

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université « MOULOUD MAMMERY » de Tizi-Ouzou
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
Spécialité: Agro-alimentaire et contrôle de qualité



Thème

**EFFETS DES CONDITIONS DE STOCKAGE SUR
LA QUALITE DE CERTAINES HUILES
VEGETALES**

Proposé et dirigé par:

M^r SADOUDI R.

Présenté par:

M^{elle} AIT MOULOUD Imane

M^{me} HENNA Rezika eps LOUNI

M^{elle} TAHENNI Silya

Devant le jury composé de:

Président: M^r AMIR Y.

Examineur: M^r BENGANA M.

Promotion: 2019/2020

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 **M^r 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 à

***M^r AMIR Y.** Professeur à UMMTO qui nous a fait l'honneur de présider le jury et au membre de jury.*

***M^r BENGANA M.** Maître de conférence à UMMTO. d'avoir accepter d'examiner ce modeste travail.*

Enfin, Nos remerciements s'adressent à nos familles et amis(es)

Pour leurs soutiens et encouragements.

Merci à tous

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes précieux parents à qui je dois le mérite d'en
arriver là,*

*Ma très chère petite famille, mon
adorable mari et mes deux anges
Cerine et Dassine, que Dieu les garde*

*Mes très chers frères
et sœurs : Moumouh,
Sidali Amine et Thiziri*

*Ma belle-sœur Fariza
et sa famille ;*

A ma copine Melia

A Silya et Imane avec qui j'ai le plaisir de partager ce travail

A tous les enseignants du département d'Agronomie.

Rezika

Dédicaces

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail aux personnes que j'aime en particulier :

*A mes très chers parents, **Mon Père et Ma Mère** qui m'ont soutenu et encourager durant toutes mes études et qui ont sacrifié pour que j'atteigne ce niveau, je les remercie pour leur patience et confiance. Que dieu les gardes et les protèges.*

*A mon cher grand père que Dieu le garde : **Ahcèn***

*À la mémoire de ma chère grande mère : **Fatima***

*A mes frères: **Lounes Merzouk et Amine.***

*A Ma Sœur que j'aime beaucoup: **Lamia***

*A mes **oncles, mes tantes, mes cousins et cousines***

*A mes collaboratrices : **Rezika et Imane** qui ont partagé avec moi les moments difficiles de ce travail ainsi qu'à toutes leur familles.*

À tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

SILYA

Dédicaces

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail aux personnes que j'aime en particulier :

*A mes très chers parents, **Mon Père et Ma Mère** qui m'ont soutenu et encourager durant toutes mes études et qui ont sacrifié pour que j'atteigne ce niveau, je les remercie pour leur patience et confiance. Que dieu les gardes et les protèges.*

*A mes frères: **Amine et Mounir.***

*A ma meilleure amie **Anies***

*A mes **oncles, mes tantes, mes cousins et cousines***

*A mes collaboratrices : **Rezika et Silya** qui ont partagé avec moi les moments difficiles de ce travail ainsi qu'à toutes leur familles.*

À tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Imane

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Première partie : Synthèse bibliographique

I. Généralités sur les corps gras

I.1. Définition.....	2
I.2. Compositions en acides gras.....	2
I.3. Rôles biologiques et nutritionnels des lipides	4
I.4. L'utilisation des corps gras	5
I.4.1.Utilisation alimentaire	5
I.4.2.Utilisation non alimentaire.....	5

II. Généralités sur quelques huiles végétales

II.1. Le tournesol.....	6
II.1.1. Définition.....	6
II.1.2. Caractéristiques des graines de tournesol	6
II.1.3. Composition de l'huile de tournesol	7
II.1.4. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol	9
II.1.5. Propriétés de l'huile de tournesol	9
II.2. Le soja	10
II.2.1.Généralités sur le soja	10
II.2.1.1.Définition de la plante	10
II.2.1.2.La graine	11
II.2.1.2.1.Composition de la graine	11
II.2.1.3.L'huile de soja	12
II.2.1.3.1.Composition de l'huile	12
II.2.2. Propriétés	14
II.2.3. Extraction de l'huile	14
II.2.3.1. Obtention de l'huile de brute	15
II.2.3.2. Raffinage des huiles	16

II.3. Huile d'olive	17
II.3.1. Définition	17
II.3.2. Classification de l'huile d'olive.....	17
II.3.3. Les procédés technologiques d'extraction de l'huile d'olive	18
II.3.3.3. Broyage	20
II.3.3.4. Malaxage.....	20
II.3.3.5. Extraction	20
II.3.4. Conservation et stockage de l'huile d'olive.....	24
II.3.5. Composition chimique de l'huile d'olive.....	24

III. Altération des huiles végétales

III.1. Mécanismes d'altération.....	26
III.1.1. Hydrolyse.....	26
III.1.2. Thermooxydation.....	26
III.1.3. Oxydation (rancissement).....	28
III.2. Produits formés au cours de l'oxydation des lipides.....	30
III.3. Impacts de l'oxydation des huiles.....	31
III.4. Les antioxydants	31
III.4.1. Définition	31
III.4.2. Mécanismes d'action	31
III.4.3. Types d'antioxydants	32
III.4.4. Propriétés biologiques des antioxydants	34

Deuxième partie : Partie expérimentale

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude	36
II. Protocole expérimental	36
III. Analyses physico-chimiques	38
III.1. Indices physiques	38
III.1.1. Teneur en eau (H%)	38
III.1.2. Densité	38
III.1.3. Viscosité.....	39
III.1.4. Composés polaires totaux	39
III.2. Analyses chimiques.....	40

III.2.1. Indice d'acide	40
III.2.2. Indice de l'iode	41
III.2.3. Indice de peroxyde.....	41
III.2.4.Indice de saponification.....	42
III.2.5 Extraction des composés phénoliques.....	43
III.2.5.1. Dosage des polyphénols totaux (méthode de Folin-Ciocalteu).....	43
III.2.6. Dosage quantitatif des chlorophylles pour l'huile d'olive	43

Résultats et discussion

I. Caractéristiques physico-chimiques des huiles à l'état frais	44
II. Evolution de la qualité des huiles stockées	44
II.1. Détermination des paramètres physiques.....	44
II.1.1. Evaluation de la Couleur	44
II.1.2.Teneur en eau (Humidité)	46
II.1.3. Evaluation de la viscosité	49
II.1.4. Evolution de la densité	52
II.1.5. Evaluation des composés polaires	55
II.2. Détermination des paramètres chimiques	58
II.2.1. Evaluation de l'acidité	58
II.2.2. Evolution de l'indice d'iode	63
II.2.3. Evolution de l'indice de peroxyde	66
II.2.4. Evolution de l'indice de saponification.....	69
II.2.5. Evolution du taux de composés phénoliques	72
II.2.6. Evolution du teneur en chlorophylle	74
Conclusion générale.....	77

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

Liste des tableaux

N°	Titre	Pages
I	Composition en acides gras des huiles de tournesol classique	7
II	Les caractéristiques de l'huile de tournesol	8
III	Variation des composants de la graine de soja entière	11
IV	La composition en acide gras de l'huile de soja	11
V	Composition en insaponifiable de l'huile de soja en mg/100g d'huile)	12
VI	Constantes physiques et chimiques de l'huile de soja	13
VII	Les principaux triglycérides retrouvés dans l'huile d'olive	24
VIII	Facteurs favorisant l'oxydation	26
IX	caractéristiques physico-chimiques des huiles analysées avant stockage.	44
X	Evolution de l'humidité des huiles testées en fonction du mode et temps de stockage.	47
XI	Variation de la viscosité des échantillons d'huile Testées en fonction du mode et temps de stockage.	50
XII	Evolution de la densité des huiles testées stockées à différentes conditions.	53
XIII	Evolution du taux des composés polaires des huiles testées en fonction du type et durée de stockage.	57
XIV	Evolution de l'acidité des huiles testées selon le type et durée de stockage.	60
XV	Effet des conditions et la durée de stockage sur l'indice d'iode des huiles testées.	64
XVI	Evolution de l'indice de peroxyde des huiles testées selon le type et la durée de stockage.	67
XVII	Effet des conditions et la durée de stockage sur l'indice de saponification des huiles testées.	71
XVIII	Variation de la teneur en composés phénoliques des échantillons d'huile en fonction du type et durée de stockage.	73
XIX	Evolution de la teneur en chlorophylle de l'huile en fonction du type et durée de stockage.	74

Liste des figures

N°	Titre	Page
1	Exemple d'une molécule de graisse.	2
2	Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés.	3
3	Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras, Familles et sous-familles.	4
4	Aspect général de la plante et des graines de tournesol .	6
5	Graines de tournesol	7
6	Composition du tournesol	8
7	Plante du soja	10
8	Gousse verte du soja	11
9	Etapes de l'extraction de l'huile de soja brute	15
10	Raffinage par voie chimique : étapes et composés éliminés	16
11	Diagramme de système d'extraction discontinue par pression	21
12	Diagramme de système d'extraction continue avec centrifugation à 2 phases	22
13	Diagramme de système d'extraction continue avec centrifugation à 3phases	23
14	schéma des réactions d'oxydation des lipides	30
15	schéma des produits formés au cours de l'oxydation	31
16	Mécanisme réactionnel des antioxydants type I.	32
17	Diagramme experimental des huiles testées.	37
18	Appareil <i>testo 270</i>	39

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*

COI :Conseil Oléicole International

DAG: Diacylglycérol

DPTG : Dimer et polymères de triglycérides

ECN : Espèce chimique nouvelle

ISO: International Standards Organization

MAG : Monoacylglycérols

MG : Matière Grasse

N:Normalité

O₂¹ : Oxygène singlet

O₂³ : Oxygène à l'état fondamental (atmosphérique)

PET : Polytéraphthalate d'éthylène

ROOH: Hydroperoxydes

TAG: Triacylglycérides

TCP : Taux des composés polaires

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 « $\omega 6$ » en acide α -linoléique « $\omega 3$ » et micronutriments, tels que la vitamine E et les phytosterols d'autre part (*PIERRO, 2010*).

L'huile, cet aliment essentiel à la nutrition peut être de nature végétale sous forme liquide a température ambiante, extraite de graine oléagineuse et de fruits; elle est utilisée principalement comme huiles de tables. A l'état naturel, elle est accompagnée de matières indésirables (phospholipides et pigments colorées...) dont l'élimination est indispensable pour obtenir un produit fini de qualité.

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*).

Il existe sur le marché Algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires, qu'elles soient pures (huile de soja, maïs, Tournesol et l'huile d'olive) ou mélangées, L'objectif de notre travail consiste à la réalisation d'une comparaison entre quelques huiles végétales tel que « Fleurial , Fridor ,élio et l'huile d'olive » en vu de définir l'impacte des condition de stockage (lumière du jour, soleil, obscurité, réfrigération) sur les indices de nature physico-chimiques trouvés pour chaque une des huiles.

Pour cela notre travail a été réparti comme suit :

- Une première partie : Synthèse bibliographique dans laquelle nous rapportons des généralités sur les corps gras, sur les Huiles végétales étudiier Fleurial, Fridor, Oléor ,Elio et l'huile d'olive Ainsi que sur les altérations des huiles végétales.
- Dans la deuxième partie : on a fait une comparaison entres les résultats trouvés pour les indices physico-chimiques des huiles (l'acidité, indice de saponification, indice peroxyde, indice d'iode, densité, viscosité, humidité et le taux de composées polaire) par les étudiants qui ont travaillés sur ces huiles.

I. Généralités sur les corps gras

I.1 Définition

Les corps gras, qui correspondent à la partie « graisses neutres » de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes dans certains tissus animaux et végétaux, ont surtout un rôle nutritionnel sur les plans énergétique et métabolique. La partie grasse des aliments est également appelée lipides (du grec lipos, « gras »).

Les corps gras alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale, les beurres et les margarines.

Les huiles sont différenciées des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (on dit aussi « concrètes ») (GORNAY, 2006)

I.2. Compositions en acides gras et autres nutriments

Un corps gras (huile ou graisse) est composé d'une grande variété de constituants que la *figure 2* présente de façon panoramique ; les triglycérides (*figure 1*) sont très largement majoritaires (95-99 %) : ils sont composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %).

D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tels que les phospholipides (0,1-0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glycéridique (0,1 à 3 %) principalement, représentés par les stérols et les tocophérols tocotriénols mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène, des composés phénoliques. (MORIN et PAGES-XATART-PARES, 2012).

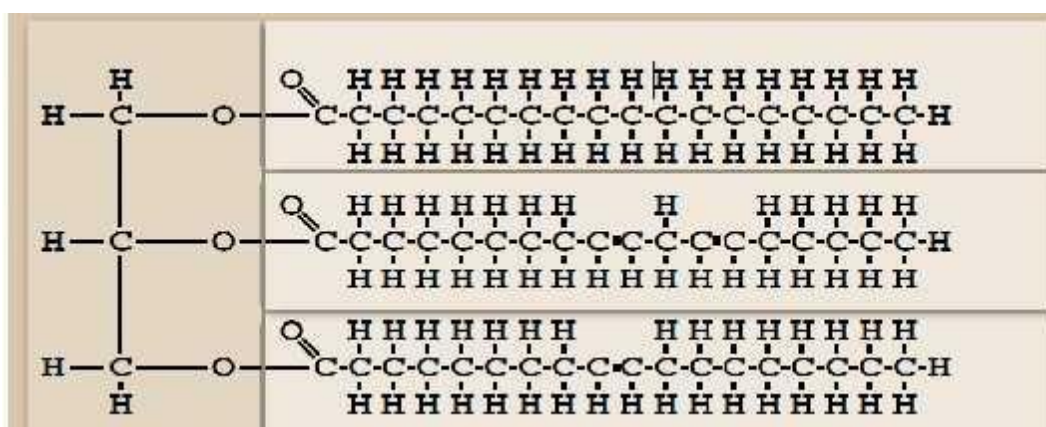


Figure 1: Exemple d'une molécule de graisse .

