire d'une part par voie « hydro-thermique » comme dans le cas des huiles de friture (apport d'eau par les denrées alimentaires). L'évaporation de l'eau entraîne avec elle des produits volatils (PERRIN, 1992). D'autre part, par voie « enzymatique », après action des lipases d'origine bactérienne et fongique agissant préférentiellement à l'interface eau-huile, d'où la nécessité d'une bonne dispersion du milieu. Les lipases hydrolysent les liaisons esters des glycérides et libèrent à partir des triglycérides des acides gras, des diglycérides et des monoglycérides ; lors du raffinage, ces enzymes sont dénaturées (UCCINI *et* DEBAL, 1992 ; ALLEN *et* HAMILTON, 1999).

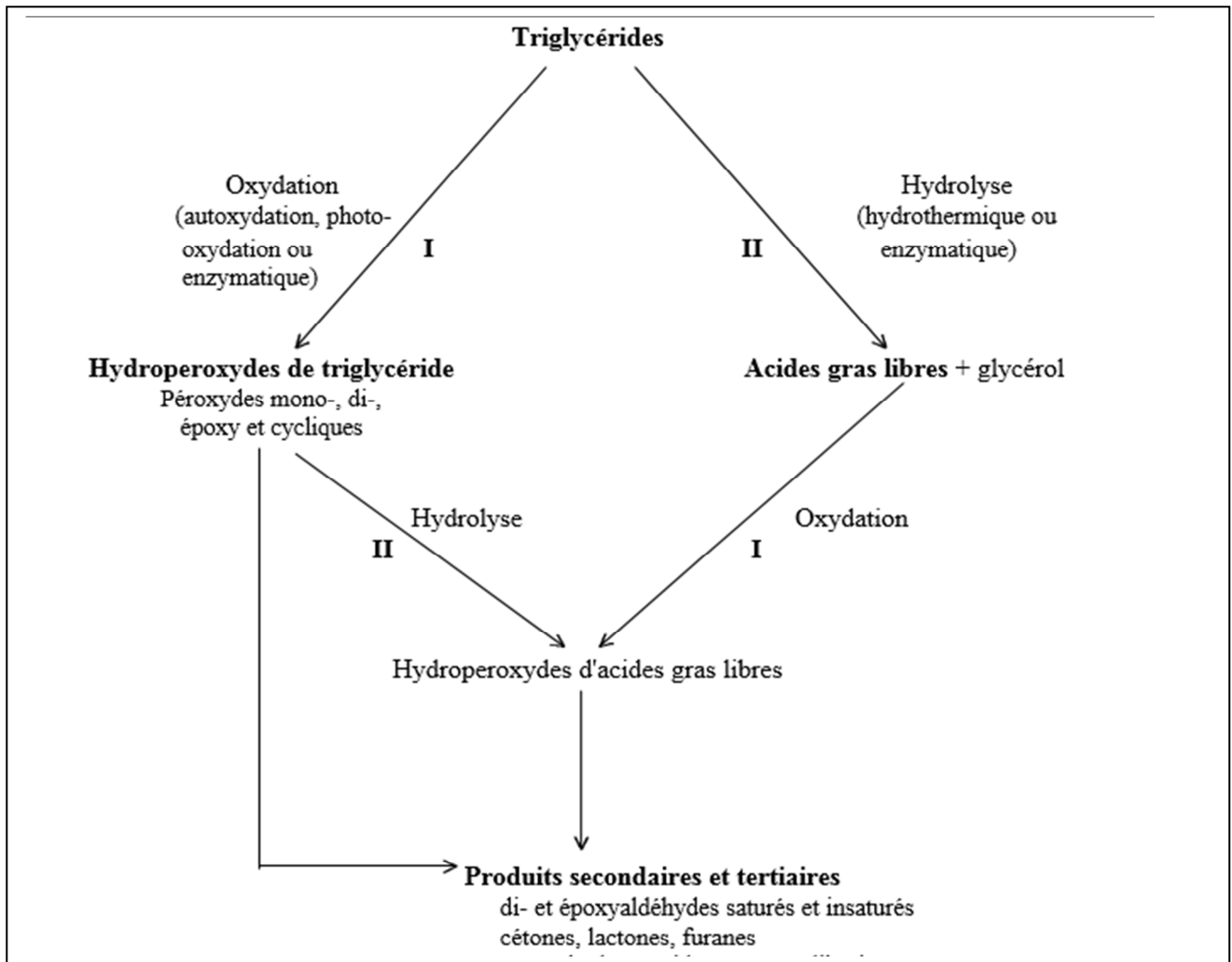


Figure 2 : Schéma simplifié des voies d'altération des lipides (BELITZ *et al.*, 2004).

II.1.2. Thermo-oxydation

L'emploi des corps gras pour frire, cuire ou rôtir certains aliments s'accompagne inéluctablement d'attaque thermo-oxydatives. Ces réactions augmentent la teneur de l'huile chauffée en produits d'altération et modifient leurs caractéristiques physico-chimiques et nutritionnelles (GUPTA, 2005).

II.1.3. Oxydation (Rancissement)

Le rancissement oxydatif des acides gras est un phénomène chimique, spontané, évolutif, irréversible et altératif. Il peut entraîner deux conséquences majeures: la dégradation des qualités nutritionnelles, sensorielles et physiques des aliments, et le développement de plusieurs pathologies, telles que des désordres intestinaux chroniques, l'artériosclérose, l'athérogenèse, les maladies neurodégénératives et divers types de cancer lorsque les produits

issus de l'oxydation sont consommés pendant longtemps (JESSUP *et al*, 2004; CHENG *et LI*, 2007; GUILLEN *et GOICOECHEA*, 2008).

En fonction des agents initiateurs, l'oxydation des lipides est classée en trois types (figure 3).

*l'auto-oxydation est catalysée par la température, les ions métalliques et les radicaux libres.

*la photo-oxydation est initiée par la lumière en présence de photo-sensibilisateurs.

*l'oxydation enzymatique est initiée par la lipoxygénase et la cyclooxygénase.

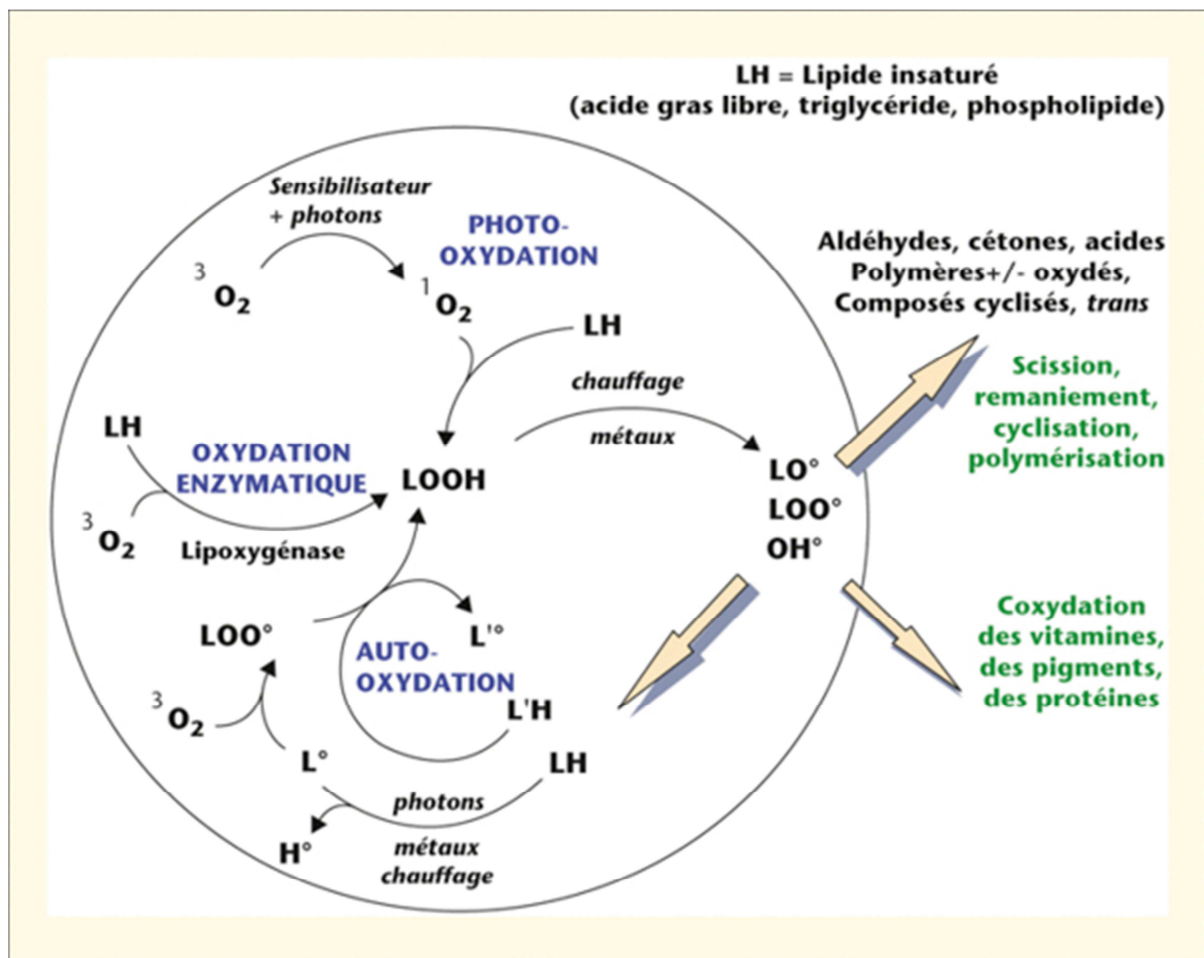


Figure 3 : Schéma des réactions d'oxydation des lipides (BERSET *et CUVELIER*, 1996).

II.1.3.1. Auto-oxydation

Il s'agit d'un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant en trois étapes. Une première réaction produit un radical libre par élimination d'un hydrogène de l'acide gras (initiation). Puis, les réactions s'enchaînent pour produire plusieurs radicaux libres (propagation) qui se combinent pour former des composés non radicalaires (terminaison).

➤ Initiation

Appelée aussi amorçage de l'oxydation, cette phase correspond à la formation de radicaux lipidiques libres par rupture homolytique d'un atome d'hydrogène adjacent à une double liaison allylique ou bisallylique.

Le lipide insaturé (RH) perd un proton (H°) pour former un radical libre (R°). Cette réaction se fait en présence d'un initiateur (I) de l'oxydation.



➤ Propagation

Le radical libre (R°) formé pendant l'amorçage primaire fixe très rapidement l'oxygène moléculaire à l'état normal (triplet) et forme un radical libre peroxyde instable. En effet, l'oxygène triplet ne se fixe pas directement sur un composé lipidique natif, mais sur un composé radicalaire.



L'interaction du radical (R°) avec l' O_2 nécessite une énergie d'activation très basse (*MIN et BOFF, 2002*) ; la vitesse de la réaction est très élevée lorsque la teneur en oxygène n'est pas limitée (*IVANOV, 1985*). Le radical peroxyde (ROO°) peut arracher un hydrogène d'un acide gras insaturé (RH) et générer un hydroperoxyde (ROOH) et un nouveau radical libre (R°).



Le radical libre (R°) formé peut continuer la réaction suivant le même principe (*JEANTET et al, 2006*).