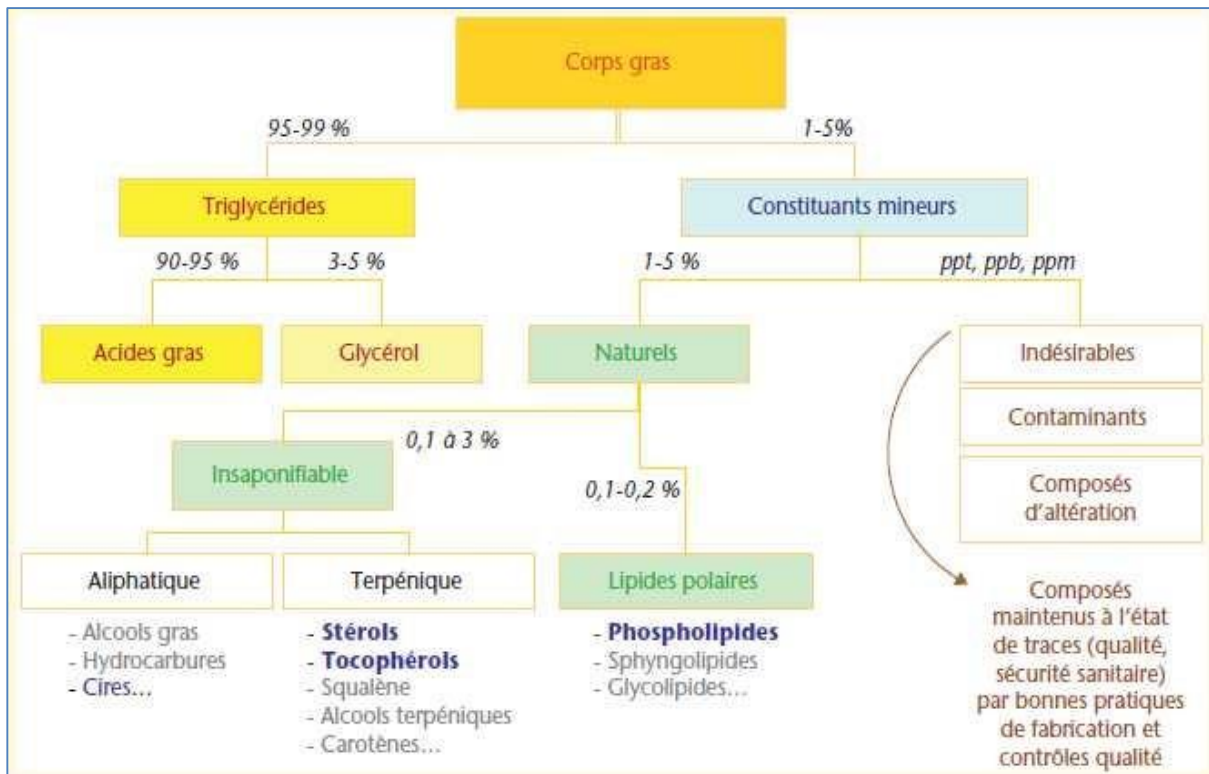


Figure 2 : Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés (MORIN, 2012).

Selon leurs compositions en acides gras, les corps gras d'origine végétale (huiles, graisses, beurres végétaux) se répartissent entre différentes familles. Selon les critères de caractérisation de ces familles, elles peuvent être plus ou moins nombreuses (Dubois et *al.*, 2008) mais il en existe quatre principales (figure 3) :

- Famille oléique ou cet acide gras, principal représentant des acides gras mono-insaturés (AGMI), est majoritaire : huiles d'olive, d'arachide, de noisette, les variétés de tournesol et de colza riches en acide oléique et l'huile de colza elle-même ;
- famille linoléique ou cet acide gras (C18:2 ω6), acide gras polyinsaturé (AGPI), est majoritaire : huiles de soja, de tournesol, de germe de maïs et de pépins de raisin ;
- famille α-linolénique ou cet acide gras (C18:3 ω3/AGPI) est présent en quantité significative : huiles de colza, de soja, de noix et de lin ou cet acide gras est majoritaire ;
- Famille des corps gras riches en acides gras saturés (AGS) avec leurs principaux représentants (C12:0, C16:0, C18:0) présents en quantité moyenne à forte : les huiles de palme, les huiles de palmiste et de coprah riches en acide laurique (C12:0), le beurre de cacao et pour comparaison la matière grasse de beurre.

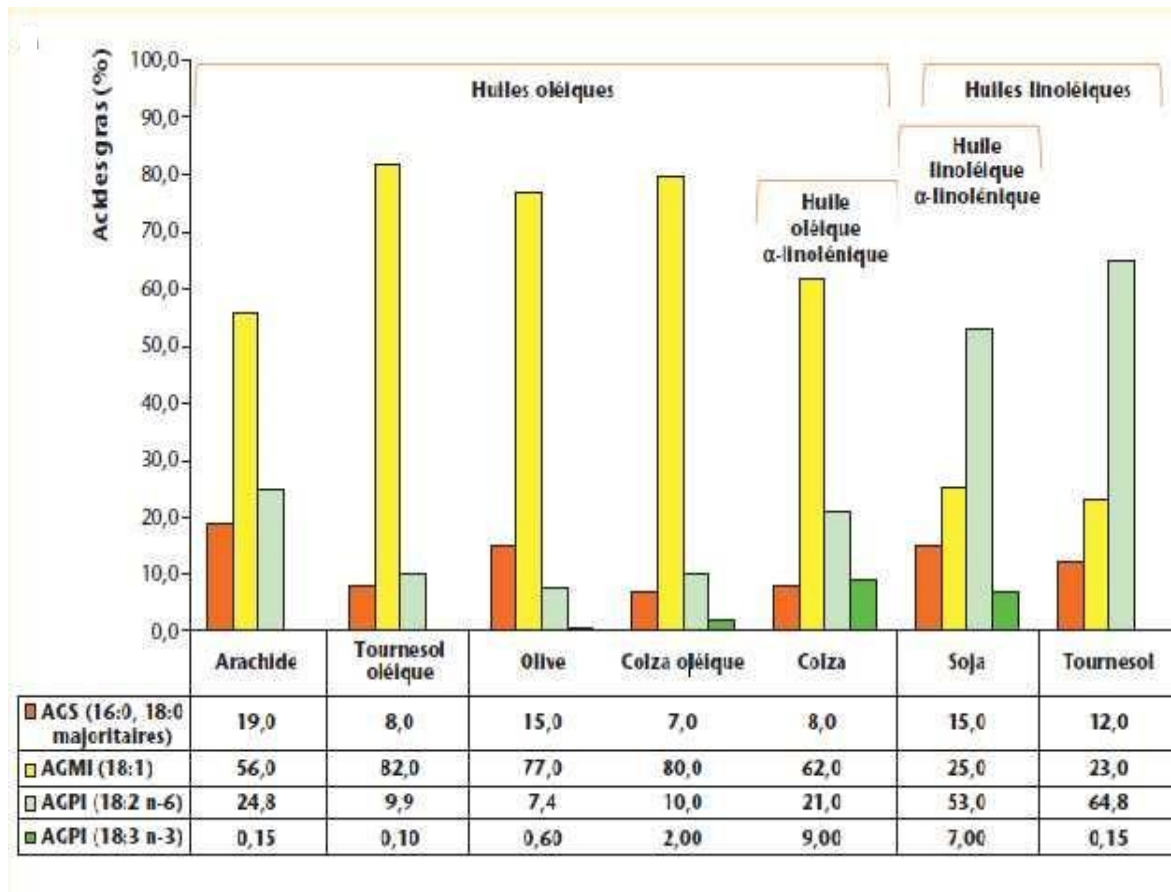


Figure 3: Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras (saturés, monoinsaturés, polyinsaturés linoléique et alpha-linolénique) – Familles et sous-familles (MORIN , 2012).

I.3. Rôles biologiques et nutritionnels des lipides

Dans l'organisme, les lipides ont quatre fonctions principales :

- **Réserve d'énergie** : stockés sous forme de triglycérides dans les tissus adipeux, les lipides constituent ainsi une réserve énergétique mobilisable (1g de lipides donne environ 9,3 Kcal par contre les hydrates de carbone (les sucres) fournissent 4Kcal).
- **Un rôle structural** : les acides gras servent à la synthèse d'autres lipides, notamment les phospholipides qui forment les membranes autour des cellules et des organelles. La composition en acides gras de ces phospholipides donne aux membranes des propriétés physiques particulières (élasticité, viscosité).
- **Un rôle de messager** : les acides gras sont les précurseurs de plusieurs messagers intra et extracellulaires. Par exemple, l'acide arachidonique est le précurseur des eicosanoïdes, hormones intervenant dans l'inflammation et la coagulation sanguine.

- **Un rôle de transport de vitamines** : les corps gras alimentaires véhiculent quatre vitamines liposolubles : A, D, E et K (*SEGHIER et BENAHMED, 2014*).

I.4. Utilisation des corps gras

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*).

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

- friture et cuisson

La friture est un procédé de cuisson des aliments puisqu'il agit à des températures supérieures au point d'ébullition entre 155 et 190 °C (*SAGUY et DANA, 2003*).

La friture est une opération intégrée et « multifonctionnelle » qui permet en une seule étape de déshydrater, cuire, texturer, et développer des saveurs. L'opération s'appuie sur la forte différence entre la température d'ébullition de l'eau dans le produit et la température du bain d'huile.

- 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 solvation ou encore, pour leur teneur en phytostérols ou d'autres AG dans les domaines pharmaceutique et cosmétique (*GOTOR, 2008*).

II. généralité sur quelques huiles végétales

II.1. Le tournesol

II.1.1. Définition

Le tournesol «*Hélianthus annus*» est une plante oleagineuse qui appartient à la famille des Astéracées (KARLESKING, 1992). La plante est annuelle, phototropique et peut atteindre une hauteur de 1 à 3 m (KARTIKA, 2005). Le cœur de la fleur contient, à maturité, des milliers de petites graines riches en huile et qui sont destinées essentiellement à l'alimentation humaine (BATTAIS *et al*, 2006).



Figure 4 : Aspect général de la plante et des graines de tournesol (ROCHE, 2005 ; WYSS *et COLLOMB*, 2006).

II.1.2 Caractéristiques des graines de tournesol

L'akène de tournesol, communément nommé "graine" (*figure 10*), est généralement constitué d'une amande et d'une coque ou d'un péricarpe (KARLESKIND, 1996). La dimension de cette graine varie selon la variété, de 7 à 25 mm de longueur et de 4 à 13 mm de largeur. Leur poids est compris entre 30 et 80 g pour 1000 graines. Un akène entier contient : Une coque qui constitue 18 à 35% du poids total de la graine (KARLESKIND, 1996). CAMPBELL (198, rapporte que la proportion de coque dans la graine de tournesol riche en huile ($\pm 23\%$) est plus faible que dans la graine pauvre en huile ($\pm 43\%$). D'après CANIBE *et al.* (1999), la proportion est d'environ 230 g de coque par kilogramme de graine.



Figure 5 : Graines de tournesol

II.1.3. composition de l'huile de tournesol

Comme pour toutes les huiles végétales, l'huile de Tournesol se compose essentiellement de triglycérides (98 à 99%) et d'une faible proportion, de substances diverses regroupées sous le terme de «fraction insaponifiable».

Les variétés classiques de tournesol produisent des huiles riches en acide linoléique (C18:2, ≈ 60%), à faible teneur en acide oléique (C18:1, ≈ 20%) et pratiquement sans acide linoléique (C18:3, <1%)

II.1.3.1.Composition en acide gras de l'huile de tournesol classique

L'huile extraite du tournesol classique est principalement composée par des triglycérides (98 - 99%), dont les teneurs en acides gras sont présentées dans le *tableau I* et la *figure 6*

Tableau I : Composition 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

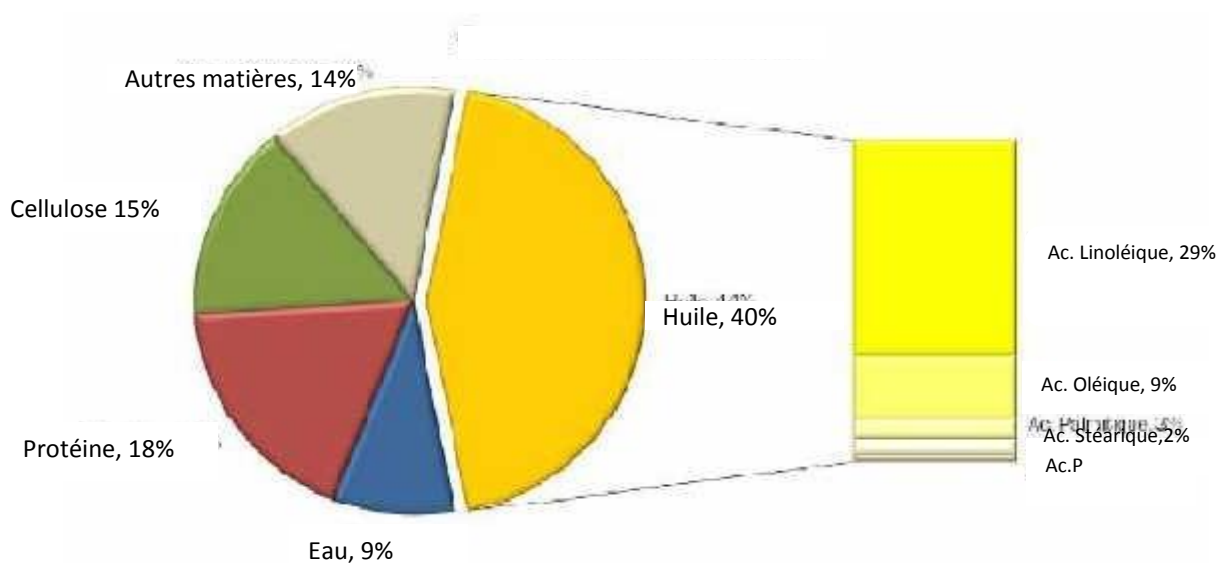


Figure 6 : Composition du tournesol

II.1.3.2. Composition en phospholipides

On rapporte que la teneur en phospholipides de l'huile de Tournesol est comprise entre 500 et 1000 mg par 100g d'huile. Ces phospholipides se composent essentiellement de phosphatidyl-cholines (52%), phosphatidyl-éthanolamines (19,7%), phosphatidylinositols (26%) et d'acides phosphatiques (2,2%).

II.1.3.3. Insaponifiables

Les composés mineurs (insaponifiables) de l'huile de tournesol, ont des qualités particulières qui peuvent avoir un impact positif sur le plan nutritionnel. On distingue :

- **Les tocophérols** : Sont essentiellement présentés par l' α -tocophérol.
- **Les phytostérols** : sont essentiellement présentés par le β -sitostérol et par le stigmastérol.
- **Les hydrocarbures** : Présents en très faible quantité dans les huiles de tournesol.

Ces substances sont de nature très diverses : cires, glucides, stérols et antioxydants.

II.1.4. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol

Les caractéristiques de l'huile de tournesol sont présentées dans le *tableau II*.

Tableau II : Les caractéristiques de l'huile de tournesol (*KARLESKIND, 1992*).

Paramètre	Valeur
Densité à 20°C	0,920-0,925
Viscosité à 20°C	51-57
Indice de saponification	188-193
Indice de refraction à 20°	1,474-1,476
Indice d'iode	120-135

II.1.5. Propriétés de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol est utilisée dans l'industrie alimentaire pour la fabrication des Sauces et des assaisonnements, ainsi que pour la friture et de nombreuses autres préparations (*ROGIS, 2002*). Sa richesse en acide linoléique est particulièrement recherchée pour la friture. Elle confère en effet une bonne stabilité de l'huile à la cuisson et de bonne aptitude Technologique pour la friture industrielle.

II.2. Le soja

II.2.1. Généralités sur le Soja

II.2.1.1. Définition de la plante

Le soja, *Glycine max (L) Merrill*, est une plante de la famille des légumineuses, sous famille des papilonoideae, tribu des phaseoleae, largement cultivée pour ces graines oléagineuses qui fournissent la principale huile alimentaire consommée dans le monde. (POUZET, 1992)

Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales, sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer (COSSUT *et al.*, 2002). La plante est annuelle, herbacée, dressée, et peut atteindre une hauteur de 1,5m (RASOLOHERY, 2007). (figure7 (A))

La gousse est droite ou légèrement courbée, d'une longueur de deux à sept cm. Elle est formée par les deux moitiés du carpelle, soudées le long de leurs bords dorsal et ventral (RASOLOHERY, 2007) (figure7(B)).



A



B

Figure 7 : Plante du soja (A : feuille de soja B : gousse verte du soja)

II.2.1.2. La graine

A l'issue de la floraison et de la nouaison, se développe une gousse contenant, selon les cas, entre 1 et 4 graines (*POUZET, 1992*)

Comme chez les autres légumineuses, la graine (*figure 8*) se compose essentiellement d'une enveloppe lisse (la coque) et d'un embryon. Sa taille varie généralement entre 5 et 10 mm de diamètre et son poids (selon les variétés) oscille entre 50 et 400 mg. La forme de la graine varie selon les cultivars (*POUZET, 1992*).

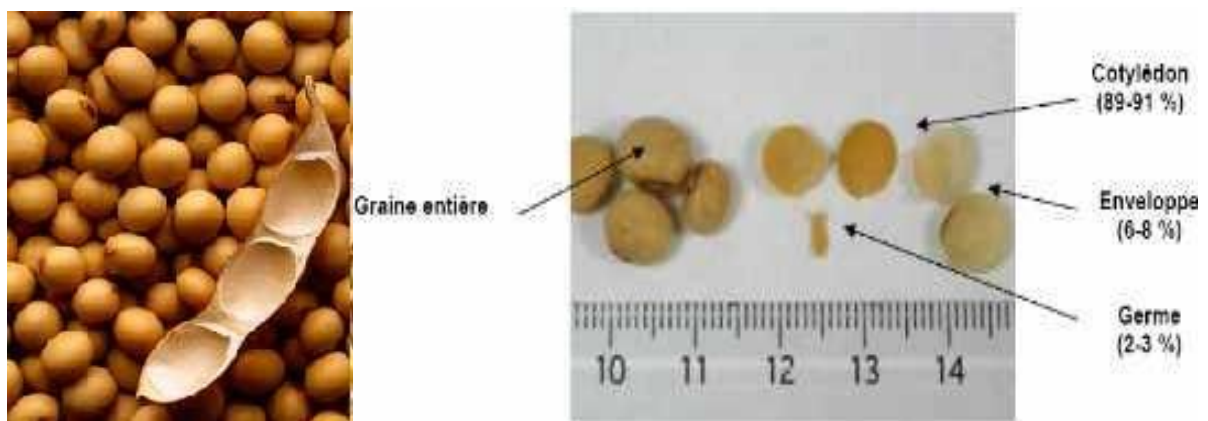


Figure 8: Description macroscopique de graine de soja (*HUBERT, 2006*).

La qualité des protéines est idéale en termes de profil d'acides aminés et de digestibilité (*HUBERT, 2006*). Elles sont constituées principalement de globuline (90 % des protéines et 36 % du poids de la graine).

II.2.1.2.1. Composition de la graine

Les graines de soja constituent une excellente source de protéines de haute valeur nutritive et d'acide aminés. De plus le soja contient presque 20% en masse de lipides avec l'huile de soja, le Tableau III montre les valeurs extrêmes des constituants de la graine de soja (*DEBRUYNE, LGNACE .2001*).

Tableau III :Variation des composants de la graine de soja entière
(*TREMOLIERE.J,SERVILLE.Y,JACOTOT.R ET DUPIN.H,1984*)

Composants	Valeurs extrêmes
Huile (%MS)	17 – 27
Protéines (Nx6.25) (%MS)	34 - 52
Cellulose brute (%MS)	5 – 7

II.2.1.3. l'huile de soja

II.2.1.3.1. Composition de l'huile

II.2.1.3.1.1. En acide gras

La teneur en acide gras insaturés de l'huile de soja étant très élevée, les molécules de triglycérides contiennent au moins deux acides gras insaturés. (*PLATON,2007*), comme il est montrer sur le tableau suivant :

Tableau IV : La composition en acide gras de l'huile de soja ;(*WHITE.P.J et MILLER ,1988*).

Acide gras	Quantité par 100g
Saturé :total	14,4
C ₁₂ :0	-
C ₁₄ :0	0,1
C ₁₆ :0	10,3
C ₁₈ :0	3,8
Monoinsaturé :total	23,3
C ₁₆ :1	0,2
C ₁₈ :1	22,8
C ₂₀ :1	0,2
Polyinsaturé :total	57,9
C ₁₈ :3	51,0
C ₂₀ :3	6,8

II.2.1.3.1.2. Composition en insaponifiables

La partie insaponifiable de l'huile de soja présente 1.6% dans l'huile brute et de 0.6 à 0.7% dans l'huile raffinée. Elle se compose essentiellement de stérols et de tocophérols comme le montre le **Tableau V**.

Tableau V : Composition en insaponifiable de l'huile de soja en mg/100g d'huile) ; (POUZET , 1992).

Insaponifiable 0.5 – 1.6%			
Stérols (en mg/100g)		Hydrocarbures (mg/100g)	
Composition des stérols	250-418	Tocophérols (mg/100g)	80-167
(en % des stérols totaux)		Composition des tocophérols. (en % des tocophérols totaux)	
Cholestérol	<1	Alpha-tocophérol	5-10
Brassicastérol	-	Beta- tocophérol	2 - 3
Compastérol	19-23	Gamma- tocophérol	44-60
Stigmastérol	17-19	Delta- tocophérol	30-43
β Sitostérol	47-59	Tocophérols	-
Δ5 Avinastérol	2-4	Alcools triterpéniques (en mg/100g)	
Δ7 Stigmastérol	1-3		
Δ7 Avinastérol	1-2		
Ergostérol	<3		

II.2.1.3.1.3. Composition en phosphatides

Ils se présentent dans l'huile sous deux formes :

- Hydratables: ce sont en particulier la phosphatidylcholine (30%) et la phosphatidyléthanolamine (30%).
- Non hydratables : ce sont des sels de calcium et de magnésium des acides phosphatidiques et des phosphatidylinositol (40%). (PLATON,2007) Les principales constantes physiques et chimiques de l'huile de soja sont regroupées dans le **Tableau VI**:

Tableau VI : Constantes physiques et chimiques de l'huile de soja (POUZET , 1992)

Paramètre	Valeur
Densité à 20°C	0,921-0,924
Viscosité à 20°C	53-58
Indice de saponification	188-195
Indice de réfraction	1.473-1.477
Indice d'iode	125-128
Indice d'acidité	0.3-1.8

II.2.2. Propriétés

L'huile de soja contient aussi de la lécithine qui a une action hypocholestérolémiante. Sa richesse en lécithine lui permet de supporter une chaleur jusqu'à 177 – 200 °C (COSSUT et al., 2002).

II.2 .3. Extraction de l'huile

La première étape de l'extraction proprement dite consiste à nettoyer et à décortiquer les graines oléagineuses (soja, maïs, arachides, graines de tournesol, amandes, noisettes. On procède ensuite au broyage qui transforme la substance en pâte qui subira alors une extraction mécanique par pressage à froid ou à chaud.

L'extraction de l'huile végétale fut longtemps effectuée de façon artisanale, elle est maintenant réalisée de façon industrielle, à grande échelle. Peu importe la matière de base utilisée, la fabrication de l'huile débute toujours par le nettoyage et le décortilage, suivis du pressage qui varie selon le type d'huile et le raffinage, pour les huiles dites commerciales.

II.2.3.1. Obtention de l'huile de soja brute

Par trituration (pilage), les graines sont transformées en huile de soja et en tourteaux pour l'alimentation du bétail. Le traitement des graines de soja qui sont dites pauvres en huile (15 - 20 %), est constitué de : Nettoyage, séchage des graine, maturation, décortiquage, aplatis sage, extraction et séchage de l'huile (*Figure 9*) (*LAISNEY, 1992*).

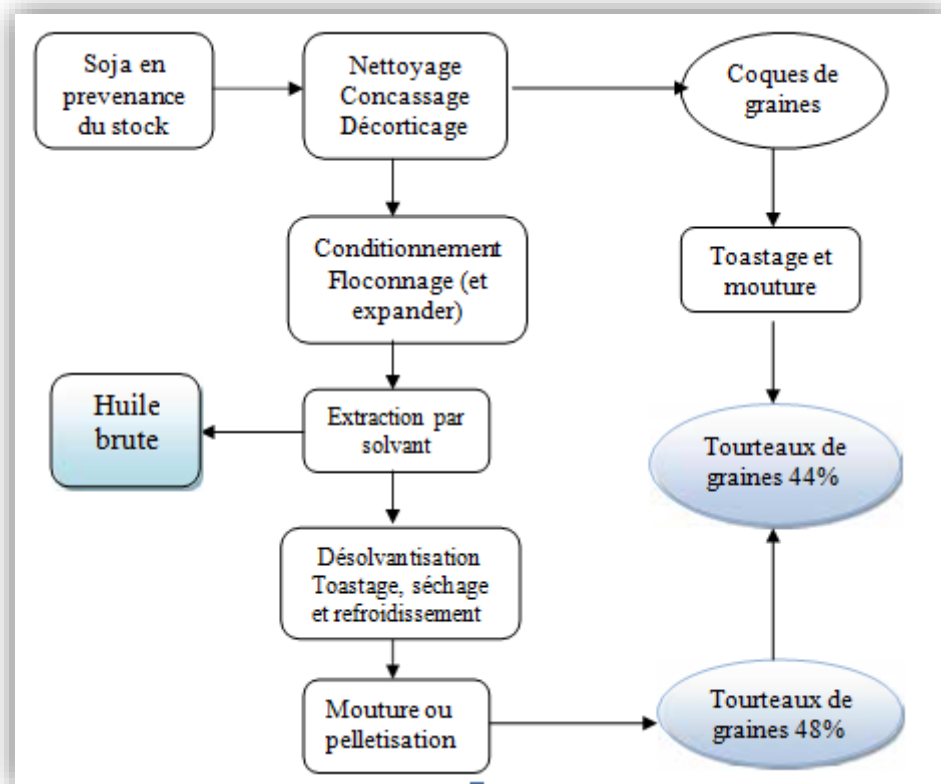


Figure 9 : Les étapes de l'extraction de l'huile de soja brute (*MUSTAPHA et STAUFER, 2002*).

II.2.3.2. Le raffinage des huiles

Les huiles brutes obtenues renferment un certain nombre d'impuretés indésirables, responsables du goût et de l'odeur désagréables et de leur mauvaise conservation.

Le raffinage a pour but, d'éliminer les acides gras libres, les produits d'oxydation, les arômes désagréables, les colorants, les produits toxiques (tels que les pesticides, les glycosides) mais également les phospholipides ainsi que les métaux tels que le fer et le cuivre présents à l'état de traces et généralement liés à des composés organiques (*MOHTADJI- LAMBALLAIS, 1989 ; JAMIL et al., 1998*).

II.2.3.2.1. Les différentes étapes du raffinage

Le raffinage comprend une série de traitements qui sont : La dégomulagination, la neutralisation, le lavage, le séchage, la décoloration, la filtration et la désodorisation (MOHTADJI-LAMBALLAIS, 1989). Ces étapes sont illustrées dans la figure 10.