➤ Terminaison

Le terme « terminaison » se réfère à un radical spécifique et non pas à la réaction globale (*SCHAICH, 2005*), car d'un point de vue pratique, la réaction d'oxydation lipidique ne s'arrête que lorsqu'il n'y a plus de doubles liaisons disponibles. La phase de terminaison correspond aux derniers stades de l'oxydation pendant lesquels les espèces radicalaires se recombinent pour former des produits non radicalaires, stables ($2R^\circ$, $R^\circ + ROO^\circ$ et $2ROO^\circ$) (*figure 4*), ce qui met fin aux cycles réactionnels. Les réactions de terminaison sont lentes lorsque la concentration en R° est basse (*POKORNY, 2003*).

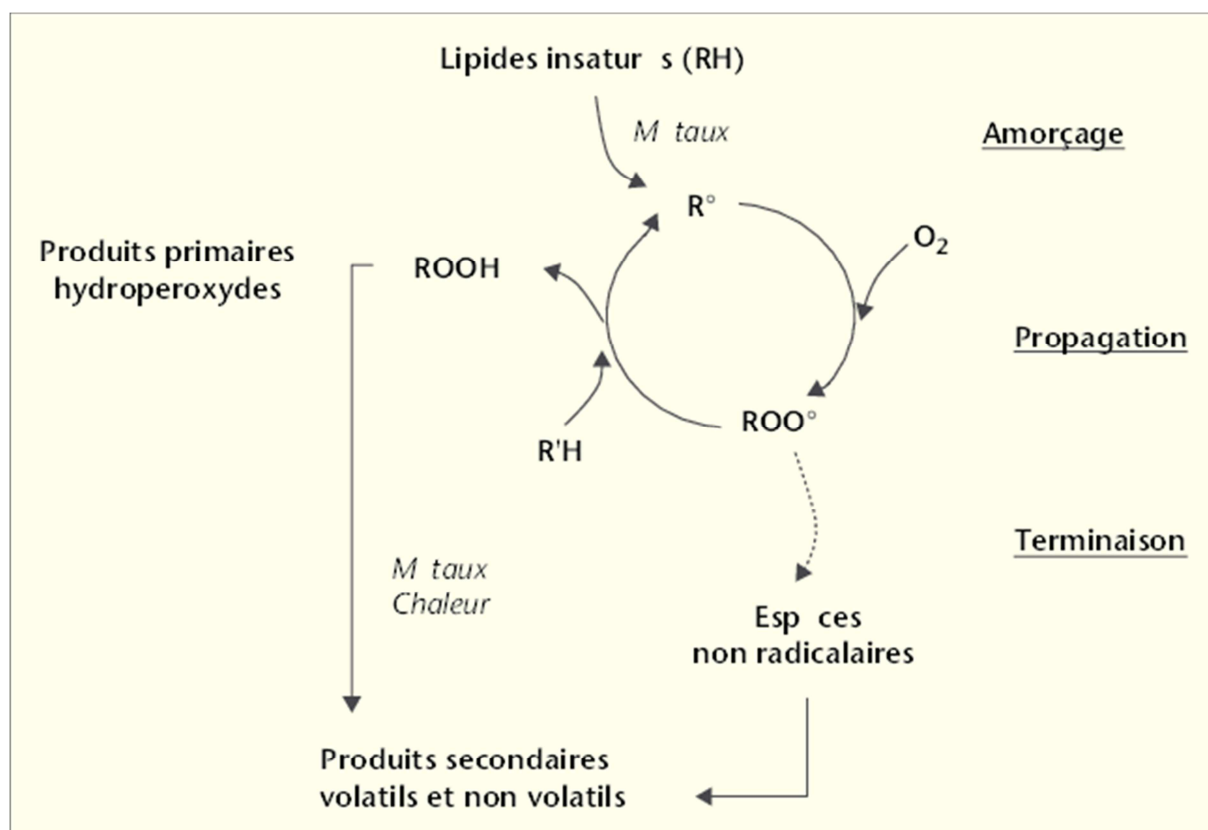


Figure 4 : Aperçu schématique de l'auto-oxydation des AGI (ANONYME, 2006)

II.1.3.2. Photo-oxydation

La photo-oxydation correspond à la dégradation oxydative des lipides en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs (CHOE et MIN, 2006 ; CHOE et MIN, 2009).

Les photo-sensibilisateurs (Sens) absorbent de l'énergie lumineuse et passent à l'état excité ($^3\text{Sens}$). Ils interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes. *les photo-sensibilisateurs de type I agissent comme les radicaux libres initiateurs et arrachent un hydrogène de l'AGI pour former un R° qui est capable de réagir avec la molécule d'oxygène dans son état fondamental.



*les photo-sensibilisateurs de type II réagissent dans leur état excité avec l'oxygène triplet ($^3\text{O}_2$) auquel ils transfèrent leur énergie pour donner un oxygène singulet ($^1\text{O}_2$).



L'oxygène singulet est très réactif et peut attaquer les AGI pour former les ROOH.



Par la suite interviennent, les réactions radicalaires en chaîne de l'auto-oxydation. Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par auto-oxydation.

II.1.3.3. Oxydation enzymatique

L'oxydation des lipides se produit par voie enzymatique principalement par l'action de la lipoxygénase. Cette dernière catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique et aboutit à la formation d'hydroperoxydes (*figure 5*).

Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases. D'autres enzymes sont susceptibles de catalyser l'oxydation des lipides, mais elles sont de loin moins actives que les lipoxygénases (*POKORNY, 2003*).

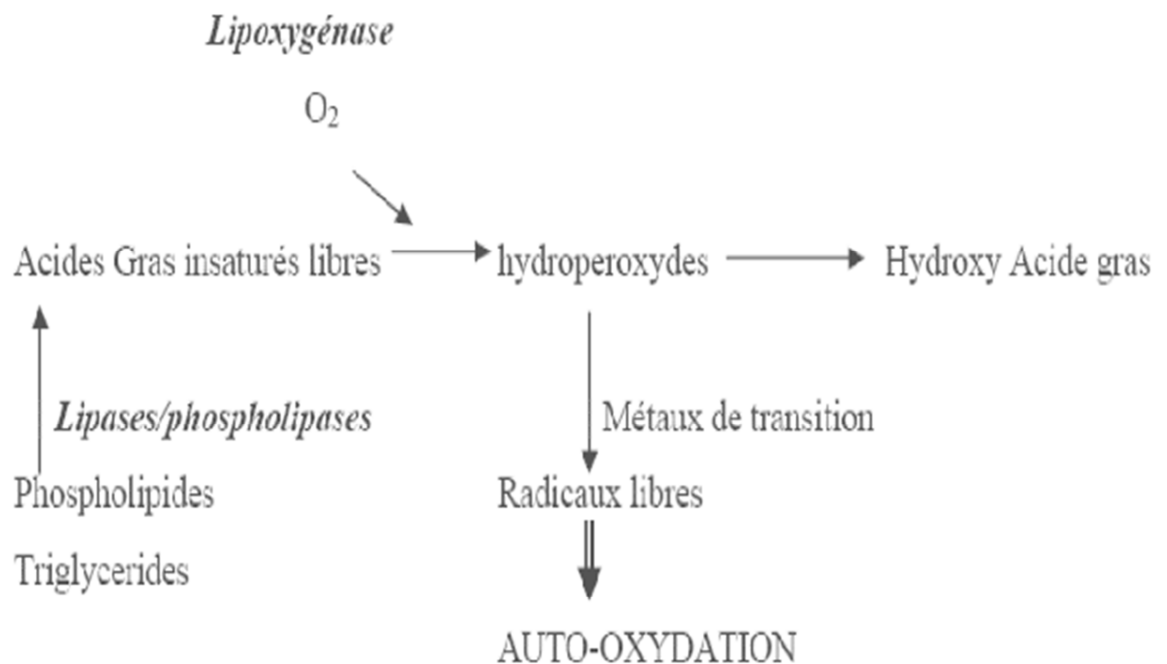


Figure 5 : Mécanisme d'initiation de la peroxydation lipidique par l'activité lipoxygénasique (*GERMAN et KINSELLA, 1985*)

II.2. Produits formés au cours de l'oxydation des lipides

Les produits formés lors de l'oxydation des CG sont illustrés dans la figure 6.

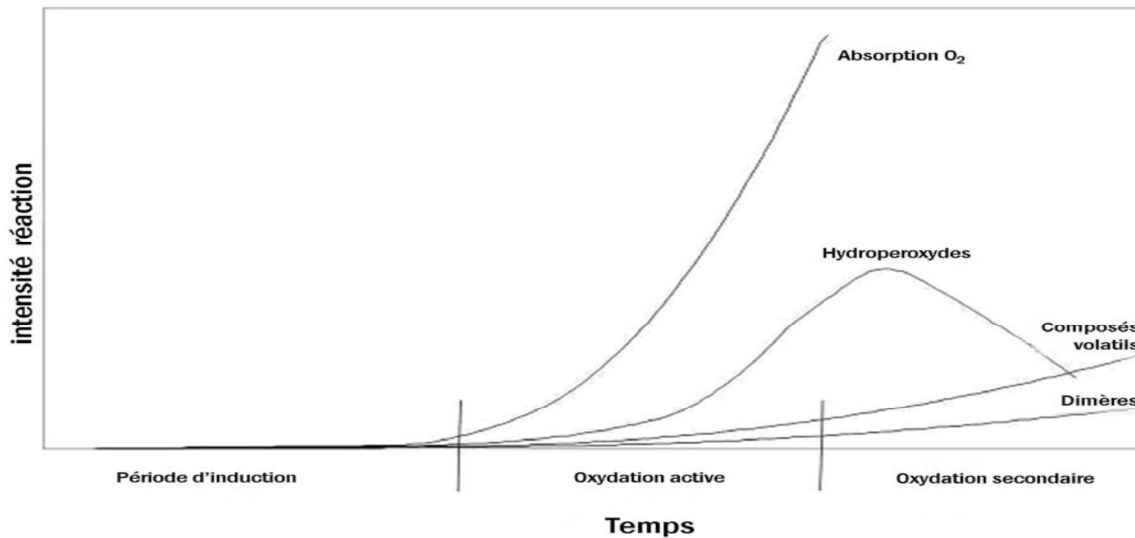


Figure 6: Différents produits formés au cours de l'oxydation.

II.2.1. Produits primaires

Ce sont les mêmes que ceux de l'auto-oxydation, c'est-à-dire des radicaux peroxydes, des hydroperoxydes et des R° (KANAZAWA *et al*, 2000).

II.2.2. Produits secondaires

Les hydro-peroxydes, produits primaires de la réaction, sont des molécules instables. Ils se décomposent sous l'effet de la chaleur ou des métaux en donnant naissance à des produits secondaires non radicalaires possédant des fonctions chimiques variées (aldéhydes saturés et insaturés, cétones, alcools...). Ces composés sont, soit des molécules de faible poids moléculaires volatils, soit des produits non volatils qui restent porteurs de la structure glycéridique initiale.

II.3. Facteurs favorisant l'oxydation

Le comportement vis-à-vis de l'oxydation des lipides est très variable ; ces variations peuvent être expliquées par l'influence de différents facteurs (ALAIS *et al*, 2008). Ces facteurs sont représentés dans le tableau VI.

Tableau VI : Facteurs favorisant l'oxydation (*MULTON, 2002*).

Facteurs internes	Facteurs externes
◆ Nature de la matière grasse (acides gras libres)	◆ Oxygène
◆ Insaturation (nombre et position)	◆ Température
◆ Dispersion (augmentant la surface d'échange avec O ₂)	◆ Lumière (radiation UV ou ionisation)
◆ Activité de l'eau > 0.3 (favorisant l'oxydation enzymatique et l'activité des métaux)	
◆ Enzymes (lipases et lipoxygénases)	
◆ Pigments (catalysant la photo-oxydation)	
◆ Métaux de transition (fer et cuivre)	

- **Influence de la température et de la concentration en oxygène**

Durant la réaction d'oxydation, une grande interaction existe entre la température et la concentration d'oxygène. Ainsi, il est assez difficile d'évaluer l'effet de ces facteurs individuellement. La solubilité de l'oxygène est très élevée à température ambiante ou à basse température (*ANDERO et al, 2003*). Pendant la phase de propagation, l'oxygène réagit rapidement avec les radicaux alkyl R° pour générer les hydroperoxydes ROOH (*VALESCO et DOBARGANES, 2002*).