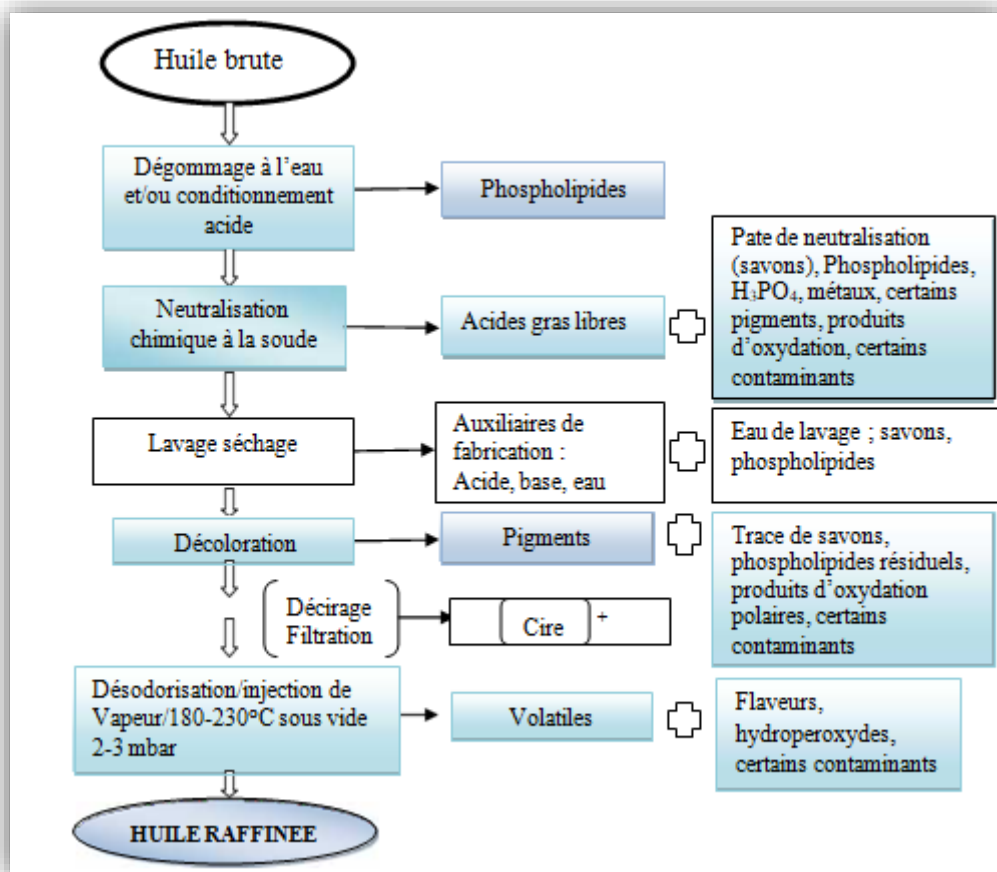


Figure 10 : Raffinage par voie chimique : étapes et composés éliminés (FRAISSE, 2003)

II.2.3.2.2. Inconvénients du raffinage des huiles

Les inconvénients liés au raffinage sont :

- Modification qualitative de la composition de l'huile au préjudice des nutriments essentiels (protéines, acides gras insaturés, vitamines, minéraux et oligo-éléments, fibres) ;
- Destruction de la vitamine F à fort pouvoir antioxydant .
- Transformation de la structure moléculaire des acides gras.
- Saturation d'une partie des acides gras insaturés, qui deviennent inactifs sur le plan biologique (perte de l'activité vitaminique E), et favorisant les maladies métaboliques de

surcharge (maladies cardio-vasculaires et surcharge pondérale),

➤ Inversion de configuration spatiale de la molécule autour de la double liaison (formes "Cis" et "Trans"): La majorité des acides gras insaturés naturels sont de configuration "cis", ils pivotent en position "trans", qui a deux inconvénients majeurs : D'une part, elle favorise l'athérosclérose, d'autre part, des études épidémiologiques font suspecter ces graisses "trans" de favoriser certains cancers (notamment du sein, du côlon et de la prostate) (*LE GOFF, 1998*).

II.3. L'huile d'olive

II.3.1. Définition

D'après le conseil oléicole international (*COI, 2015*), l'huile d'olive est définie comme étant une huile provenant uniquement du fruit de l'olivier (*Olea Europaea L*) à l'exclusion des huiles obtenues par solvants ou par des procédés de réestérification et de tout mélange avec les huiles d'autre nature.

II.3.2. Classification de l'huile d'olive

Les huiles d'olive font l'objet du classement et des dénominations suivantes selon le *COI (2016)*.

II.3.2.1. Huiles d'olive vierges

Huiles obtenues à partir du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques, dans des conditions qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et qui n'ont subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration ; à l'exclusion des huiles obtenues par solvant, par adjuvant à action chimique ou biochimique, ou par des procédés de réestérification, et de tout mélange avec des huiles d'autre nature.

Ces huiles font l'objet du classement et des dénominations suivants :

II.3.2.1.1. Huile d'olive vierge extra

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 0,8 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

II.3.2.1.2. Huile d'olive vierge

L'expression «fine» pouvant être employée au stade de la production et du commerce de gros). Huile d'olive vierge dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 2 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

II.3.2.2. Huiles d'olive raffinées

Huile d'olive obtenue par le raffinage d'huiles d'olive vierges, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 0,3 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

II.3.2.3. Huiles d'olive

Composée d'huiles d'olive raffinées et d'huiles d'olive vierges : Huile constituée par un coupage d'huile d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges, autres que lampante, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 1 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

II.3.2.3.1. Huiles de grignons d'olive

Huile constituée par un coupage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges, autres que lampante, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 1 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie (COI, 2016).

II.3.3. Les procédés technologiques d'extraction de l'huile d'olive

II.3.3.1. Récolte des olives

Pour produire une huile de qualité, il est important que les olives soient de bonne qualité (fruits non abîmés, au stade optimal de maturité) et dans un bon état sanitaire au moment de la récolte (EL ANTARI *et al.*, 2000). La modalité de récolte des fruits, est un facteur parmi d'autres ayant une incidence sur la qualité de l'huile d'olive, il est donc nécessaire de récolter les olives sur l'arbre, (ÇAVUSOGLU *et OKTAR*, 1994; EL ANTARI *et al.*, 2000).

Plusieurs systèmes de récoltes sont décrits :

II.3.3.1.1. la cueillette manuelle

C'est la technique la plus ancienne et la seule Utilisée encore en Algérie. Elle est réalisée par chute naturelle du fruit (une fois le stade de Maturité est atteint), à la main ou encore avec de simples instruments de gaulage. Il est Conseillé d'utiliser les filets de récolte pour recueillir les fruits car ils amortissent la chute des Fruits et limitent les dégâts dus à la rupture de l'épicarpe en contact avec le sol et améliore les Rendements de récoltes. (ITAF, 2012). Bien que cette méthode permette d'obtenir un volume D'huile élevé, la qualité s'en trouve altérée. L'acidité augmente et le profil du goût et de L'arôme change.

Une amélioration de la méthode de récolte consiste en l'installation de filets sous les Arbres, ce qui permet d'éviter le contact direct des olives avec les pathogènes et les résidus Métalliques (fer et cuivre) du sol et réduit considérablement les possibilités de contamination Et d'altération de l'huile, car les teneurs de ces deux éléments dans l'huile d'olive comestible doivent être respectivement inférieures ou égales à 3,0 et 0,1 mg/kg. (ITAF, 2012).

II.3.3.1.2. La récolte peut se faire mécaniquement

Cette méthode de récolte utilise des équipements appropriés, on peut citer les crochets vibrants, les peignes oscillantes et les vibreurs (AHMIDOU, 2007). Ces machines bien que rentables présentent l'inconvénient de laisser 20 à 30% de fruits sur l'arbre. Les vibreurs, n'étant pas sélectifs, les fruits récoltés Présentent des meurtrissures, sont hétérogènes surtout au point de vue degré de maturité, ce qui ne manque pas d'affecter négativement la qualité de l'huile qui en est extraite (AHMIDOU, 2007).

II.3.3.2. Effeuilage et lavage

L'opération d'effeuillage est effectuée à l'aide d'un appareil automatique muni d'un système d'aspiration et cette opération peut être réalisée manuellement. Cette étape est nécessaire pour éviter une coloration trop verdâtre de l'huile se traduisant par un excès d'amertume et l'obtention d'une huile ayant une saveur caractéristique dénommée « feuilles vertes » ou « fruité vert herbacé » qui ne plaît pas toujours aux consommateurs (DIGIOVACCHINO, 1991; CHIMI,2001).

Après l'effeuillage, il convient de procéder au lavage des olives, pour se débarrasser de toutes les impuretés (terre, poussière, résidus des produits phytosanitaires) qui risquent d'altérer la qualité de l'huile d'olive (UZZAN,1994; CHIMI, 2001).

II.3.3.3. Broyage

La majorité de l'huile présente dans les olives est contenue dans les cellules du mésocarpe de la drupe renfermée pour la plupart dans les vacuoles et dispersée dans le tissu colloïdale du cytoplasme, il est donc nécessaire de libérer ces gouttelettes d'huile en soumettant les olives propres à un broyage poussé qui vise à faire éclater la drupe gorgée d'huile, à permettre le concassage du noyau et l'écrasement de l'amande (*DI- GIOVACCHINO,1991; ARTAJO,2006*).

Le broyage des olives ne doit être trop grossier, ni trop fin. Il doit être adapté à leur degré de maturité. Selon la norme du *Conseil Oléicole International (COI)*, la durée de broyage ne doit pas dépasser 20 à 30 minutes. Si le broyage est plus prolongé, les polyphénols inhibiteurs naturels de l'oxydation ainsi que l'huile produite s'oxydent en présence de l'air et cette dernière perd sa qualité (*OUAOUICH et CHIMI, 2007*).

II.3.3.4. Malaxage

Aussitôt après le broyage des olives, il est procédé à l'opération de malaxage, qui consiste en un brassage lent et continu de la pâte d'olive pour favoriser la réunion des gouttelettes d'huile avec la formation de gouttes plus grosses (*DI-GIOVACCHINO,1991; ANGEROSA et al., 2001*). Selon *DI-GIOVACCHINO (1999)*, pour obtenir une huile de bonne qualité, l'opération de malaxage doit avoir une durée maximale de 30 min dans le cas du système de la pression et de 60 min au maximum pour le système de la centrifugation à 2 ou à 3 phases.

II .3.3.5. Extraction

Les principaux critères de qualité de l'huile d'olive tels que l'acidité, sont fortement influencés par le système d'extraction (*GIMENO et al ., 2002*).Le matériel d'extraction doit assurer l'extraction de l'huile tout en sauvegardant son contenu en vitamines, en acides gras essentiels et surtout en composés mineurs qui lui confèrent sa saveur et qui sont nécessaires pour sa conservation et sa stabilité (*KHLIF, 1996*).

Des études traitant l'influence du système d'extraction sur la composition en huile ont montré que l'acidité est plus élevée dans les huiles extraites par les systèmes de pression que celle obtenue par centrifugation (*TORRES et al., 2007 ;GHARBI et al., 2015*).

II.3.3.5.1. Système d'extraction par pression

C'est un système d'extraction discontinu qui utilise des presses métalliques à vis ou hydrauliques, les pressions exercées sont de l'ordre de 100, 200 et 400 Kg/cm². Sous l'action de la pression, la pâte d'olive dégage le moût huileux (huile et margines), la séparation de l'huile des margines se fait, dans ce système, par décantation ou par centrifugation (ALBA et MENDOZA, 1999; BENYAHIA et ZEIN, 2003; CHIMI,2006).

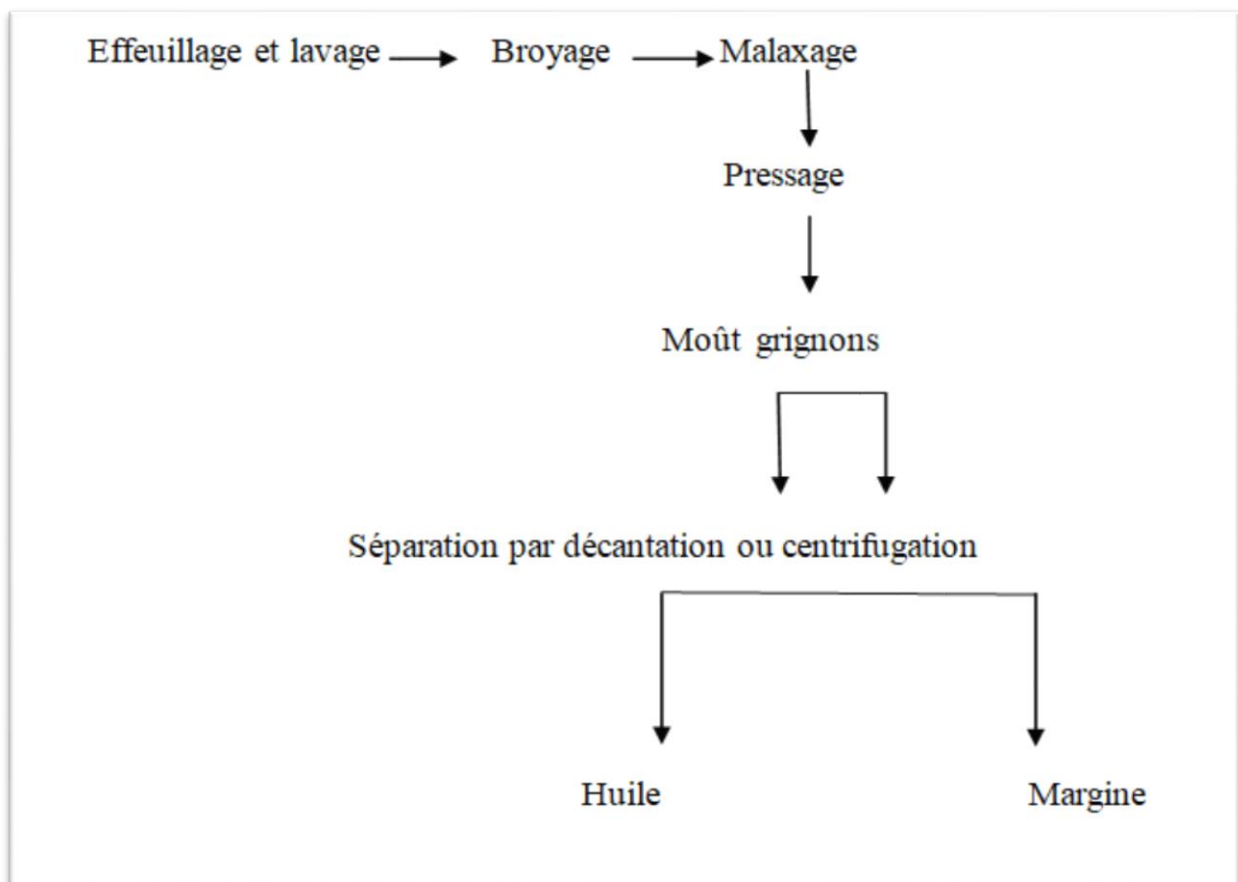


Figure 11 : Diagramme de système d'extraction discontinue par pression
(SEKOU ,(2012).