La cinétique de formation du ROOH est largement élevée par rapport à leur décomposition. Par contre, lorsque la température augmente, la solubilité de l'oxygène diminue considérablement (*ANDERO et al, 2003*). La réaction d'initiation devient plus importante et la concentration des radicaux libres R° augmente. Ceci entraîne la formation des polymères, une réaction faisant intervenir les radicaux alkyl R° (*VALESCO et DOBARGANES, 2002*).

- **La lumière (les ultraviolets)**

La lumière joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes. Elle intervient dans la photo-oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs, tels que les hémoprotéines ou la riboflavine (*KAHOULI, 2010*).

- **La composition des acides gras**

Elle est très importante pour la stabilité à l'oxydation d'une huile. En effet, plus la teneur en acides gras insaturés est élevée, plus l'oxydation sera plus rapide (*CHEFTEL, 1977*).

- **Les métaux**

Ce sont des catalyseurs efficaces de l'oxydation, même à l'état de traces. L'initiation de l'oxydation lipidique par les métaux peut se faire par transfert d'électrons ou par formation de complexes de transition ou de complexes avec le peroxyde d'hydrogène qui catalysent l'auto-oxydation et la décomposition des hydroperoxydes par des réactions de type rédox.

Les mécanismes et les vitesses de l'oxydation initiés par les métaux de transition sont déterminés par plusieurs, facteurs tels que le potentiel d'oxydo-réduction, la présence d'agents chélatants, la phase de localisation du métal, et la disponibilité de l'oxygène ou des hydroperoxydes préformés.

- **La lipoxygénase**

Initialement isolée à partir du soja, puis de différentes légumineuses, elle est en fait présente chez de nombreuses plantes. En présence d'oxygène moléculaire, l'enzyme catalyse la formation d'hydroperoxydes selon un processus radicalaire ; les hydroperoxydes en position 13-(S) et 9-(R) sont les composés formés de façon majoritaire. Le rapport entre ces deux isomères dépend essentiellement de la spécificité de l'enzyme.

- **Activité de l'eau et l'état physique de l'eau**

Elle influence fortement la stabilité oxydative d'un aliment. La stabilité maximale des lipides est observée pour des A_w comprise entre 0,2 et 0,4. La vitesse relative d'oxydation des lipides augmente très significativement de part et d'autre de cette fenêtre. La vitesse de formation du peroxyde et la vitesse d'oxydation croissent avec l'augmentation de la teneur en eau (*POKORNY, 2003*).

II.4. Antioxydants

II.4.1. Définition

Ce sont des molécules capables d'interagir avec les radicaux libres et de mettre fin à la réaction en chaîne avant que les molécules vitales ne soient endommagées (*PELLY et al, 2003*).

Il existe des molécules naturelles (vitamine C et vitamine E) et synthétiques pouvant jouer ce rôle. Ce sont généralement des molécules phénoliques mono ou poly-hydratées.

La substitution par des groupements donneurs d'électron augmente la capacité anti-oxydante surtout si ces groupements sont placés en ortho ou para des fonctions hydroxylées et plus particulièrement si les groupements sont du type butyle ou éthyle. Pour être utilisées en industries agroalimentaires, il faut qu'elles ne soient pas toxiques, c'est la raison pour laquelle on recourt à des substances naturelles.

II.4.2. Mécanisme d'action

En présence de l'oxygène, l'oxydation des lipides insaturés ne peut pas être empêchée.

De plus, c'est une réaction irréversible ; cependant, elle peut être inhibée. Les antioxydants peuvent agir sur différentes étapes de l'oxydation. Ils réagissent généralement sur les radicaux libres produits pendant les phases d'initiation et de propagation et les rendent moins actifs. L'action préventive bloque l'initiation en complexant les catalyseurs et en réagissant avec l'oxygène ou en déviant de l'aliment les effets de la lumière ou des rayonnements (MARC *et al*, 2004).

II.4.2.1. Antioxydants de type I

Les antioxydants de type I sont des molécules ayant la capacité à inactiver les radicaux libres. Ils comprennent principalement des composées phénoliques. Les antioxydants primaires sont ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans le domaine alimentaire.

Ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres présents dans le milieu (*figure 7*). Il y a formation de nouveaux radicaux stables qui ne possèdent pas l'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides et la propagation s'arrête.



Figure 7: Mécanisme réactionnel des antioxydants type I (KORTENSKA *et al.*, 2002).

Parmi les composés phénoliques naturels, on retrouve :

* **α -tocophérol** qui est le plus utilisé. Il agit en faible quantité et il est encore largement présent dans les huiles végétales raffinées.

***le romarin** (*Rosemarinus officinalis*) est un extrait naturel utilisé en industries alimentaires.

***Les gallates** inhibent l'action de la lipoxygénase, leur solubilité en milieu hydrophobe est pratiquement nulle si la fonction acide carboxylique n'est pas totalement estérifiée.

***Ter butylhydroquinone (TBHQ)** qui est une molécule modérément soluble dans les phases grasses, elle est très utilisée au cours des procédés de raffinage des huiles car la molécule est très stable, n'entraîne pas de phénomène de coloration ni de mauvaises odeurs. C'est l'antioxydant de choix lors de la fabrication des chips.

II.4.2.2. Antioxydants de type II :

Les antioxydants secondaires sont considérés comme des antioxydants préventifs ; ils peuvent agir en éliminant ou en diminuant la concentration d'oxygène présent dans l'huile. On trouvera différentes classes de molécules comme :

***les agents chélateurs de métaux pro-oxydants** : ils piègent les métaux pro-oxydants (fer et cuivre) ; c'est le cas de l'acide citrique.

***Les antioxydants agissant sur le niveau énergétique de l'oxygène singulet** : c'est le cas des caroténoïdes.

***Les antioxydants secondaires synergistes** : ce sont des substances qui prolongent la durée de vie des antioxydants primaire comme par exemple l'acide ascorbique.

De manière générale, il est pertinent de combiner les antioxydants entre eux, en associant par exemple, l'efficacité d'un antioxydant primaire avec un antioxydant secondaire synergiste, prolongeant la durée de vie du premier, et un antioxydant secondaire chélateur de métaux (*JUDDE, 2004*).

Le choix d'un antioxydant pour une utilisation en industrie agroalimentaire est dicté par différents paramètres comme :

°la facilité d'incorporation dans le produit,

°la stabilité au pH et à la température,

°la tendance ou non à donner des modifications de coloration ou d'odeur,

°la disponibilité de la molécule et son coût.

Matériel et méthodes

I. Objectif du travail

L'objectif central de ce travail consiste en une évaluation de l'effet des conditions de stockage sur la qualité d'une huile végétale raffinée, 100% tournesol, dénommée « Fleurial », fabriquée par Cévital (*spa* Bejaïa). La particularité de cette huile est sa teneur élevée en acide linoléique (C18:2, ω 6) et sa carence en acide α -linoléique (C18:3, ω 3).

Notre démarche consiste à suivre quelques paramètres physico-chimiques de cette huile au cours de son stockage.

II. Conduite expérimentale

II.1. Choix de l'huile

Notre choix a porté sur l'huile « Fleurial » pour sa grande disponibilité sur le marché et sa large consommation, en dépit de son prix élevé en la comparant aux autres huiles raffinées. Les caractéristiques portées sur l'étiquette de l'emballage de cette huile sont mentionnées dans le tableau V.

Tableau V : Caractéristiques de l'huile « fleurial » portées sur l'étiquette de l'emballage

Fleurial
100% tournesol
Assaisonnement, cuire et frire, dorer et préparation de gâteaux
Riche en vitamine A, D et E
Sans cholestérol
Température conseillée : max 180°C
Réutilisation 10 fois
Date de fabrication : 10.02.2018
Date de péremption : 10.02.2020
Stockée à l'abri de la lumière et source de chaleur

II.2. Echantillonnage

L'huile « fleurial » utilisée dans la présente étude a été achetée chez un grossiste (marché de gros) sis à Tizi-Ouzou, le jour de sa réception de l'usine, le 16 / 02 / 2018. Immédiatement, cette huile a été répartie dans des bouteilles en plastiques en PET, de petits

volumes (50 cl) lesquelles ont été stockées pendant 88 jours dans des conditions retenues dans cette étude.

Les différentes conditions de stockage de ces échantillons d'huiles « fleurial » se présentent comme suit : sous le soleil à température ambiante ne dépassant pas les 26°C (soleil doux du mois d'avril), à température ambiante de laboratoire (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 au réfrigérateur (température de +4°C).

Le nombre d'échantillons par condition de stockage est de deux ; le premier flacon de chaque test a été analysé après un stockage de 51 jours, la deuxième série d'échantillons a été analysée après un temps de stockage de 88 jours. La *figure 8* récapitule le protocole expérimental de cette étude.

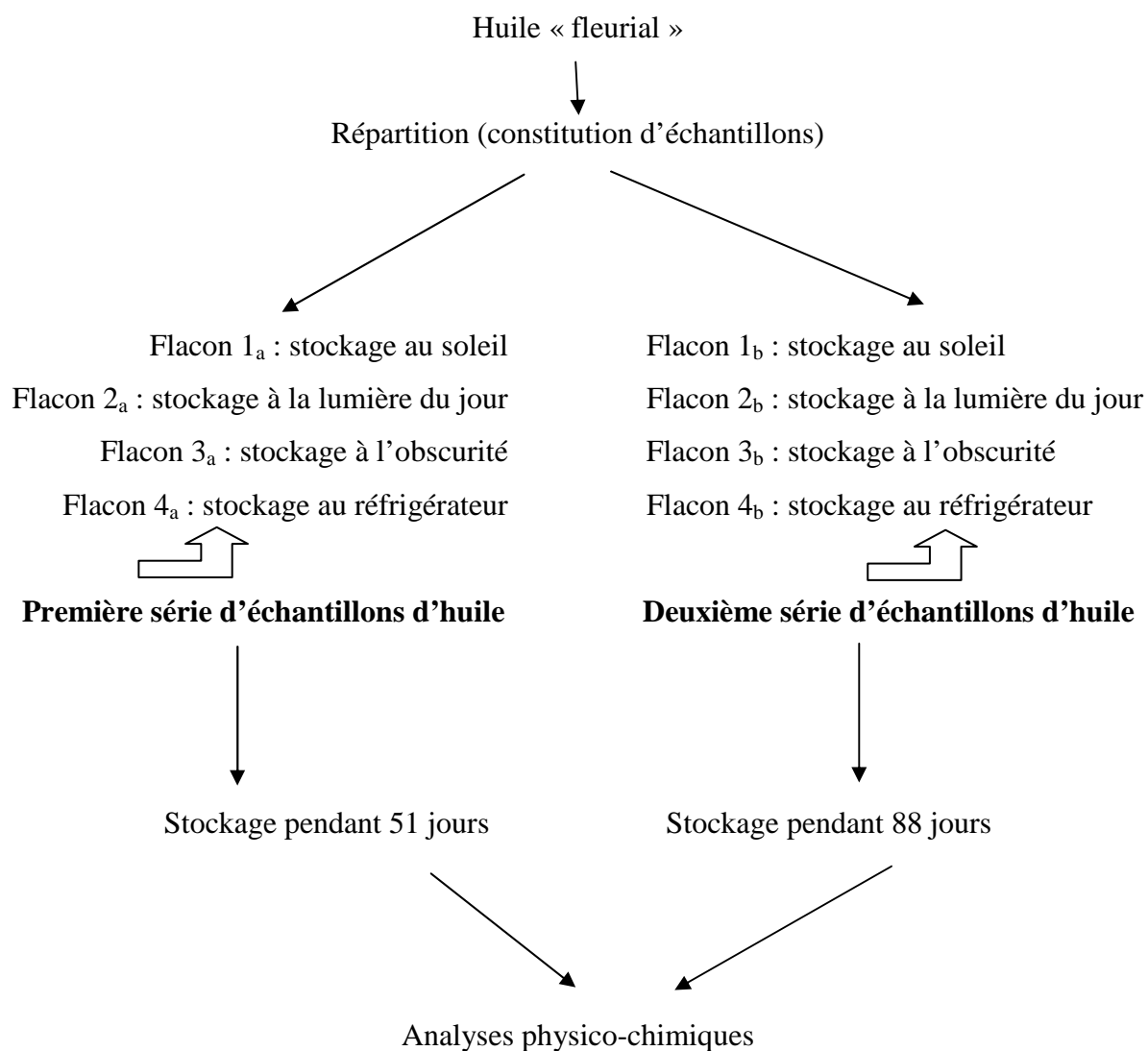


Figure 8 : Diagramme expérimental

III. Analyses physico-chimiques

III.1. Indices physiques

III.1.1. Teneur en eau (H%)

C'est la perte en masse subite par l'échantillon après chauffage exprimée en pourcentage de masse.