II.3.3.5.2. Système d'extraction par centrifugation

Le système de centrifugation exploite les différences existantes entre les poids spécifiques de la phase solide (grignons) et les phases liquides (huile et margines), les séparateurs employés sont des centrifugeuses, généralement, horizontales (UZZAN, 1994 ;KOUTSAFTAKIS et STEFANODAKIS, 1995).

II.3.3.5.2.1. Système d'extraction par centrifugation à 2 phases

Avec ce type de séparateur, une centrifugation suffit pour séparer l'huile du grignon humidifié par les eaux de végétation sans fluidification de la masse d'olive (*KOUTSAFTAKIS* et *STEFANODAKIS*, 1995; *DE STEFANO* et al., 1999), les étapes sont illustrées dans la *figure 12*.

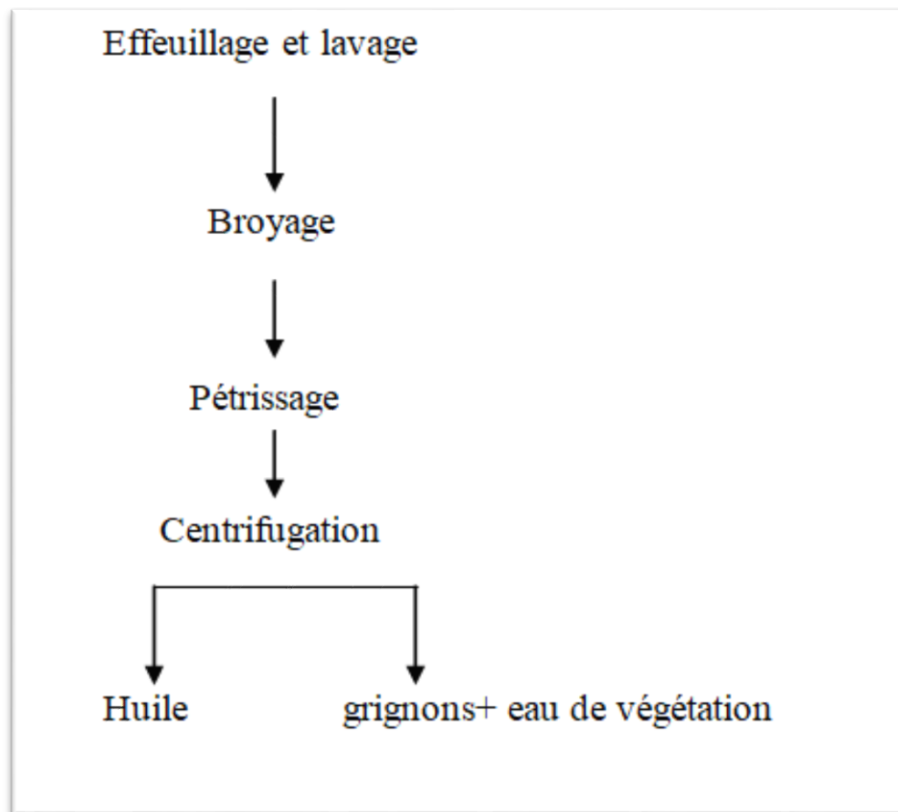


Figure 12 : Diagramme de système d'extraction continue avec centrifugation à 2 phases.

(*SEKOUR*, (2012).

II.3.3.5.2.2. Système d'extraction par centrifugation à 3 phases

Ce système nécessite deux centrifugations : la première vise à séparer les phases solides et liquide et la seconde à séparer les phases liquide-liquide (l'huile des margines). Avec ce système, il est nécessaire de fluidifier la masse d'olive, en fonction de sa texture en utilisant une quantité variable d'eau, entre 50 et 70 % à une température comprise entre 25 °C et 35 °C (*ALBA MENDOZA*, 1999 ; *CHIMI*, 2006; *DEL CARO* et al., 2006), les étapes sont illustrées dans la *figure 13*.

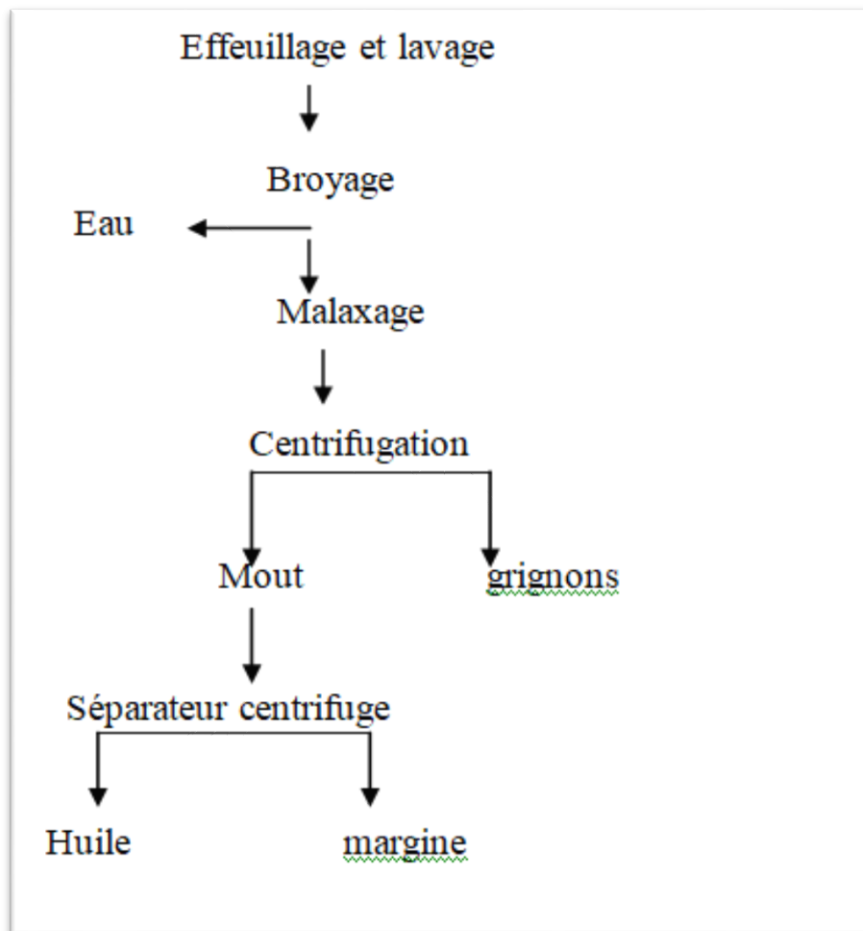


Figure13 : Diagramme de système d'extraction continue avec centrifugation à 3phases.
(SEKOUR , (2012).

II.3.4.Conservation et stockage de l'huile d'olive

L'huile débarrassée des eaux et des bruts, est conservée pendant un certain temps dans les huileries. Bien que l'huile d'olive se conserve bien, certaines précautions doivent être prises pour assurer une bonne conservation:

- La température doit être de 15C°environ.
- Eviter la présence de l'eau dans les huiles (influence sur les caractéristiques organoleptiques et chimiques).
- Eviter l'exposition à la lumière et à l'air (oxydation de l'huile).
- Les récipients doivent contenir le minimum d'air.
- L'huile ne doit pas être aérée et remuée pour éviter les oxydations et le phénomène d'émulsion.

II.3.4 .1. Les différentes altérations de l'huile d'olive

- Altération par contact avec les matériaux inadéquats.
- Altération par contact prolongé avec des impuretés aqueuses.
- Altération par oxydation. (*GHEZLAOUI,2011*).

II.3.5. Composition chimique de l'huile d'olive

La composition de l'huile d'olive change selon la variété, les conditions climatiques et l'origine géographique. Les composés peuvent être classés en deux grands groupes :

- Les substances saponifiables (triglycérides, acides gras,) (de 96 à 98% de l'huile).
- Les substances insaponifiables (de 2 à 4% de l'huile).

II.3.5.1. La fraction saponifiable

II.3.5.1.1. Les acides gras

Les principaux acides gras présents sous forme de glycérides dans l'huile d'olive sont les acides gras suivants : oléique, linoléique, palmitoléique, palmitique, et stéarique.

L'acide oléique est représenté à des teneurs beaucoup plus élevées que les autres acides (*KIRITSAKIS et MARKAKIS,1988*), celui-ci constitue jusqu'à 80% des acides gras et présente un intérêt primordial dans la médecine préventive (*JACOTOT,1996*). La composition en acides gras constitue l'un des critères de pureté des huiles d'olives dont les teneurs sont données par le *COI*.

II.3.5.1.2. Les triglycérides

La plupart des acides gras de l'huile d'olive sont présents sous forme de triglycérides, le triglycéride majoritaire se présente sous forme de trioléine ; les triglycérides les plus prédominants sont donnés dans le *tableau VII*.

Tableau VII : Les principaux triglycérides retrouvés dans l'huile d'olive (*BOSKOU, 2000*).

Triglycéride	Teneurs en %
OOO	40 à 59
POO	15 à 20
OOL	5,5 à 7,5
SOO	3 à 7

P : Acide Palmitique, **S** : Acide Stéarique **L** : Acide Linoléique, **O** : Acide Oléique.

II.3.5.2. La fraction insaponifiable

II.3.5.2.1. Les pigments

La couleur de l'huile est une caractéristique de base de la qualité des huiles vierges. La couleur vert-jaune est attribuée à la présence de nombreux pigments : les chlorophylles, les caroténoïdes et les anthocyanes (*GIUFFRIDA et al., 2007*). Les chlorophylles a et b sont les principaux pigments chlorophylliens identifiés dans l'huile d'olive ; qui montrent une absorbance optimale à 670 nm (*KIRITSAKIS et MARKAKIS, 1988*).

II.3.5.2.2. Les Stérols

Ce sont les constituant essentiel des membranes cellulaires ;ils se retrouvent aussi bien chez les animaux que chez les végétaux .La détermination de la composition et la teneur en stérols servent a déterminer le type et l'authenticité de l'huile d'olive (*ANGEROSA et al.,(2004) ; GARCIA et al., 2008*).

II.3.5.2.3. Les tocophérols

Les tocophérols sont des composés important de l'huile d'olive en raison de leurs contributions à la stabilité oxydative et nutritionnelle de l'huile .Dans l'huile d'olive les tocophérols se trouvent sous forme libres non estérifiés .Leur concentration oscille entre 5 et 300 PPM dont l' α tocophérols représente environ 95% du total. Les autres tocophérols (β , γ , δ) ne sont présent qu'a l'état de trace (*DOUZANE et BELLE, 2005 ;RAYN et al., 1998*).

II.3.5.2.4. Hydrocarbures

Le principal hydrocarbure de l'huile d'olive est le squalène, un terpène insaturé qui apparait la voie de la biosynthèse de cholestérol. Il représente 30 a 50 % des constituant mineurs de l'huile d'olive avec un teneur de 3 a 7 mg /g (*ASSMAN ,2008*).

III. Altération des huiles végétales

Les produits agroalimentaires, riches en fraction lipidique, sont susceptibles de subir des transformations chimiques et des dégradations (oxydation et rancissement des graisses et des vitamines, hydrolyse et polymérisation non contrôlée, modification de textures et perte des propriétés organoleptiques ou nutritionnelles) sous l'influence de différents paramètres : l'oxygène, température et humidité. Ces phénomènes sont réduits ou empêchés par l'ajout d'antioxydants synthétiques.

III.1. Mécanisme d'altération

L'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies d'altération des lipides au cours de la production, du stockage et de la transformation des fruits ou graines oléagineuses (*JUDDE, 2004*).

III.1.1. L'hydrolyse

L'hydrolyse des corps gras qu'elle soit d'origines enzymatique ou chimique conduit à l'apparition d'acides gras libres et de glycérides partiels (mono et di-glycérides) dont les propriétés sont plus ou moins désagréables sur le plan organoleptique (*DENISE, 1992*). cette réaction peut se produire par deux voies :

➤ Hydrolyse chimique

Les esters (triglycérides) peuvent être hydrolysés en milieu basique, acide et même neutre. En milieu basique la réaction est totale, elle est appelée saponification, en milieu acide ou neutre la réaction est réversible. L'hydrolyse est la réaction inverse de l'estérification (*YADAV, 1997*).

➤ Hydrolyse enzymatique

Les lipases hydrolysent les liaisons esters des glycérides et libèrent à partir des triglycérides des acides gras, des di glycérides et des mono glycérides.

A noter également que les lipases n'agissent en général que dans un domaine restreint de température (20-50°C) et de pH (5,5-7,5),(*ALLEN et HAMILTON, 1999*).

III.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*).

➤ facteurs favorisant l'oxydation

Le rancissement oxydatif est un phénomène purement chimique et spontané dès lors que les acides gras insaturés (comportant au moins une double liaison) sont en présence d'oxygène atmosphérique ; notons à ce stade que la lumière ou la température sont des facteurs accélérateurs mais ne sont pas des éléments nécessaires et suffisants pour déclencher des phénomènes d'oxydation (JUDDE, 2004). Le tableau V résume les facteurs qui favorisent l'oxydation.

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

Facteurs interne	Facteurs externe
Nature de la matière grasse (acides gras libres)	Oxygène
Instauration (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 lipoxygénases)	
Pigments (catalysant la photo-oxydation)	
Métaux de transition (fer, cuivre, cobalt)	

III.1.2.Oxydation (rancissement)

Selon les mécanismes réactionnels mis en œuvre, l'oxydation est subdivisée en auto oxydation, photo oxydation et oxydation enzymatique (*RAHMANI, 2007*).

L'oxydation des lipides peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs:

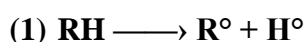
- L'auto-oxydation catalysée par la température, les ions métalliques, les photons.
- La photo-oxydation, initiée par la lumière en présence de photo sensibilisateurs.
- L'oxydation enzymatique initiée par la lipo-oxygénase (*EYMARD, 2003*).