Principe

Il consiste à provoquer l'évaporation d'eau par chauffage d'une quantité connue d'huile dans une étuve réglée à 103 ± 2 °C jusqu'à élimination complète de l'eau (*BENOSMAN et MAMCHAOUI, 2005*). Les résultats sont exprimés par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

Soit :

m_0 : masse en gramme du bécher.

m_1 : masse du bécher de la prise d'essai

m_2 : masse en gramme du bécher et du résidu de la prise d'essai.

III.1.2. Densité

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température (*LION, 1955*).

Principe

La densité est déterminée en pesant dans une éprouvette de 5ml le même volume d'eau et d'huile prises à la même température. Elle est donnée par la formule suivante :

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

Soit :

m : poids de l'éprouvette vide.

m_1 : poids de l'éprouvette pleine d'eau.

m_0 : poids de l'éprouvette pleine de l'huile.

III.1.3. Viscosité

Elle 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. La viscosité est exprimée par la formule suivante :

$$\mu(C. po) = K(\rho_f - \rho)t$$

Sachant :

μ : La viscosité en centpoise

ρ_f : La densité de la balle de métal qui est égale à 8,02 g /ml.

ρ : Densité de l'huile.

t : Le temps de descente en minute ;

K : Constante du viscosimètre qui est égale à 35.

III.1.4. Composés polaires

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

Dans notre étude, la mesure des composés polaires de l'huile à l'état frais et les huiles stockées a été réalisée à l'aide d'un appareil dénommé, le « Testo 270 » (figure 9). 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.



Figure 9 : Appareil testo 270 (photo originale)

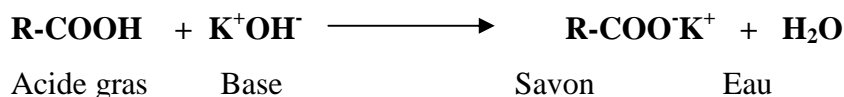
III.2. Indices chimiques

III.2.1. Indice d'acide (Norme française t60 204)

L'indice d'acide est défini comme étant le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité d'une huile. La détermination de l'acidité de l'huile extraite est une mesure qui a souvent une très grande importance commerciale. Elle se fait sur l'huile séchée et pesée.

Principe

Il Consiste à dissoudre une prise d'essai dans l'éthanol préalablement neutralisée par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium à (0,1 N) en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré, on titre les acides gras libres à l'aide de la même solution éthanolique (KOH) selon la réaction suivante :



L'acidité est exprimée par la formule suivante:

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

Sachant :

A : Acidité de l'huile (%).

N : Normalité de KOH (0,1N).

V : Volume de la chute de Burette KOH (ml).

M : Masse molaire de l'acide adapté pour l'expression = 282,5 g/mol pour l'acide oléique.

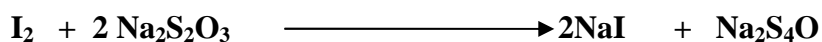
m : la masse en gramme (g) de la prise d'essai.

III.2.2. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la quantité de peroxydes présents dans une matière grasse. Les peroxydes sont des constituants caractéristiques de l'oxydation des acides gras insaturés, ils sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides. L'iode libéré est mesuré par la réaction avec le thiosulfate (LION, 1955).

Principe

Il est basé sur le traitement de l'huile en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI), le titrage de l'iode libéré se fait par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) à 0,01 N en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré selon la réaction suivante :



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

$$I_p(\text{meq } O_2/\text{Kg}) = \frac{N(V_1 - V_0) \times 1000}{P}$$

Soit :

I_p : Indice de peroxyde.

N : Normalité de Na₂S₂O₃ (0,01N).

V_1 : Volume de Na₂S₂O₃ utilisé dans le titrage (ml).

V_0 : Volume de Na₂S₂O₃ pour l'essai à blanc (ml).

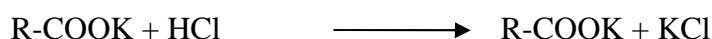
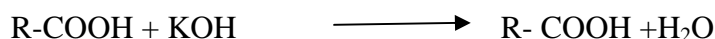
P: Poids de la prise d'essai (g).

III.2.3. Indice de saponification

L'indice de saponification, représente la quantité en milligrammes de KOH (potasse) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres et les glycérides contenus dans un gramme de corps gras, est déterminé en mélangeant un volume d'huile avec de la potasse et titration avec de l'acide chlorhydrique.

Principe

Il consiste à saponifier une prise d'essai par KOH alcoolique sous réfrigérant à reflux pendant 1h .Le titrage de l'excès de KOH par une solution de HCL à 0,5N en présence de phénophtaléine.



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

$$I_s(\text{mg KOH/g}) = \frac{N \times Eq \times (V_0 - V_1)}{P}$$

Soit:

V_0 : Volume en ml de HCL utilisé pour l'essai à blanc.

V_1 : Volume en ml de HCL utilisé pour l'échantillon à analyser.

N : Normalité de la solution d'acide chlorhydrique en g.

E_q : masse molaire du KOH en g/mol (56.1g/mol).

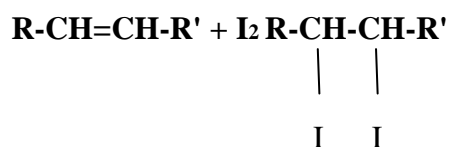
m : prise d'essai en g.

III.2.4. Indice d'iode

Cet indice mesure globalement le degré d'insaturation d'une matière grasse en déterminant le nombre de grammes d'iode se fixant sur les doubles liaisons présentes dans 100g de lipides. Les matières grasses animales très saturées, ont des indices d'iode de l'ordre de 45, dans les huiles végétales, cette valeur atteint 150 (LION, 1955).

Principe

Il consiste en une addition, à une prise d'essai d'une solution de monochlorure d'iode dans un mélange formé d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Après un temps donné (30 min) de réaction, on détermine l'excès d'halogène par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau distillée puis par titrage de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Les réactions qui se déroulent sont les suivantes :



L'indice d'iode est exprimé par:

$$I_i(gI_2|100g) = N(V_0 - V) \times 12.69/P$$

Soit :

I_i : Indice d'iode

V_0 : Volume (en ml) de Na₂S₂O₃ (0,1 N) nécessaire pour titrer l'essai à blanc.

V : Volume (en ml) de Na₂S₂O₃ (0,1 N) nécessaire pour titrer l'excès d'iode.

P : Prise d'essai (g) de l'échantillon.

N : Normalité de la solution de Na₂S₂O₃ (0,1 N).

12,69 : Masse d'iode correspondant à 1ml de thiosulfate de sodium pour 100g de corps gras.

IV. Analyse statistique

Le traitement statistique des résultats d'analyses physico-chimiques obtenus dans notre étude (densité, acidité, indice de peroxyde, etc.) a été réalisé grâce au logiciel *Stat box* 6.4. C'est une analyse de la variance à deux facteurs (Durée de stockage et type de stockage : soleil, lumière, obscurité et réfrigérateur).

L'intégration des résultats de nos analyses s'est fait selon les seuils de probabilité suivants :

- Probabilité $\geq 0,05$ \longrightarrow . différence non significative (NS)
- Probabilité $\leq 0,01$ \longrightarrow * différence significative (S)
- Probabilité $\leq 0,05$ \longrightarrow ** différence hautement significative (HS)
- Probabilité ≤ 0.001 \longrightarrow *** différence très hautement significative (THS)

Résultats et discussion

L'objectif de cette étude consiste à déterminer l'effet des conditions de stockage sur la qualité de l'huile de tournesol raffinée, de marque « fleurial », commercialisée par le groupe « Cévital ».

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) à l'obscurité ou à la lumière du jour ou sous le soleil (*figure 10*). La durée de stockage a été fixée à 88 jours.

Cette huile est particulièrement riche en acides gras polyinsaturés, notamment l'acide linoléique. Sous l'effet du raffinage, cette huile se trouve carencer en molécules anti-oxydantes, ce qui expose davantage ses AGPI constitutifs aux réactions d'altérations durant son entreposage. L'évolution de la qualité de cette huile en fonction du type de stockage a été suivie en déterminant quelques paramètres physico-chimiques.

I. Caractéristiques physicochimiques de l'huile de tournesol fraîche

L'huile de tournesol, de marque « fleurial » utilisée dans notre étude a été achetée dans le marché de gros, chez les grossistes, le jour de sa réception. 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 « Fleurial » avant stockage.

Indices physico-chimiques	Teneur	Norme du <i>Codex STAN 23-1981</i>
Densité (20°C)	0,9201	0,918 – 0,923
Indice de saponification	193,4	188 – 194 mg de KOH/g d'huile
Indice d'iode	114	110 – 141 g I ₂ / 100 g d'huile
Indice de peroxyde	1,8 mEq	Max. 10 mEq d'O ₂ peroxydique / kg
Acidité (%)	0,083	0,3%
Humidité (%)	0,0048	Néant
Viscosité	43,866	55-61 centpoise
Composés polaires totaux	6,5%	/

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

Dans notre étude, cette évaluation a été réalisée en déterminant un certain nombre de paramètres physico-chimiques. Les analyses ont été effectuées après 88 Jours de stockage.

II.1. Evaluation des paramètres physiques

II.1.1. 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 10*). 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 « fleurial » exposés à la lumière du jour et au soleil ont changé de couleur ; ce changement est plus apparent après 88 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.

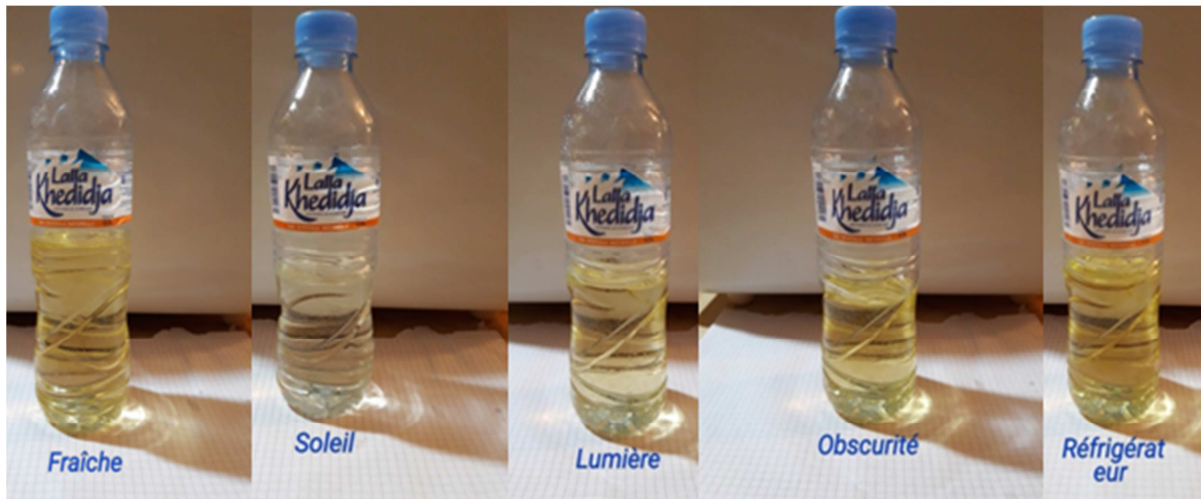


Figure 10 : Variation de la couleur des échantillons d’huile de tournesol raffinée « fleurial » en fonction des conditions de stockage.

II.1.2. 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 « fleurial » utilisée dans notre étude a une humidité de 0,0048% ; cette valeur est nettement inférieure à celle enregistrée par *BOURICHA et CHERIEF (2014)*, qui est de 0,038% ; 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 tournesol raffinée fraîche et l’évolution de l’humidité de ces échantillons au cours du stockage sont ordonnés dans le *tableau VII*.

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

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	0,0048	0,011	0,013
Lumière	0,0048	0,009	0,011
Obscurité	0,0048	0,012	0,016
Réfrigérateur	0,0048	0,015	0,019
Nome du <i>Codex</i>	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 l'obscurité avec un pourcentage de 0,018%. En revanche, une humidification moins prononcée a été notée pour les échantillons d'huile exposée au soleil et à la lumière du jour 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. *BOURICHA et CHERIEF (2014)* ont enregistré un maximum de 0,099% après 10 cycles de fritures.

D'après la *figure 11*, on constate que l'évolution de l'humidité est proportionnelle à la durée de stockage. Une humidification excessive d'une huile pendant le stockage pourrait être dû à la formation de composés volatils consécutifs au déroulement des réactions d'oxydation. En effet, l'eau et le dioxyde de carbone sont les produits terminaux de l'oxydation des AGPI.

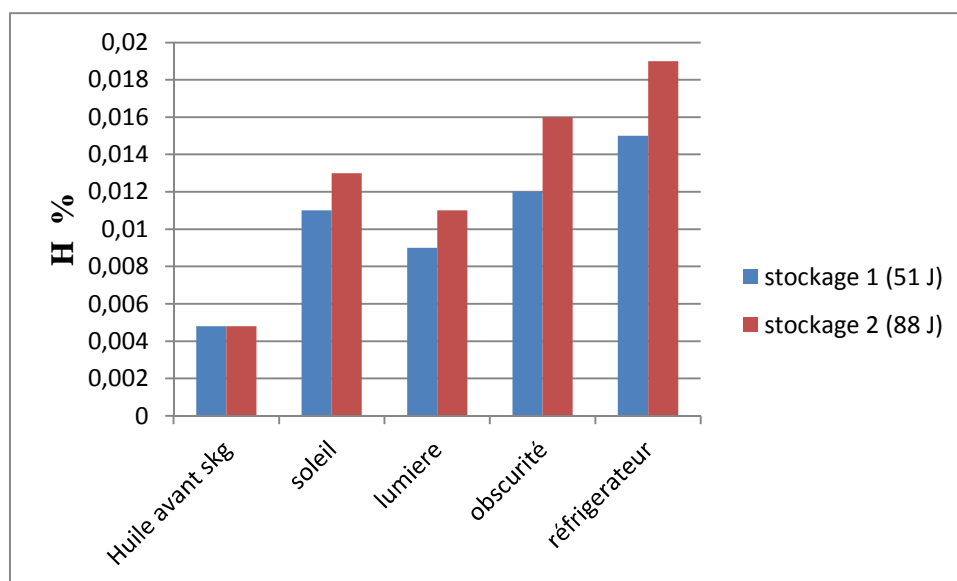


Figure 11: Evolution de l'humidité des huiles en fonction de la durée de stockage.

II.1.3. 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 « fleurial » testée dans notre étude expérimentale a une densité de 0,920, conforme à la norme du *Codex STAN 23-1981*.

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

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

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	0,920	0,921 ^a ± 0,003	0,922 ^a ± 0,002
Lumière	0,920	0,922 ^a ± 0,001	0,923 ^a ± 0,001
Obscurité	0,920	0,917 ^b ± 0,001	0,916 ^b ± 0,002
Réfrigérateur	0,920	0,919 ^b ± 0,001	0,918 ^b ± 0,003
Norme du <i>Codex</i>	0,918 – 0,923		

Ces valeurs sont une moyenne de 3 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 CHAMI 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 12). 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 exposés 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.

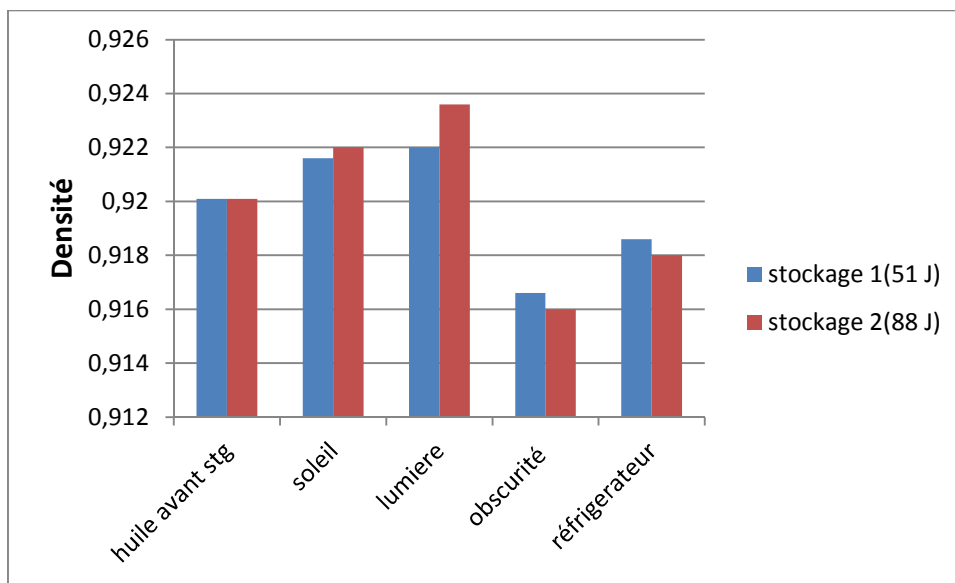


Figure 12 : Evolution de la densité des huiles en fonction de la durée le stockage.

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 9).

Tableau IX : 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	11,478	0,00032		
VAR.FACTEUR 2	0	1	0	0,035	0,84752		
VAR.INTER F1*2	0	3	0	0,382	0,7695		
VAR.RESIDUELLE 1	0	16	0			0,002	0,24%

NB : facteur1 : durée de stockage ; facteur 2 : type de stockage.

II.1.4. 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 tournesol raffinée, de marque « fleurial », 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 BOURICHA et CHERIEF (2014) sur la même marque d'huile, pour laquelle la valeur notée a été de 42,933 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 X*.

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

Type \ Durée	Durée		
	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	43,866	44,102 ^a ±0,45	44,996 ^b ±0,13
Lumière	43,866	44,182 ^a ±1,15	44,870 ^a ±0,13
Obscurité	43,866	41,498 ^c ±0,22	41,655 ^c ±0,14
Réfrigérateur	43,866	42,670 ^b ±0,029	42,658 ^b ±0,024
Norme du <i>Codex</i>	55-61 centpoise		

Ces valeurs sont une moyenne de 3 répétitions

Comme pour la densité, la viscosité des échantillons d'huile de tournesol raffinée de marque « Fleurial » 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).

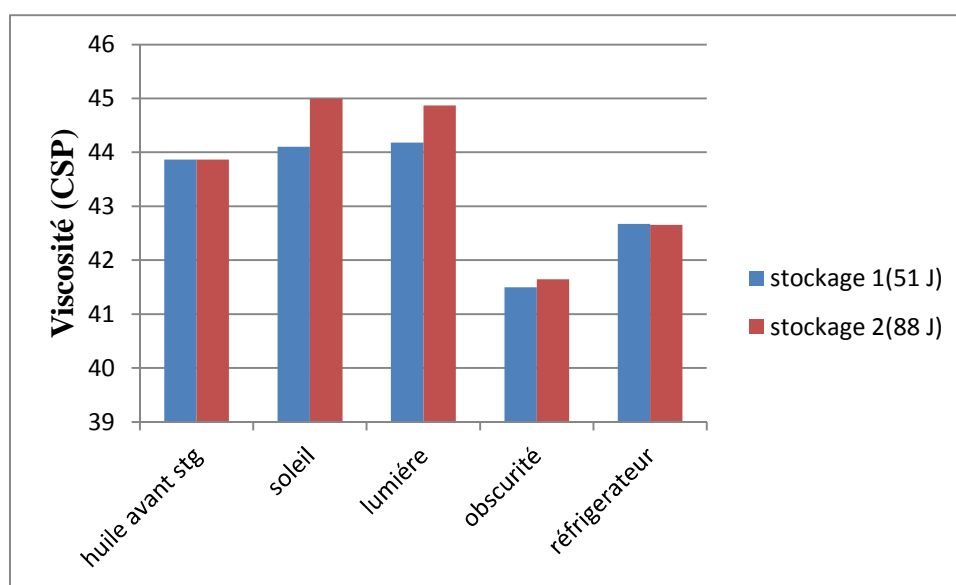


Figure 13 : Evolution de la viscosité des huiles en fonction de la durée de stockage.

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 XI). Le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5%, a réparti les échantillons dans trois groupes homogènes (A, B et C) (Annexe 10).

Tableau XI : 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	1,105	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%

NB : facteur1 : durée de stockage ; facteur 2 : type de stockage.

I.1.5. 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 dimères 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, 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 XII*.

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

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	6	8	8,5
Lumière	6	8	8,5
Obscurité	6	7	7
Réfrigérateur	6	7,5	8
Norme du <i>Codex</i>	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, 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 14 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.