III.1.3.1. L'auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides est une réaction radicalaire en chaîne auto catalytique (*LAGUERRE, 2007*);il se déroule généralement par un processus triphasé (initiation, propagation, terminaison) (*LAGUERRE, 2007*). Elle produit principalement les hydroperoxydes et les composés volatils,

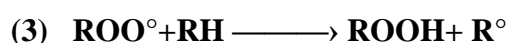
➤ **Initiation :**

Lente, elle correspond à la formation des radicaux libres (**R°**). En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (**RH**) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre de lipide (**R°**). Ce mode d'initiation, favorisé par une élévation de température, peut être produit par des radiations ionisantes, des générateurs chimiques, des systèmes enzymatiques ou chimiques produisant des espèces activées de l'oxygène, ou de traces métalliques (*ANGELIQUE et CLAUDE, 2006*).



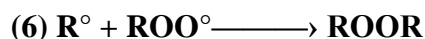
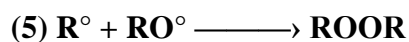
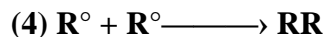
➤ **Propagation :**

C'est une réaction radicalaire en chaîne rapide, c'est la phase de la Destruction des hydroperoxydes (**ROOH**) et l'apparition des composés responsables du goût et de l'odeur de rance. La phase de propagation où l'oxygène fixé donne un radical peroxyde (**ROO°**) instable qui réagit avec une nouvelle molécule d'acide gras polyinsaturé et, conduit à un néo radical libre et un hydro-peroxyde (*MARC et al. 2004*).



➤ **Terminaison**

Les radicaux formés réagissent entre eux pour conduire à un produit qui n'est pas un radical libre.



Les réactions d'initiation et de propagation, des réactions d'arrêts peuvent se produire entrainer la disparition de certains proportions des radicaux libres (*CHEFTEL et CHEFTEL, 1986*).

III.1.3.2. Photos-oxydation

La photo-oxydation est une voie importante de production d'hydro-peroxyde en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse (UV) et des photos sensibilisateurs telles que les hémoprotéines ou la riboflavine (*RIAHI et MARZOUKI, 2000*), deux situations peuvent se présenter :

➤ **Photo-oxydation directe**

La lumière joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes.

➤ **Oxydation photo-sensibilisée**

Grâce à la présence nécessaire d'un agent photo-sensibilisateur (pigments type Chlorophylle, certains colorants, certaines vitamines), l'oxygène normal de l'air est activé, Passant de son état fondamental dit « triplet » à un état excité dit « singulet », état dans lequel l'oxygène a suffisamment d'énergie pour se fixer directement sur l'acide gras sans passer par l'étape radicalaire. Les mécanismes réactionnels sont donc différents (*JUDDE, 2004*).

III.1.3.3. Oxydation enzymatique

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés des fruits oléagineux peut être d'origine enzymatique. L'enzyme principalement impliquée est la lipoxygénase (*AISSI et al. 2011*).

La lipoxygénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique, et aboutit à la formation d'hydro-péroxyde. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés.

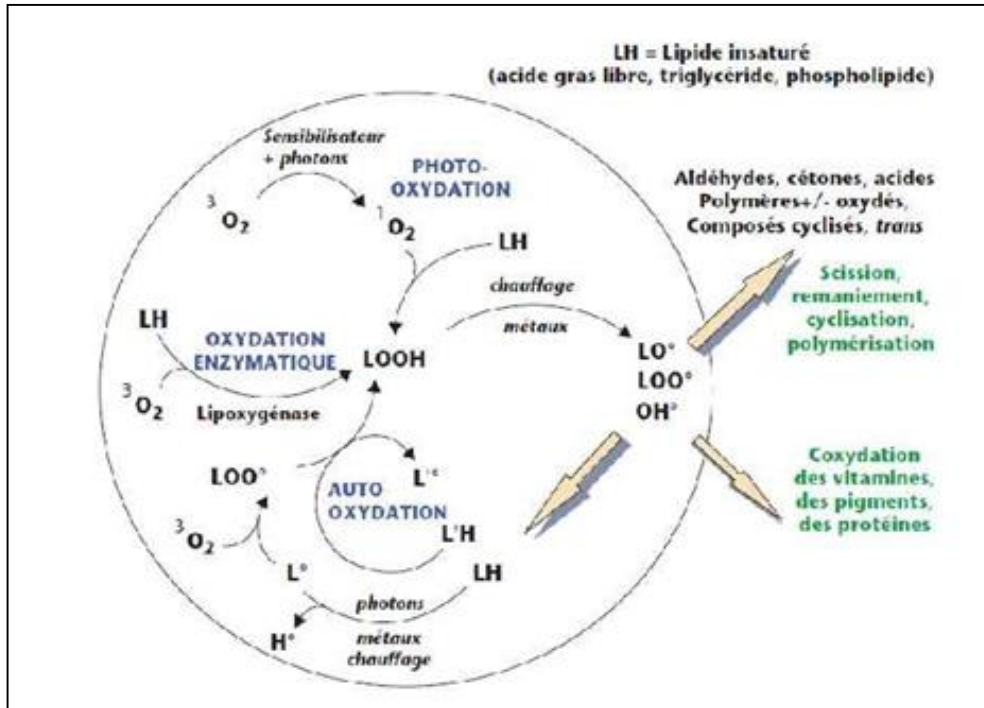


Figure 14 : Schéma des réactions d'oxydation des lipides (BERSET et CUVELIER, 1996).

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

III.2.1. Produits primaires

Les produits primaires de l'oxydation des huiles se composent essentiellement d'hydro-Peroxydes variés. Même lorsque la plus grande partie de l'oxygène a été consommée dans les réactions secondaires. La raison repose sur l'instabilité des hydroperoxydes qui sont rapidement décomposés en deux radicaux libres (JOAQUIN et CARMEN, 2002; VILLERE et GENOT, 2006).

III.2.2. Produits secondaire

Les hydroperoxydes, 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 : radicaux libre, peroxydes et les composés volatils qui sont à l'origine de la Modification de l'odeur des produits oxydés (JOAQUIN et CARMEN, 2002; VILLERE et GENOT, 2006).

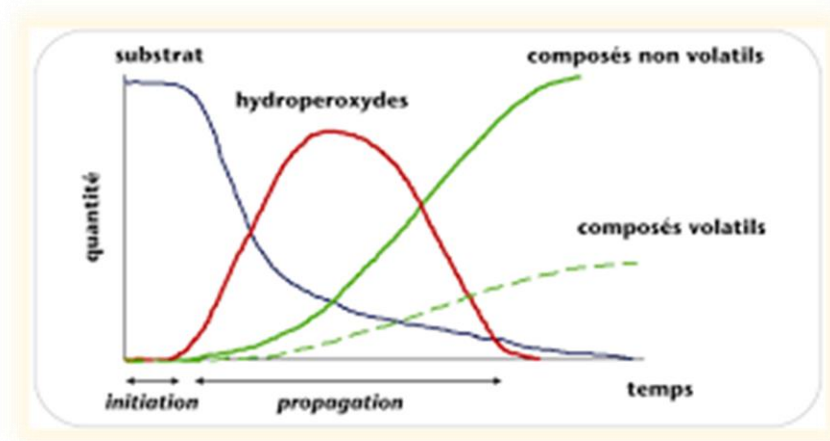


Figure 15 : Schéma des produits formés au cours de l'oxydation.

III.3. Impact de l'oxydation des huiles

Selon JOAQUIN et CARMEN (2002); LAGUERRE et al. (2007) et RAHMANI (2007) ce processus peut se résumer en trois points :

- **Impact nutritionnel et organoleptique:** dégradation des vitamines liposolubles (A, D, E, K) et des acides gras essentiels; développement de saveurs anormales, changement de couleur, Enfin la formation des composés toxiques (peroxydes, époxydes, aldéhydes).
- **Impact sanitaire:** Les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondialdéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes, mutagènes et athérogènes (cas des monomères cycliques et oxystérols).
- **Impact économique:** Perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit.

III.4. Les antioxydants

III.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.

III.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*).

III.4.3. Types d'antioxydants

III.4.3.1. les antioxydants de type I

Les antioxydants de type I sont des molécules ayant la capacité à inactiver les radicaux libres. Ils comprennent principalement des composés 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 16*).

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.

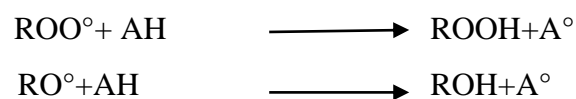


Figure 16 : Mécanisme réactionnel des antioxydants type I
(*KORTENSKA et al., 2002*).

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.

III.4.3.2. les antioxydants de type II

Ce type d'antioxydant prévient la formation des radicaux libres et peut intervenir par différents mécanismes. Certains chélatent les ions métalliques réduisant ainsi l'effet prooxydant des ions, c'est le cas des acides phosphoriques et citriques.

III.4.3.3. les antioxydants enzymatique

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*).

III.4.3.4. les antioxydants non enzymatique

Le deuxième type d'antioxydants comprend des :

- Antioxydants moléculaires liposolubles comme les caroténoïdes, la vitamine E qui Agissant au niveau des membranes et des lipoprotéines circulantes;
- Antioxydants hydrosolubles comme les protéines, l'acide urique et les polyphénols qui Assurent une protection des milieux intra et extracellulaire (NAUDET, 1992).

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.

III.4.4. Propriétés biologique des antioxydants

- Une alimentation pauvre en vitamine C fait décroître la concentration en vitamine E, un mutant incapable de synthétiser la vitamine C.
- La consommation de beta carotène est efficace pour protéger la peau contre les dégâts induit par la lumière solaire en bloquant l'oxygène à l'état singulet chez les patients atteint de porphyries.
- Les composés phénoliques sont considérés comme des inhibiteurs de l'oxydation in vitro du plasma et du complexe LDL/Cholestérol.
 - L'application topique de vitamine E sous différentes formes présentant des activités anti-oxydantes supérieures a la tocophérol est préférable car la surface de la peau est facilement oxydable.

Des études biologiques récentes sur la peroxydation in vivo des lipides ont montré que les espèces actives de l'oxygène et les radicaux libres sont en corrélation avec certaines maladies telles que l'athérosclérose, l'hypertension, les diabètes, les ischémies, les maladies inflammatoires chroniques, le cancer induit par le stress oxydant, les maladies de parkinson et d'autres maladies neurodégénératives. Ainsi, l'usage des antioxydants comme médicaments s'avère aujourd'hui très répondu.

Les facteurs affectant les stress oxydatifs menaçant l'homme sont classés en trois catégories :

➤ **Facteurs génétiques :**

- Vitesse de production intrinsèque d'enzyme réparatrice.
- Vitesse d'absorption des antioxydants alimentaires.

➤ **Facteurs alimentaires :**

- Agents d'induction de radicaux oxygène : pro- oxydant.
- Agent d'induction du cytochrome P450.
- Produits chimiques.

➤ **Facteurs environnementaux :**

- Exposition aux radiations.
- Lumière ultraviolet.
- Composées atmosphériques.

Matériel et méthodes

I. Objectif de l'étude

L'objectif de notre étude est de synthétiser les résultats obtenus dans les travaux antérieurs de mémoires de fin de cycle menés au département. Ces études ont porté sur l'évolution des paramètres physico-chimiques des huiles végétales commercialisées dans notre pays en fonction des conditions et de la durée de stockage. Des échantillons des huiles de différentes marques ont été transvasés dans des bouteilles en matière plastique transparent de volume 330ml ; ils sont, ensuite, stockés dans les conditions suivantes : à l'obscurité, à la lumière du jour, au réfrigérateur et sous le soleil. La durée de stockage oscille entre et 90 jours.

Les huiles raffinées utilisées dans cette étude sont achetées dans le commerce ; certaines sont à l'état pur, ne contenant qu'une seule huile, d'autres sont un coupage de deux huiles. Ces huiles se présentent comme suit : une huile 100% tournesol (dénommée « fleurial »), deux huiles 100% soja (marques « fridor » et « Oléor »), une huile mixte (« élio » formulée à 80% soja et 20% tournesol). Enfin, un échantillon d'huile d'olive vierge ; cette huile est obtenue par l'extraction selon la technique traditionnelle durant la campagne oléicole de l'année 2019.

II. Protocole expérimental

La figure 18 récapitule le protocole expérimental adopté pour toutes les huiles testées. Les échantillons d'huiles de départ et ceux stockés ont été soumis à diverses analyses physico-chimiques pour suivre leurs degrés d'altération selon le type et la durée de stockage.