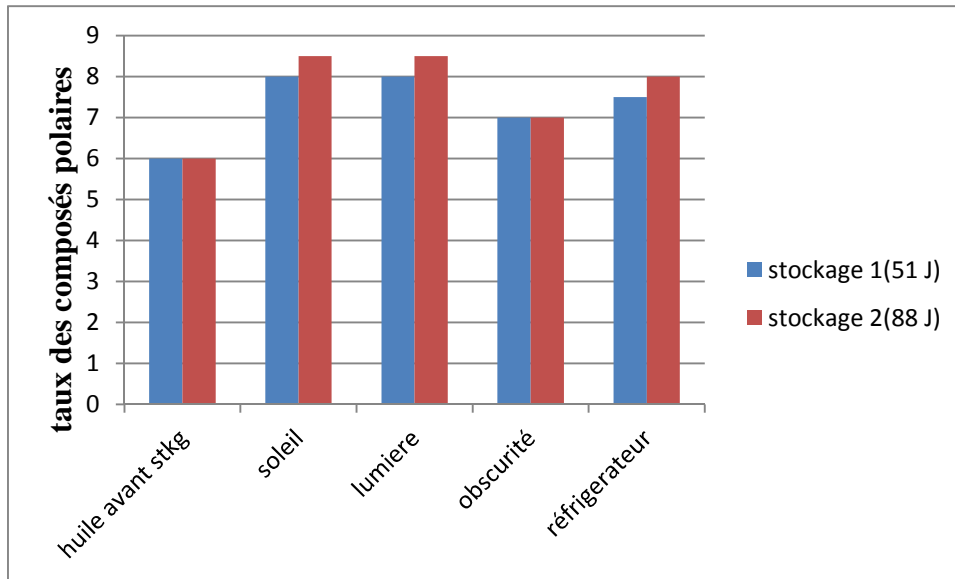


Figure 14: Evolution du taux des composés polaires des huiles en fonction de la durée de stockage.

II.2. Evolution des paramètres chimiques

II.2.1. Acidité

L'acidité est le pourcentage d'AGL exprimé conventionnellement en acide oléique pour une grande majorité des CG. Sa détermination est un bon moyen pour évaluer le degré d'altération d'une huile.

Il s'agit d'un paramètre pas directement liés à des problèmes toxicologiques, mais tantôt un indicateur de manque de qualité (altération par hydrolyse) des CG, tantôt un indicateur d'authenticité (degrés d'acidité pour les huiles vierge non raffinées). Ce paramètre est lié à la qualité organoleptique (plus particulièrement en ce qui concerne les AG à courtes chaînes), mais surtout au fait qu'une haute teneur en AGL peut favoriser les dégradations oxydatives des huiles et des MG (*DE MEULENEAR et al., 2011*).

L'acidité de l'huile fraîche (avant stockage) analysée dans notre étude a été estimée à 0,083% ; cette valeur est inférieure à celle enregistrée par *BOURICHA et CHERIEF (2014)*, qui est de 0,093%. Par contre, elle est supérieure à celle enregistré par *TRACHE et KECELI (2014)*, qui est de 0,051%

Durant le stockage, l'acidité de cette huile augmente. Les valeurs des échantillons dans notre étude expérimentale sont portées par le tableau XIII.

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

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	0,083	0,102 ^a ±0,015	0,130 ^{ab} ±0,004
Lumière	0,083	0,092 ^b ±0,001	0,105 ^{ba} ±0,008
Obscurité	0,083	0,089 ^b ±0,0015	0,09 ^b ±0,0005
Réfrigérateur	0,083	0,085 ^b ±0,0011	0,087 ^b ±0,0005
Norme du <i>Codex</i>	0,3%		

Ces valeurs sont une moyenne de 3 répétitions

Durant le stockage, l'acidité des échantillons d'huile de tournesol a augmenté de façon significative (*tableau XIII*). 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.

L'analyse de l'évolution de ce paramètre en fonction de la durée de stockage (*figure 16*) a fait apparaître 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*). L'utilisation de cette marque d'huile en fritures a induit une forte acidification. Selon *KALAPATHY et PROCTOR, 2000*, le taux d'AGL augmente d'une manière très hautement significative pendant la friture. Ainsi les valeurs enregistré par *HAMRANI et NAIT AMER (2014)* après 10 fritures est estimée à 269,04%.

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*).

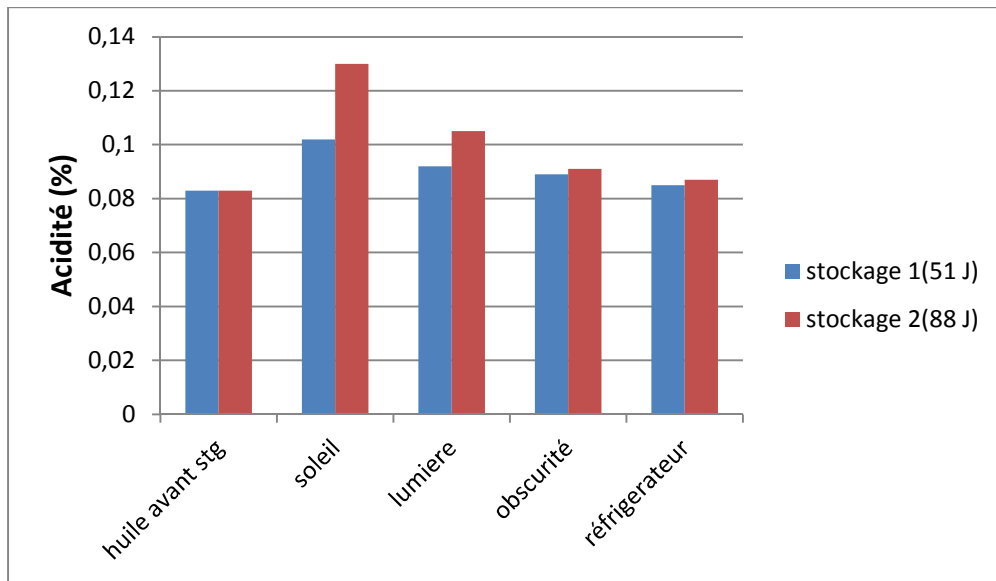


Figure 15: Evolution de l'acidité des huiles en fonction de la durée de stockage.

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 « type de stockage » a un effet très hautement significatif ($p = 0,00001$) sur l'acidité de l'huile étudiée, quant à la « durée de stockage » montre un effet hautement significatif ($p=0,00234$) sur l'acidité. L'interaction entre le type et la durée de stockage ressort un effet hautement significatif ($p=0,00352$) sur l'acidité de l'huile (tableau XIV). Le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% a regroupé les échantillons dans deux groupes homogènes (A et B) (*Annexe 11*).

Tableau XIV : Analyse de la variance de l'acidité

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	0,005	23	0				
VAR.FACTEUR 1	0,003	3	0,001	22,257	0,00001		
VAR.FACTEUR 2	0,001	1	0,001	13,115	0,00234		
VAR.INTER F1*2	0,001	3	0	6,887	0,00352		
VAR.RESIDUELLE 1	0,001	16	0			0,007	6,61%

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

II.2. Evolution de l'indice de peroxyde

D'après *ROLLAND (2004)*, la mesure de l'oxydation d'un corps gras en temps réels se fait par la mesure de l'indice de peroxyde (IP) ; une valeur élevée de cet indice signifie que le CG est rance (*FRENOT et VIERLING, 2001*).

L'IP constitue l'un des critères utilisé dans l'appréciation de la qualité des huiles. Il sert à évaluer l'état d'oxydation d'une huile au cours du stockage ; la valeur de cet indice chimique ne doit pas dépasser 10 mEq O₂ / kg (*SNIMA, 2003*).

Selon *BONNEFIS (2005)*, les peroxydes, représentant les premiers produits d'oxydation, sont des composés chimiquement instables ; ces groupes d'atomes visent à stabiliser leur énergie par l'arrachement d'un proton d'une molécule d'AG.

La valeur de l'IP de l'huile de marque « fleurial » fraîche (avant stockage) utilisée dans notre étude est de 1,8 mEq O₂/kg ; cette valeur est proche de celle enregistrée par *KECILI et TRACHE (2014)*, avec une valeur de 1,61 mEq O₂/kg. Par contre, *HIMED et MEZIANI (2015)*, ont trouvés 5,1 mEq O₂/kg.

Donc, les conditions de récoltes, de raffinage et de stockage peuvent être à l'origine de la formation des peroxydes de l'huile fraîche.

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

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

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	1,8	6,5 ^a ± 0,5	8,3 ^a ± 0,28
Lumière	1,8	6,8 ^a ± 0,28	7 ^a ± 0,5
Obscurité	1,8	3,8 ^b ± 0,57	4 ^b ± 0,86
Réfrigérateur	1,8	3,5 ^b ± 1,73	3,6 ^b ± 1,21
Norme du <i>Codex</i>	10 mEq O ₂ /kg		

Ces valeurs sont une moyenne de 3 répétitions

Il ressort clairement de ce tableau, une forte peroxydation de l'huile exposée au soleil par rapport aux autres échantillons ; une plus grande valeur a été obtenue, soit 8,3 mEq O₂/kg. La deuxième grande valeur a été enregistrée par l'huile exposée à la lumière du jour, avec une valeur de 7 mEq O₂/kg. En revanche, les huiles maintenues au réfrigérateur et à l'obscurité ont enregistré les valeurs les plus faibles, qui sont respectivement de 4 mEq O₂/kg et 3,6 mEq O₂/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 (ROO°) à partir des radicaux libres instables (R°) 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 ; les taux enregistrés ont été respectivement de 361% et 289%. Cependant, les échantillons d'huile stockés à l'obscurité et au réfrigérateur ont enregistré les pourcentages les plus bas, 122 % et 100 % 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 photo-sensibilisateurs 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.

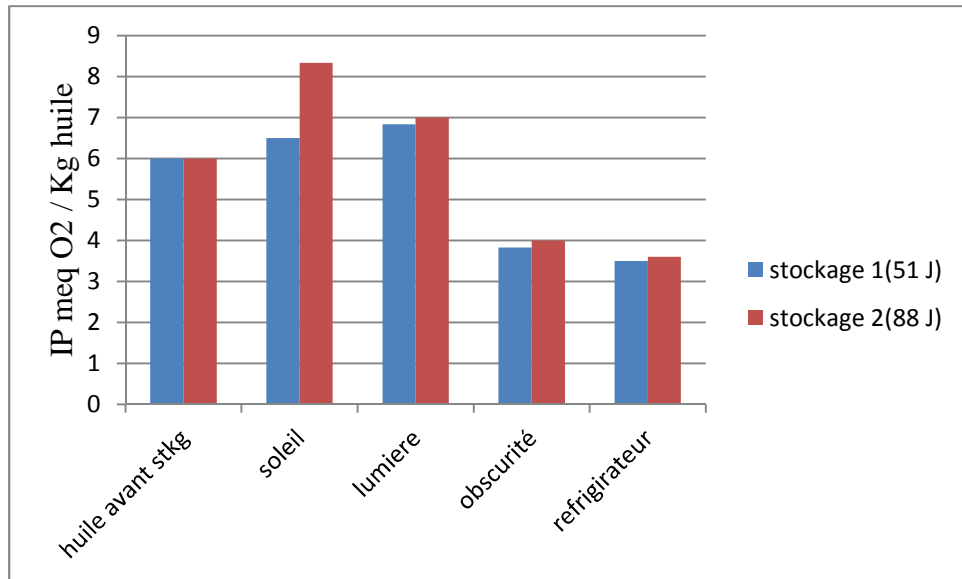


Figure 16 : Evolution de l'indice de peroxyde des huiles en fonction de la durée de stockage.

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, alors que la « durée de stockage » a montré un effet non significative ($p=0,13196$). Par contre, l'interaction entre ces deux facteurs a révélé un effet non significatif ($p=0,28597$) sur l'indice de peroxyde de l'huile analysée (tableau XVI). Le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% a révélé que l'indice de peroxyde est influencé par le type en regroupant les échantillons en deux groupes homogène (A et B) (*Annexe 12*).

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

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	89,48	23	3,89				
VAR.FACTEUR 1	71,88	3	23,96	30,767	0		
VAR.FACTEUR 2	1,927	1	1,927	2,474	0,13196		
VAR.INTER F1*2	3,213	3	1,071	1,375	0,28597		
VAR.RESIDUELLE 1	12,46	16	0,779			0,882	16,19%

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

II.2.3. 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).

La valeur de l'indice de saponification de l'huile fraîche (avant stockage) analysée dans notre étude est de 193,4 mg KOH/g. Elle est supérieure à la valeur enregistrée par KECILI et TRACHE (2014) qui est de 189,01mg KOH/g de la même marque d'huile (fleural).

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 XVII). 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 2,3% et 1,53%. 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 XVII : Variation de l'indice de saponification des échantillons d'huiles en fonction du type de stockage.

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	193,4	189,326 ^c ±0,01	188,947 ^c ±0,387
Lumière	193,4	190,875 ^b ±0,226	190,423 ^b ±0,534
Obscurité	193,4	192,669 ^a ±0,759	192,606 ^a ±0,808
Réfrigérateur	193,4	193,060 ^a ±0,640	192,306 ^a ±1,429
Norme	188-194 mg KOH /g		

Ces valeurs sont une moyenne de 3 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 tournesol 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. 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. Dans cette étude, les températures de

stockage des huiles sont faibles, ce qui explique cette légère diminution de l'indice de saponification, même après un stockage de 88 jours (*figure 17*).

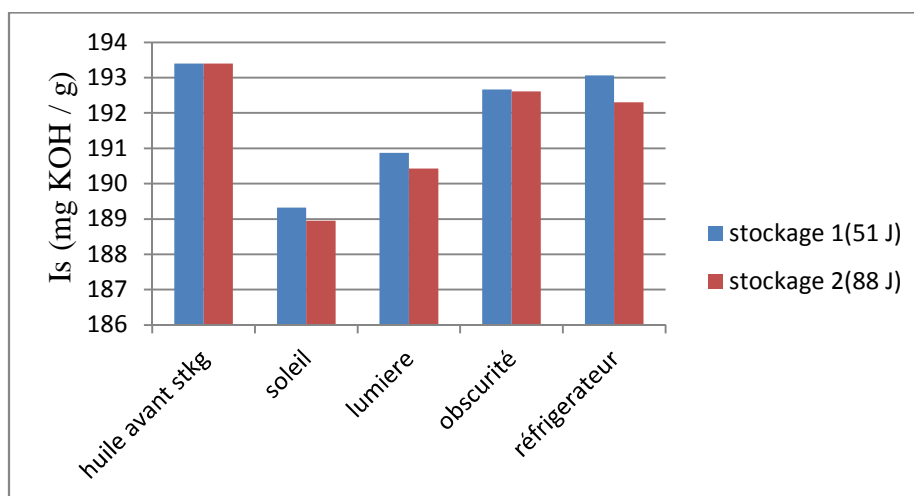


Figure 17: Evolution de l'indice de saponification des huiles en fonction de la durée de stockage.

L'analyse statistique à deux facteurs (type et durée de stockage) a révélé un effet très hautement significative ($p=0$) du type de stockage et un effet non significatif ($p=0,54435$) de la durée de stockage sur l'indice de saponification. L'interaction entre ces deux facteurs a montré un effet non significatif ($p=0,54064$) (*tableau XVIII*). Le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% révèle que l'indice de saponification est influencé par le type de stockage, en regroupant les échantillons en 3 groupes (A, B et C) (*Annexe 13*).

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

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	62,541	23	2,719				
VAR.FACTEUR 1	52,818	3	17,606	33,766	0		
VAR.FACTEUR 2	0,207	1	0,207	0,396	0,54435		
VAR.INTER F1*2	1,174	3	0,391	0,75	0,54064		
VAR.RESIDUELLE 1	8,342	16	0,521			0,722	0,38%

NB : facteur 1 : durée de stockage ; facteur 2 : type de stockage.

II.2.4. Evolution de l'indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer le degré d'insaturation globale d'une matière grasse. Il pourra nous renseigner sur la stabilité oxydative de l'huile (*VINAIXA et al., 2005*).

L'huile de marque « fleurial » utilisée dans notre étude a indice d'iode de 109,012 g I₂/ 100g d'huile; cette valeur est largement inférieure à la valeur enregistrée par *KECILI et TRACHE (2014)*, sur la même marque d'huile, soit 129,91g I₂ / 100 g d'huile.

Durant le stockage, et contrairement à l'indice de saponification, il s'est produit une haute diminution du nombre d'insaturations dans les acides gras constitutifs de cette marque d'huile quelque soit le type de stockage (*tableau XIX*). Cette diminution est plus significative pour les échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour, 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 XIX : Variation de l'indice d'iode des échantillons d'huile en fonction du type de stockage.

Durée \ Type	0 jour	51 jours	88 jours
Soleil	109,012	92,002 ^d ±1,26	89,887 ^d ±1,93
lumière	109,012	95,175 ^c ±1,90	94,117 ^c ±2,56
obscurité	109,012	107,633 ^a ±1,59	107,442 ^a ±2,86
réfrigérateur	109,012	103,635 ^b ±2,22	100,25 ^b ±1,90
Norme du <i>Codex</i>	110 – 141 g I ₂ / 100 g d'huile		

Ces valeurs sont une moyenne de 3 répétitions

La diminution des valeurs de l'indice d'iode est la preuve concrète du déroulement des réactions d'oxydations notamment dans les huiles entreposées. 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.

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 wiijs.

Le prolongement de la durée de stockage n'a pas montré une diminution significative de cet indice (*figure 18*).

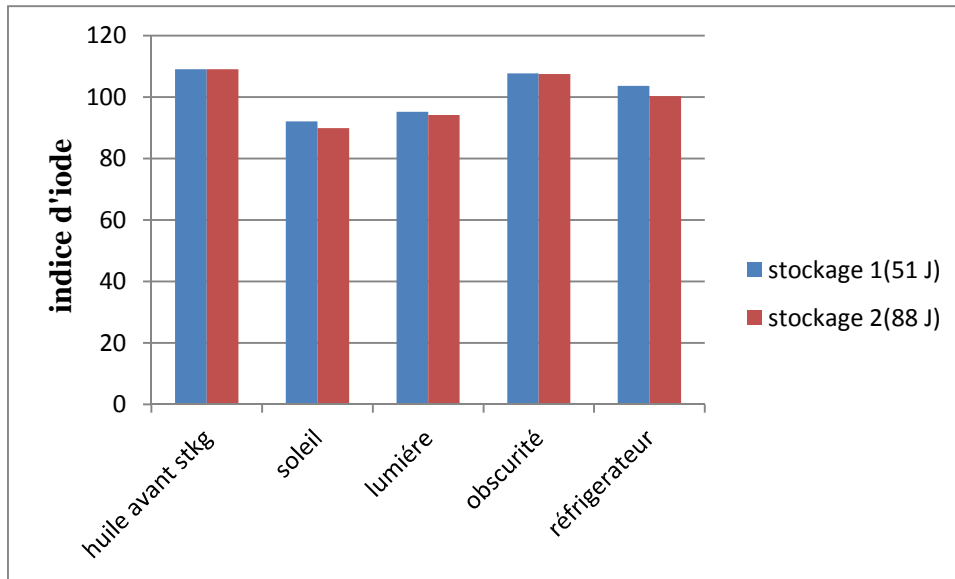


Figure 18 : Evolution de l'indice d'iode des huiles en fonction de la durée de stockage.

L'analyse de la variance à deux facteurs (durée de stockage et type de stockage) a révélé un effet très hautement significatif ($p=0$) pour le facteur « type de stockage » et un effet non significatif ($p = 0,06202$) pour le facteur « durée de stockage ». Ainsi l'interaction entre les deux facteurs précédents reste statistiquement non significatif ; puisque ($p = 0,59973$) (tableau XX). Le test de *NEWMAN-KEULS* au seuil de 5% a regroupé les échantillons dans quatre groupes homogènes (A, B, C et D) (Annexe 14).

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

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.	C.V.
VAR.TOTALE	1087,53	23	47,284				
VAR.FACTEUR 1	992,117	3	330,706	75,826	0		
VAR.FACTEUR 2	17,177	1	17,177	3,939	0,06202		
VAR.INTER F1*2	8,454	3	2,818	0,646	0,59973		
VAR.RESIDUELLE 1	69,782	16	4,361			2,088	2,11%

NB : facteur 1 : durée de stockage ; facteur 2 : type de stockage.

Conclusion générale

La stabilité oxydative d'une huile dépend en particulier de la nature et la teneur de ses acides gras insaturés. Ainsi, les huiles les plus insaturées sont les moins stables à l'oxydation, et ce d'autant plus que le nombre de doubles liaisons sur les AG est élevé. Ainsi, l'huile de tournesol avec une somme en AGI de plus de 85%, dont 60% sont des AGPI, est plus oxydable que les autres huiles. Cette stabilité est, également, dépendante de la teneur de l'huile en tocophérols (dont vitamine E) ; ces molécules mineurs sont susceptibles d'exercer une action protectrice anti-oxydante.

L'objectif de cette étude a été dévalué le degré d'altération de l'huile 100% tournesol, de marque « fleurial » selon les conditions de stockage. Ainsi, divers indices physico-chimiques (teneur en eau, densité, viscosité, taux des composés polaires, l'acidité, l'indice de peroxyde, l'indice d'iode et l'indice de saponification) ont été déterminés.

Après 88 jours de stockage, il ressort de cette étude 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 56% et une peroxydation de l'ordre de 361%.

Ainsi, l'étude des conditions de stockage a montré que l'exposition de ces huiles raffinées au soleil et à la lumière du jour est dommageable pour cette catégorie d'huiles riches en acides gras polyinsaturés et carencées en molécules anti-oxydantes, éliminées en grande quantité lors du raffinage.

Il est, donc, indispensable de sensibiliser les commerçants du gros et de détail sur les risques d'une exposition des huiles au soleil et à la lumière. 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 conviendra 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.

Références bibliographiques

A

ALLEN JC et HAMILTON RJ. (1999). Rancidity in foods. 3rd ed. Aspen publishers, IncNewYork, USA. P.1-26. ISBN : 0-8342-1287-0.

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.

ANONYME 1. (2002). Tournesol oléique, www.prolea.com.

ANONYME 2. (2006). www. Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'auto-oxydation des lipides.

APFELBAUM M., ROMAN M. et DUBUS M. (2009). Diététique et nutrition. 7^{ème} édition : Masson, Paris. p: 321-334.

B

BELITZ H.D., GROSCH W., SCHIEBERLE P., (2004). Food Chemistry.3ème ed. Springer, Heidelberg-Germany.1124 p.

BENOSMAN R. et MAMCHAOUI., (2005). Contribution au contrôle de qualité physicochimique d'échantillons d'huiles d'olives. Mém. Ing. Bio. Université de Tlemcen, p103.

BERSET et CUVELIER (1996). Méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant.Science desAliments,16:219-45.

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 biologiques des peroxydes et approche de la participation des aliments composés à leur apport chez le chien et le chat. Thèse de doctorat. Université Paul Sab.

BOURICHA ET CHERIEF. (2014). Evaluation de la stabilité thermo- oxydative de l'huile « Fleurial » aux cours des fritures répétées, faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques, UMMTO.

C

CHEFTEL H. et CHEFTEL J-C. (1977). Les principaux systèmes biochimiques alimentaires comportement au cours des traitements in introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Edition: Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 252–254.

CHENG, Z., & LY (2007). «What Is Responsible for the Initiating Chemistry of Iron-Mediated Lipid Peroxidation: An Update». *Chemical Reviews* 107 (3): 748-66.

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». *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 8 (4): 345-58.

CODEX ALIMENTARIUS (1993). Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. Compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actualité en chimie*.

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

CUVELIER ME et MAILLARD MN.(2012). Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oléagineux Corps Gras Lip.* (19) 2, p 125-132.