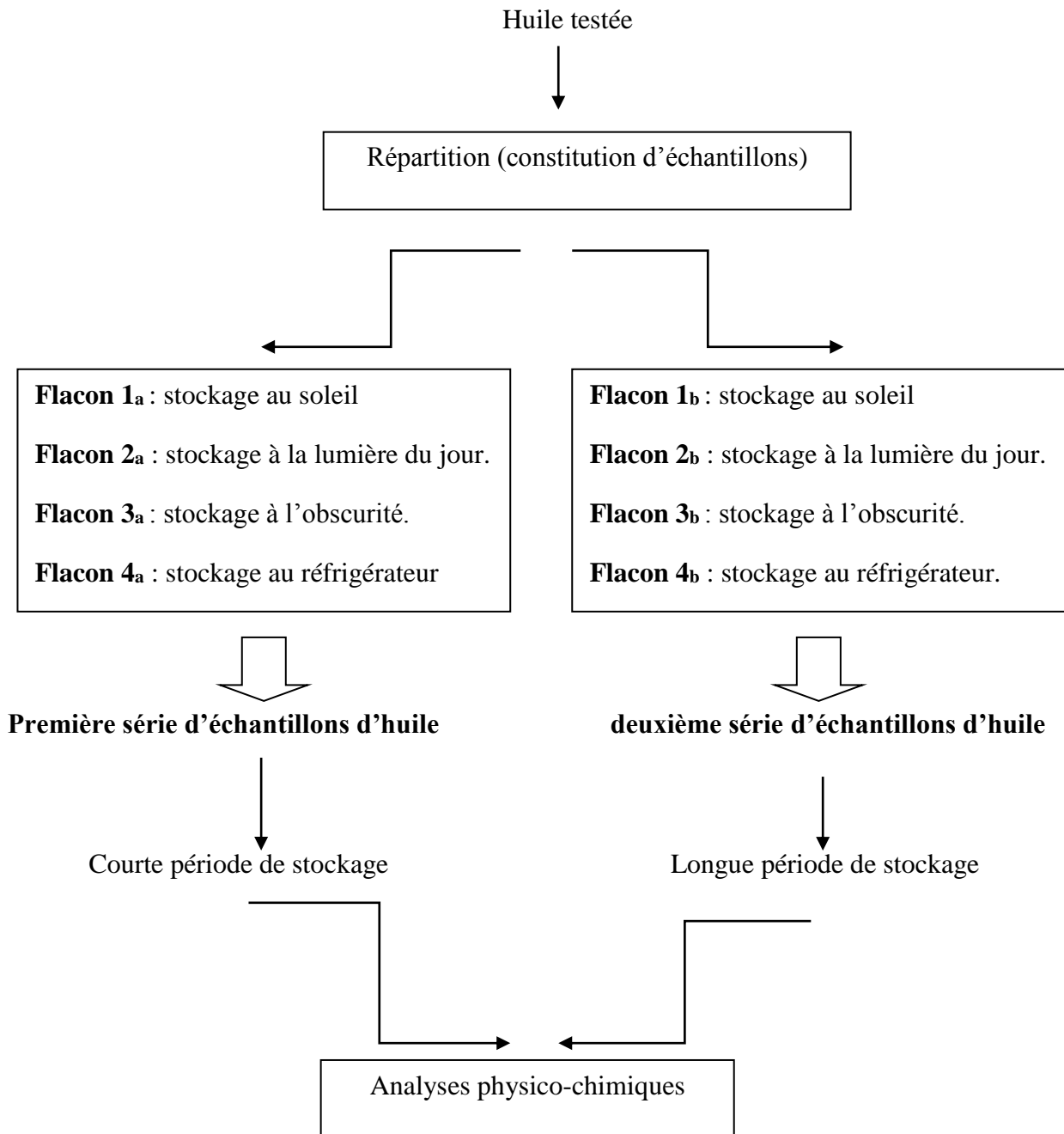


Figure 17 : Diagramme expérimental.

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. Il consiste à provoquer l'évaporation d'eau par chauffage d'une quantité connue d'huile dans une étuve réglée à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à élimination complète de l'eau (BENOSMAN et MAMCHAOUÏ, 2005). Les résultats sont exprimés par la formule suivante :

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

Soit :

H% : taux en pourcentage ;

m₀ : masse, en gramme, de la capsule vide et séchée ;

m₁ : masse, en gramme, de la capsule avec la prise d'essai, avant chauffage ;

m₂ : masse, en gramme, de la capsule avec la prise d'essai, après chauffage

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). 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.

m₁ : poids de l'éprouvette pleine d'eau.

m₀ : 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 de 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 :

$$\mu(C.p0) = K(\rho_f - \rho)t$$

Sachant:

μ : viscosité en centpoise

k : constante du viscosité qui est égale à 35.

t : temps de descente en minute.

ρ : densité de l'huile

ρ_f : densité de la balle de métal qui est égal à 8.02g/ml.

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 (GUILLEN ET URIARTE, 20011). Dans cette étude, la mesure des composés polaires de l'huile à l'état frais et les huiles d'échantillons stockées a été réalisée à l'aide d'appareil dénommé, le " Testo270 (figure 3). Cet appareil permet une mesure précise des composés polaires présent dans l'huile et la valeur donnée révèle une approche des polymères responsable de la dégradation des huiles.



Figure 18: Appareil *testo 270*

III.2. Analyses chimiques

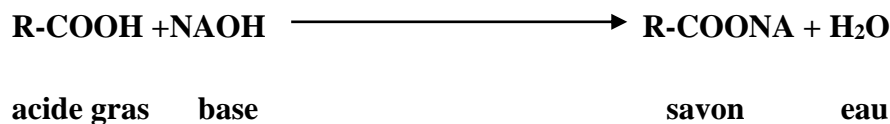
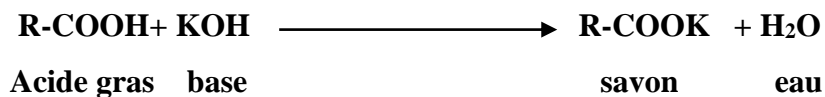
III.2.1. Indice d'acide (norme française t 60,204, 1988)

L'acidité est l'expression conventionnelles en pourcentage d'acides gras libres (AGL) selon la nature du corps gras. Généralement, l'acidité est estimée selon le taux d'acide oléique pour l'ensemble des CG.

L'indice d'acide (I_a) est défini comme étant le nombre de milligrammes (mg) de potasse ou de la soude nécessaire pour neutraliser les acides gras libres d'une huile. La détermination de cet indice est une mesure qui a souvent une grande importance commerciale (degré d'altération : hydrolyse des triglycérides) de la matière grasse.

principe:

Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres à l'aide d'une solution de KOH (hydroxyde de potassium) à 0.1N en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré selon la réaction suivante:



L'acidité est exprimée par la formule suivante:

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

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'expiration = 282.5g/mol pour l'acide oléique

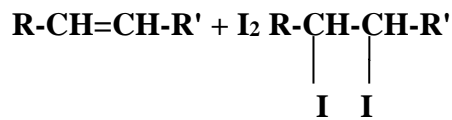
m: masse en gramme (g) de la prise d'essai

III.2.2. 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 mono chlorure 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:

$$\text{Ii (g I}_2\text{/100g)} = \text{N} \cdot (\text{v}_0 - \text{v}) \times 12,69 / \text{P}$$

Ii : Indice d'iode

V₀: 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.

III.2.3. 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*). 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:



$$\mathbf{I_p \text{ (meq } o_2/Kg) = N. (v_1-v_0) \times 1000/P}$$

Soit :

I_p: Indice de peroxyde exprimé en milliéquivalent gramme par kilogramme.

N : Normalité de Na₂S₂O₃ (0,01N).

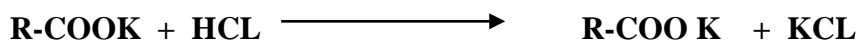
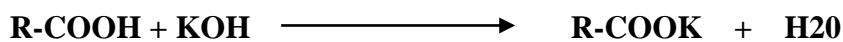
V₁: Volume de Na₂S₂O₃ utilisé dans le titrage (ml).

V₀: Volume de Na₂S₂O₃ pour l'essai à blanc (ml).

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

III.2.4.Indice de saponification (AFNOR,1975)

représente la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) en mg nécessaire pour transformer en savon les acides gras et les glycérides (AGI +glycérol) contenus dans un gramme de CG, déterminé en mélangeant un volume d'huile avec la potasse et titration avec de l'acide chlorhydrique. Il consiste à saponifier par solution alcoolique(KOH) une prise d'essai sous réfrigérant à reflux pendant 1h.titrage de l'excès de KOH par une solution de HCL à 0.5 en présence de phénophtaléine.



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

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

soit:

V₀: Volume en ml de HCL utilisé pour l'essai à blanc

V₁:Volume en ml de HCL utilisé pour l'échantillon (CG) à analyser

N: Normalité de la solution d'acide chlorhydrique HCLà0.5N en g

Eq: Equivalent gramme de KOH(56.1 g/mol)

P: prise d'essai en gramme.

III.2.5. Extraction des composés phénoliques

Principe :

2,5 g d'huile d'olives sont dissout dans 10 ml d'hexane et 10 ml de solution méthanolique (méthanol/eau; 60/40, v/v) sont placés dans un tube à centrifuges. On agite pendant 5 min au Vortex . Après centrifugation, pendant 15 min à 3800 rpm, la phase méthanolique est récupérée et transférée dans une fiole jaugée de 50 ml. L'opération est reconduite 2 fois avec la solution méthanolique (méthanol/eau; 60/20) V/V). (OLLIVIER, 2004).

III.2.5.1. Dosage des polyphénols totaux (méthode de Folin-Ciocalteu)

Après l'extraction 2ml de l'extrait phénoliques récupérée sont mis dans un flacon de 20 ml et ml d'eau distillée sont ajoutés, suivis de 0.5ml du réactif de Folin-Ciocalteu, après 3 min, 2 ml d'une solution de bicarbonates de sodium 30% introduites , le volume est ajusté à 20ml avec de l'eau distillée et le flacon est gardé à l'obscurité.après 90 min, l'absorbance est effectuée à 765 nm (FAVATI et al,1994). La concentration a été exprimée en mg d'acide gallique par kg d'huile d'olives.

III.2.6. Dosage quantitatif des chlorophylles pour l'huile d'olive

La teneur en chlorophylles dans les huiles est déterminée selon la méthode décrite par Wolf basée sur une quantification par spectrophotométrie (WOLF , 1968).

Le principe :

A l'aide d'un spectrophotomètre, on a effectué à la longueur d'onde 670 nm, les mesures de l'absorbance de chaque échantillon dans une cuve de 1cm d'épaisseur, en utilisant comme référence le solvant employé. La teneur en chlorophylle dans l'huile est exprimée en milligrammes par kilogramme de matière grasse est donnée par la relation suivante:

$$\text{Chlorophylle(mg/Kg)} = \frac{A_{670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

Avec :

- **Abs 670** : absorbance à 670 nm
- **d** : densité de l'huile
- **613** : coefficient d'extinction de la chlorophylle dans l'huile

Résultats et discussion

I. Caractéristiques physico-chimiques des huiles à l'état frais

Tableau IX: Caractéristiques physico-chimiques des huiles analysées avant stockage dans cette étude.

Critères	Teneur				Norme du Codex alimetarius STAN 23-1981
	Huile Fridor	Huile Fleurial	Huile Oléor	Huile Elio	
Densité (20°C)	0.919	0.9201	0.918	0.924	0.918-0.923
Humidité (%)	0.03	0.048	0.0048	0.010	Néant
Composés polaires totaux %	10	6	6	5.5	/
Viscosité (centpoise)	44.8	43.866	43.866	51.03	55-61centpoise
Acidité (%)	0.090	0.083	0.176	0.25	0.3max
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ /kg d'huile)	0.5	1.8	1.8	1.25	10 max m.Eq d'O ₂ /Kg
Indice d'iode (g d'iode/100g d'huile)	123	114	110.012	95.87	110-141 gI ₂ / 100 g d'huile
Indice de saponification (mg de KOH/g d'huile)	190	193.4	193.335	193	188-194 mg KOH /g

En se référant aux normes portées dans le *Codex alimetarius (Stan 23-1981)*, toutes les marques d'huiles raffinées sont de bonne qualité, ce qui indique le bon déroulement des conditions de raffinage.

II. Evolution de la qualité des huiles stockées

II.1. Détermination des paramètres physiques

II.1.1. Evaluation de la couleur

La couleur est le premier critère des paramètres organoleptiques utilisés dans l'évaluation de la stabilité de la qualité d'un aliment. Pendant la conservation, des altérations sont susceptibles de se produire, notamment lors de la non maîtrise des conditions de l'entreposage. Ainsi, le déroulement des réactions de détérioration se traduit par un changement de la couleur de l'aliment mal entreposé. La couleur des huiles raffinées fraîches (avant stockage) utilisées dans notre étude est jaune citron.

L'huile « fleurial » est un peu claire que l'huile « fridor » ; « oléor » et « élio » ; mais pour l'huile d'olive la couleur est jaune foncé.

Les huiles stockées à l'obscurité et au réfrigérateur ont conservé leurs couleurs initiales pour toutes les marques d'huiles. Ainsi, ces deux modes d'entreposage n'ont pas favorisé les réactions d'altération de ces dernières.

Cependant les échantillons d'huiles exposés au soleil et à la lumière de jour ont changé de couleur de façon significative pour toutes les marques d'huiles, notamment pour les échantillons d'huiles conservés au soleil. Ces deux modes auraient, donc, favorisé le déroulement de la photo-oxydation qui est l'une des réactions de dévaluations de la qualité des huiles alimentaires, même lorsque celles-ci sont raffinées.

L'effet du soleil semble en être plus destructeur, en témoigne la perte quasi-totale de la couleur pour les huiles stockées, notamment pour fridor, élio et fleurial. Mais elle est plus prononcée par l'huile "Fridor" 100% soja après deux mois (60 jours) de l'exposition au soleil seulement comparativement à l'huile "Fleurial" 100% tournesol après presque trois mois (88 jours) et l'huile "élio" mélangée après trois mois de stockage dans la même condition (soleil). Même l'huile Oléor et l'huile d'olive ont enregistré ce changement de couleur après 60 jours de conservation mais d'une façon moins prononcée. Ces résultats ont, donc, confirmé l'effet délétère de la chaleur sur les huiles polyinsaturées; l'ensoleillement induit un frottement de molécule, ce qui augmente considérablement la température de l'huile et par conséquent la vitesse des réactions d'altération. La disparition de la couleur indique un niveau d'altération élevé d'une huile. La perte de la couleur s'accroît avec le prolongement de la durée de conservation. Cela est dû au déroulement de réactions de dégradation notamment la photo-oxydation.

Le changement de la couleur des huiles stockées a été signalé par *BARRERA-ARELLANO et al (1997)*, Ces derniers ont suggéré que tout changement de couleur d'une huile signifie un changement dans sa composition. Les polymères issus des réactions de polymérisation, les produits d'oxydation et les dérivés de la co-oxydation des pigments et les vitamines en sont responsable. En plus, ils ont estimé que ces réactions sont étroitement liées à la variation de la température.