D

DE MEULLENEAR B., DELZENNE N., HUYGHERBAERT A., PAQUOT M. et VANLAMP J.(2011). Sécurité des huiles et graisses. Publication du conseil supérieur de la santé N° 8310.

DRONNE Y. (2001). Les marchés oléagineux de l'Europe dans le contexte international. *OCL.* N° 3, Vol 8, pp : 183-190.

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.*

F

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.

FERGUENE.L. (2015). Étude de l'évolution des indices de qualité d'une huile raffinée « Elio » CEVITAL au cours du stockage.

FRENOT M et VIERLING E. (2001). Les lipides. In:«Biochimie des Aliments Diététique du Sujet bien Portant». 2 ème éd. doin. P 97.

G

GERMAN J.B. et KINSELLA J.E. (1985).Lipid oxidation in fish tissue, enzymatic initiation via lipoxygenase. Journal of agricultural and food chemistry, Vol 33, p.680-683.

GOTOR A. (2008). Étude des variations des teneurs et de la variabilité des compositions en tocophérols et en phytostérols dans les akènes et l'huile de tournesol (*Helianthus annuus* L.): Institut National Polytechnique de Toulouse-Science des Agro-ressources, Université de Toulouse, France.

GUILLENE, M.D., et GOICOECHE E. (2008).«Toxic Oxygenated α,β -Unsaturated Aldehydes and their Study in Foods: A Review».Critical Reviews in Food Science and Nutrition48 (2): 119-36.

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 industrial oil and fat products.6ème édition. John Wiley& Sons, Inc, p.1-23.

H

HAMRANI ET NAIT AMAR.(2014). Effet de l'incorporation de l'huile fraîche sur la stabilité de l'huile « FLEURIAL » au cours de fritures répétées ; UMMTO.

HIMED ET MEZIANI.(2015). Effet du mode friture sans couvercle sur la stabilité de l'huile « FLEURIAL » ; UMMTO.

I

IVANOV, I.I. 1985. «A relay model of lipid peroxidation in biological membranes». Journal of Free Radicals in Biology& Medicine1 (4):247-53.

J

JEANTET R., CROGUENNEC T., SCHUCK P., & BRULE G., (2006). «Opérations de stabilisation physicochimique». In: Science des aliments, 1:Stabilisation.

JESSUP, W., KRITHARIDES L., & STOCKER R. 2004.«Lipid Oxidation in Atherogenesis:An Overview». Biochemical Society Transactions32 (1): 134-38.

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., Note de cours de physique générale (mecaniquegenerale), premier graduat agronomie/ Unikin, (2008).

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

KARTIKA IA. (2005). Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse de Doctorat de Sciences des Agro ressources. L'institut national Polytechnique, Faculté de Chimie Agro-industrielle, Toulouse, p 339.

KORTENSKA V. D ., YANISHLIEVA N.V., KASAIKINA O.T., TOTZEVA I.R ., BONEVA M.I. et ANDRUSSINA I.F (2002).“ Phenol antioxidant efficiency in various lipid substrates containing hydroxyl compounds”. European Journal of Lipid Science and Technology 104: 513-519.

L

LION Ph., (1955).Travaux pratiques de chimie organique. Ed.Dunod, Paris.

Food Chemistry,vol.127, pp: 802–806.

M

MEDART J. (2009).Manuel pratique de nutrition: l'alimentation préventive et curative: De Boeck.

MERRIEN A. (1992) .Tournesol .In : Manuel des corps gras .Edition : Tec&Doc. Lavoisier, paris : Moline .93p. ISBN2-224-01809-4.

MIN D. B., & BOFF J.M.2002. «Lipid Oxidation of Edible Oil». In Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Food Science and Technology, edited by Akoh C. C.,& Min D. B., Marcel Dekker, Inc ,New York:353-364.

MOHTADJI, C et LAMBALLAIS, (1989). Les aliments, Paris : p.116-121.

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-PARES X. (2012). Huiles et corps gras vegetaux. ressources fonctionnelles et interet nutritionnel. OCL,19(2), pp : 63 – 75.

MULTON JL. (2002).Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires.3^{ème} édition, collection sciences et techniques agroalimentaires. Paris. ISBN:2-7430-0436-3,p 747.

O

O'BRIEN R.D.(2009). Fat and oils:formulating and processing for applications.3ème Edition.CRC Press,USA.pp:43–47.

OLLÉ M.(2002).Analyse descorps gras. Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes. Laboratoire interrégional de Montpellier. Techniques d'ingénieur. Traité analyse et caractérisation. pp: 2–15.

P

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

PELLY K. et LYLY M. (2003). Les antioxydants dans l'alimentation. Finlande : Flair Flow, 28p ISBN : 2-7380-1069-5.

PERRIN J.L (1992). Analyse des corps gras determination de l'altération. Des corps gras, tome III, edition Tec & Doc. Lavoisier.

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.

POKORNY J. (2003). Problèmes de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In : Lipides et Corps Gras Alimentaires, Graille J.éd. Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires, Editions Tec & Doc. Paris. France. 470p.

R

ROBERFROID M.B., COXAM V. et DELZENNE N. (2008). Aliments fonctionnels. Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. pp : 186-195.

Roche J. (2005). Composition de la graine de tournesol (*Helianthus annuus* L.) sous l'effet conjugué des contraintes agro-environnementales et des potentiels variétaux. Thèse de Doctorat de Sciences des Agro ressources. L'institut national polytechnique, Faculté des Sciences des Procédés, Toulouse. pp : 298-305.

ROGIS FAURNIER. Huile de tournesol, 2002 [en ligne].

Rolland Y.(2004). Antioxydants naturels végétaux. OCl. p.419-424. <http://www.burgundy-extracts.com>.

S

SCHAICH, K. M. 2005. «Lipid Oxidation: Theoretical Aspects». In Bailey's Industrial Oil and Fat Products, edited by Shahidi F., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey: 269-354.

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.

SNIMA: Service de normalisation industrielle. (2003). Corps gras d'origine animale et végétale- Huiles d'argan. Spécifications, Norme Marocaine NM 08.5.090. Rabat (Morocco).

T

TRACHE M et KECILI A. (2014). Étude comparative de la stabilité oxydative de cinq huiles de tables au cours des fritures répétées. Mémoire d'ingénieur. UMMTO.

U

UCCINI E et DEBAL A. (1992). Propriétés chimiques des corps gras. In : "Manuel des corps gras". Paris. ISBN: 2-85206-662-9. p 327-329. biologique et physico-chimique, Tec & Doc Lavoisier Editions, Paris : 305-310.

V

VALESCO J. et DOBARGANES C. (2002).Oxidative stability of virgin oil. Eur. J. Lipide. Sci. Technol 104.661-676.

W

WIBOT A. (1986). Le livre des produits alimentaires. Edition : MAX BREZOL.

Wolff (1968).Manuel d'analyse des corps gras. Ed. Azoulay, Paris.

Annexe 01

Norme codex pour l'huile comestible de tournesol

Codex stan 23-1981(Rev. 1-1981)

Champs d'application

La présente norme s'applique à l'huile comestible de tournesol, elle ne s'applique pas à l'huile de tournesol qui doit subir un traitement ultérieure pour devenir propre à la consommation humain.

Définition

L'huile de tournesol est préparée à partir des grains de tournesol (*helianthus annuus* L)

Facteurs essentiels de composition et de qualité

- **Critères distinctifs :**

Densité relative (20°C / eau à 20°C)	0,918 – 0,923
Indice de réfraction	1,467 – 1,469
Indice de saponification (mg KOH/g d'huile)	188 - 194
Indice d'iode (wijs)	114 - 143
Insaponifiable	au maximum 15 g / kg

Intervalle CGL de la composition en AG

C <14	< 0,4
C 14:0	< 0,5
C 16:0	3,0 - 10
C 16:1	< 1,0
C 18:0	1,0 - 35
C 18:1	14 - 35
C 18:2	55 - 75
C 18:3	< 0,3
C 20:0	< 1,5
C 20:1	< 0,5
C 22:0	< 1,0
C 22:1	< 0,5
C 24:0	< 0,5
C 24:1	< 0,5

- **Critères de qualités**

Couleur : caractéristique du produit désigné.

Odeur et saveur : caractéristiques du produit désigné et exempte de saveur et odeur étrangères et de toutes rancidité.

Indice d'acide :

Huile vierge	au maximum 4 mg KOH /g d'huile
Huile non vierge	au maximum 0,6 mg KOH /g d'huile

Indice de peroxyde au maximum 10 Mécq d'O₂ peroxydique / kg d'huile

Indices physiques

Annexes 02: 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 m_1 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 03: 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.

Annexe 04: 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 traverse les deux traits indiqués sur le viscosimètre.

Indices chimiques

Annexe 05: 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 06: 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 07: 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 08: 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 phénolphaléine jusqu'à la décoloration complète ;
- Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions.

Annexe 09: 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	
1.0	Soleil	0,922	A	
4.0	Réfrigérateur	0,918		B
3.0	Obscurité	0,916		B

Annexe 10: Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de la viscosité.

FACTEUR 1: Type de stockage

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

FACTEUR 2: Durée de stockage

F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
2.0	T 88	43,543	A	
1.0	T 55	43,114		B

Annexe 11: Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de l'acidité.

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

F1 F2	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
1.0 2.0	Soleil T 88	0,131	A	
2.0 2.0	Lumière T 88	0,105		B
1.0 1.0	Soleil T 55	0,103		B
2.0 1.0	Lumière T 55	0,092		B
4.0 1.0	Réfrigérateur T 55	0,091		B
3.0 2.0	Obscurité T 88	0,091		B
3.0 1.0	Obscurité T 55	0,09		B
4.0 2.0	Réfrigérateur T 88	0,088		B

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

FACTEUR 1: Type de stockage

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES	
1.0	Soleil	7,417	A	
2.0	Lumière	6,917	A	
3.0	Obscurité	3,917		B
4.0	Réfrigérateur	3,55		B

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

FACTEUR 1: Type de stockage

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES		
4.0	Réfrigérateur	192,683	A		
3.0	Obscurité	192,638	A		
2.0	Lumière	190,649		B	
1.0	Soleil	189,137			C

Annexe 14: Test de NEWMAN-KEULS au seuil = 5 % de l'indice d'iode.

FACTEUR 1: Type de stockage

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
3.0	Obscurité	107,548	A			
4.0	Réfrigérateur	101,943		B		
2.0	Lumière	94,646			C	
1.0	Soleil	90,945				D

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 notre présente étude, consiste donc à déterminer le degré d'altération de l'huile « fleurial » 100% tournesol en fonction du type de stockage (sous le soleil, à la lumière du jour, à l'obscurité et enfin à la température de réfrigération) pendant 88 jours.

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.

Mots clés : l'huile de tournesol, auto-oxydation, photo-oxydation.

Abstract

Vegetable oils extracted from oilseeds (soybean and sunflower) are chemically unstable due to the sensitivity to oxidation of polyunsaturated fatty acids. Oxidative devices are based on complex and radical complexes that always result in significant loss of quality in the field of sensory processing (loss of polyunsaturated fatty acids and vitamin E).

Objective of our present, is to determine the degree of alteration of the 100% sunflower "florist" oil depending on the type of storage (under the sun, in the light of day, in the darkness and finally at the temperature of refrigeration) for 88 days.

The reading of the results obtained, based on a particularly delicate effect of oil exposure to the sun and daylight. Indeed, oil samples stored under these conditions have virtually lost the color characterizing the oil in the fresh state. Oils and oils experienced high peroxidation compared to samples stored in the dark.

Key words: Sunflower oil, auto-oxidation, photo-oxidation.