II.1.2. Teneur en eau (Humidité)

D'après les normes fixées par le Codex alimentarius 1992, les huiles raffinées fraîches ne doivent pas contenir de traces d'eau. Lors du traitement technologique au niveau industriel, 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 d'olive fraîche utilisée dans cette étude a une humidité de 0,09% ; cette valeur est conforme à la norme fixée par le COI de 2003 qui est de 0,2%, et supérieure aux valeurs obtenues pour les huiles fraîches raffinées qui sont respectivement : 0.03 pour l'huile de « Fridor », 0.01 pour l'huile de « Elio », 0.0048 pour les huiles « fleurial et oléor » ; toutes ces valeurs ne sont pas conformes à la norme du Codex qui ne tolère pas la présence de l'eau dans une huile. La présence de l'eau, même sous forme de traces, pourrait être dû au barème du traitement thermique lors de l'étape de désodorisation (raffinage).

Les valeurs de la teneur en eau notées pour toutes les huiles (Fridor, Oléor, Fleurial, Elio) stockées respectivement pendant 60, 88 et 90 jours à différentes conditions ne sont pas conformes à la norme du Codex alimentarius (Stan 23-1981). Contrairement à celles enregistrées pour les échantillons d'huile d'olive qui sont conformes à la norme de COI, qui est de 0.2%.

Les résultats obtenus pour cet indice sont portés dans les *tableaux X*.

D'après ces résultats, on remarque une augmentation de l'humidité pour les huiles « Fridor » et « Oléor » après 60 jours de stockage ainsi pour l'huile « Fleurial » après 88 jours de stockage. En revanche, on a enregistré une diminution pour l'huile d'olive stockée pendant 60 jours et pour l'huile de « Elio » stockée pendant 90 jours quelque soit le mode et la durée de stockage.

Les valeurs trouvées dans l'étude de l'huile de « Fridor » sont inférieures à celles trouvées par l'étude de l'huile d'olive ; alors que les valeurs enregistrées par l'huile d'olive sont supérieures à celles trouvées pour les huiles raffinées « Fleurial, Oléor et Elio ». Le taux d'humidité des huiles analysées est plus élevé lors du stockage au réfrigérateur comparativement au stockage au soleil.

Après 60 jours de stockage au réfrigérateur, l'huile « Fridor » a enregistré une plus grande valeur qui est de 0.044 (soit une augmentation de 46%) en la comparant à celle marquée par l'huile d'olive 0.022 (diminution de 75.5%). Les deux huiles de marque (Fleurial et Oléor) ont la même teneur en eau qui est de 0.019 (une augmentation de 295%) après 88 et 60 jours de stockage. Cette valeur est supérieure à celle enregistrée par l'huile de « Elio » 0.0013 (diminution de 87%) après 90 jours de stockage.

À l'obscurité, l'humidité des huiles augmente légèrement par rapport à la température de réfrigération. L'huile « Fridor » a marqué une grande valeur 0.042 (une augmentation de 40%) après 60 jours de stockage ; 0.16 pour l'huile d'olive (diminution de 77.8%) ; 0.016 marquée par (Fleurial et Oléor) une (augmentation de 233%), après 88 et 60 jours de stockage ; 0.07 pour l'huile « Elio » (diminution de 30%) après 90 jours de stockage.

Nous remarquons que les huiles de marque « Fleurial et Oléor » après 88 et 60 jours de stockage à la température de réfrigération ont marqué les pourcentages d'augmentation de la teneur en eau les plus élevés par rapport à l'huile de « Fridor » après un stockage de 60 jours, contrairement aux huiles (olive et Elio) ont marqué des pourcentages de diminution après 60 et 90 jours de stockage.

Le meilleur mode de stockage pour ce paramètre est la lumière du jour car c'est à cette condition que les valeurs de la teneur en eau ont diminué en les comparant aux autres conditions de stockage (soleil, obscurité, réfrigérateur).

L'humidification des échantillons de l'huile pourrait être due à la formation d'eau et des composés volatils au cours des réactions d'oxydation (hydrolyse, acidification...). En effet, l'eau et le CO₂ constituent les produits terminaux de la décomposition des produits primaires d'oxydation (hydro peroxydes).

II.1.3. Evaluation de la viscosité

La viscosité d'un fluide est la résultante de l'action des forces de frottement entre les différentes couches qui glissent les unes sur les autres ; ces forces de cohésion prennent naissance au niveau moléculaire (KALUME, 2008). Selon OLLE (1998), la viscosité d'une huile est son degré de résistance à son écoulement.

Les valeurs de la viscosité des huiles utilisées dans ces études à l'état frais (0 jour) varient entre 43,866 Pour l'huile Fleurial et Oléor ; 44,8 pour l'huile Fridor ; 51.03 pour l'huile Elio et 52.7 pour l'huile d'olive. Les viscosités des huiles: 100% tournesol (de marque "Fleurial") et 100% Soja (de marque "Oléor" et "Fridor") sont inférieures à celles de l'huile

mélangée (de marque "Elio") et l'huile d'olive. La viscosité de l'huile d'olive est supérieure par rapport à la viscosité des huiles végétales raffinées, dont celle d'huile fleurial et oléor sont inférieures.

Ces valeurs sont inférieures à la norme du *Codex alimentarius* (Stan 23-1991) fixée de 55 à 61 centpoises pour les huiles raffinées et les normes *C.O.I* (2003) pour l'huile d'olive fixées de 75 à 79 centpoise. Cette non-conformité pourrait être due à l'intensité de raffinage et/ou à la richesse de ces huiles en AGPI. Mais, vue que la valeur de la viscosité pour l'huile fridor, élio et l'huile d'olive est légèrement importante que l'huile fleurial et oléor, donc ces dernières sont moins fluides.

Pendant le stockage à différentes conditions, les valeurs de ce paramètre ont changés. Les huiles stockées à la lumière du jour et celles exposées au soleil se sont épaissies, contrairement à celles stockées à l'ombre et dans un réfrigérateur, les résultats de ces variation sont portés dans le *tableau XI*.

D'après les résultats obtenus, la viscosité des échantillons d'huiles exposés au soleil a augmenté pendant toute la période de conservation pour toutes les marques d'huiles. Les échantillons d'huiles exposées au soleil ont enregistré les valeurs les plus élevées pour ce paramètre physique (la viscosité). En effet, les pourcentages d'augmentation se présentent comme suit : 23.10%; 2.57%; 21.34% après 60 jours pour les huiles "fridor, oléor, olive" respectivement et 2.57% après 88 jours pour l'huile " fleurial" 100% tournesol; 20% après 90 jours pour l'huile élio. Suivie par les valeurs d'augmentation marquées par l'huile exposée à la lumière de jours. Ces augmentation sont de l'ordre de 12.16% pour l'huile Fridor; 2.28% pour les huiles Fleurial et Oléor; 29.20% pour l'huile d'olive; et pour l'huile élio 22.33% après 60; 88 et 90 jours de stockage respectivement.

La viscosité des échantillons de l'huile d'olive stockés est supérieure à celles d'huiles raffinées obtenues lors de conservation dans ces conditions (soleil et lumière). La différence entre ces deux conditions, est que sous le soleil, les huiles subissent une surchauffe par rapport aux huiles stockées à la lumière du jour. Ainsi, l'effet combinée « température-lumière » aurait causé plus de dommage aux huiles.

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.

Contrairement aux précédentes conditions, le stockage à l'obscurité et au réfrigérateur la viscosité des huiles ont diminué. Les pourcentages de diminution pour l'huile Fridor, Oléor (100% soja), l'huile d'olive stockée à l'obscurité sont 0.87%; 5.04%; 13.47% après 60 jours de stockage respectivement. 5.04% après 88 jours de conservation pour l'huile Fleurial (100% tournesol) respectivement. Et 25% après 90 jours de stockage pour l'huile mélangée Elio.

Pour le stockage au réfrigérateur, les pourcentages de diminution se présentent comme suit: 5.02% ; 2.75% ; 2.25% après 60 jours pour les huiles à base de soja (fridor et Oléor) et l'huile d'olive respectivement. Des taux de 2.75%, après 88 jours de stockage pour l'huile à base de tournesol (fleurial). Et 25% pour l'huile élio après 90 jours de conservation.

Ces différences pourraient être dues à la nature des matériaux d'emballage des bouteilles en plastique utilisés. La vapeur condensée sur ces bouteilles aurait migré différemment à l'intérieur de ces boites. On constate que les valeurs de la viscosité de l'huile "Oléor" 100% Soja sont égales à celles d'huile " Fleurial" 100% tournesol à des périodes des conservations différentes. Pour ce paramètre, le stockage au réfrigérateur s'avère le plus intéressant, car les valeurs de la viscosité sont les plus faibles en les comparants à celles des échantillons stockés à l'obscurité.

Globalement, les valeurs de toutes les huiles stockées à différentes conditions sont non conformes à la norme de *Codex alimetarius (Stan 23-1981)* après 60 jours de stockage pour l'huile de « fridor et oléor»; 88 jours pour l'huile de marque « Fleurial »; 90 jours pour l'huile mixte «élio». Même les valeurs d'huile d'olive sont non conformes à la norme *C.O.I (2003)* après 60 jours de conservation dans les mêmes conditions.

II.1.4. Evolution de la densité

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 (KARLESKIND, 1992). 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 (WOLF, 1986). Les résultats obtenus pour cet indice sont portés dans les *tableaux XII*

La plus grande valeur de cet indice à l'état frais est celle de l'huile de « Elio » qui est de 0.924, supérieure à la norme de *Codex (0.918-0.923)* et à celle trouvée pour les deux huiles « Oléor et Fleurial » qui est de 0.920, aussi supérieure à celle trouvée pour l'huile de marque « Fridor », 0.919 ; ces valeurs sont inférieures à la norme de *Codex*. L'huile d'olive fraîche a enregistré la plus petite valeur en la comparant avec les autres huiles raffinées qui est de 0.86, mais inférieure à la norme *COI (0.9)*.

Les valeurs de cet indice des échantillons des huiles « Fleurial et Oléor » stockées dans différentes conditions pendant 88 et 60 jours (soleil, lumière du jour, obscurité et réfrigérateur) sont inférieures à la norme de *Codex alimentarius (Stan 23-1981)* qui est établie entre 0.918 et 0.923. Par contre, les valeurs enregistrées par les échantillons de l'huile « Fridor » stockés au soleil et à la lumière du jour après 60 jours sont supérieures à la norme, ainsi que l'huile « Elio » après 60 jours de stockage. En revanche, les valeurs enregistrées par l'huile d'olive dans toutes les conditions et après 60 jours de stockage sont toutes conformes à la norme *COI (0.9)*.

Une lecture globale des résultats portés dans ces tableaux montre que la densité de toutes les huiles stockées au soleil et à la lumière du jour augmente, tandis qu'elle diminue dans le stockage à l'obscurité et au réfrigérateur. La durée de stockage est de 60 jours pour les huiles de marques « Fridor », « Oléor » et « Olive », de 88 jours pour l'huile de « Fleurial » et enfin, de 90 jours pour l'huile de marque « Elio ».

Nous remarquons que les valeurs obtenues par l'huile « Fridor », après un stockage de 60 jours, sont supérieurs à celles enregistrées par les deux huiles (fleurial et Oléor) ; ces dernières ont les mêmes valeurs après 88 et 60 jours de stockage respectivement ; ces valeurs sont supérieurs aux valeurs enregistrées par l'huile d'olive après 60 jours de stockage, cette dernière a enregistré des valeurs supérieurs par rapport à l'huile « Elio » après 90 jours de stockage.

Toutes les huiles stockées au soleil sont caractérisées par des valeurs de densité les plus élevées. Les valeurs et les pourcentages d'augmentation obtenus se présentent comme suit : 0.9266 (une augmentation de 0.82%) pour l'huile de « fridor » ; 0.922 pour (fleural et oleor) avec une (augmentation de 0.21%) ; 0.90 (une augmentation de 4.6%) pour l'huile d'olive ; 0.358 (une diminution de 61.2) pour l'huile de « Elio » ; Les durées de stockage maximales sont différentes pour ces huiles.

A la lumière du jour, les huiles ont des valeurs légèrement inférieures par rapport à celles exposées au soleil ; ces valeurs sont de : 0.9256 pour l'huile de « fridor » (une augmentation de 0.72 %) ; 0.923 pour les huiles (fleural et Oléor) (augmentation de 0.33%) ; 0.89 pour l'huile d'olive (augmentation de 3.5%) ; « Elio » a enregistré la plus petite valeur (0.349) avec un pourcentage de diminution plus haut (62.2%), la densité de cette huile n'augmente plus et résiste à la photo-oxydation.

Après stockage des huiles à l'obscurité ont enregistré les valeurs de densité les plus faibles comparativement aux autres modes de stockage (soleil, lumière du jour et réfrigérateur) ; elles sont de l'ordre de : 0.9182 (diminution de 0.087%) pour l'huile « fridor », 0.916 (diminution de 0.43%) pour « fleural et Oléor » ; 0.87 (diminution de 1.16%) pour l'huile d'olive ; 0.357 (diminution de 61.3%) pour l'huile de « Elio ».

Le stockage des échantillons des huiles au réfrigérateur a permis l'obtention des valeurs suivantes : 0.921 (diminution de 0.1%) pour « fridor » ; 0.918 (diminution de 0.22%) pour (fleural et Oléor) ; 0.87 (diminution de 1.16%) pour l'huile d'olive ; 0.353 (diminution de 62%).

La diminution de cet indice est peut être due à la formation des AGL de faible poids moléculaire et des composés primaires de l'oxydation à des chaînes plus ou moins courtes. Selon (GUILLAUMIN ; 1969 ; EL-SHAMI ET al., 1962).

Cependant l'augmentation de la densité d'une huile serait due à la formation de composés à haut poids moléculaire (polymères) suite au déroulement de la réaction de polymérisation. De plus.(PAMPEO,1989) a attribué cette polymérisation, en présence d'oxygène la formation des ponts de type éther C-O-C et peroxyde C-O-C-O.

L'évolution de la densité en fonction de la durée de stockage induit un prolongement de la diminution de la densité dans des conditions de stockage à l'obscurité et au froid. Cette diminution est expliquée par la formation d'AGL de faible poids moléculaire suite à l'hydrolyse. Par contre une augmentation de cet indice de celles conservées au soleil et à la

lumière du jour, cette augmentation serait due au phénomène de la photo-oxydation qui a induit la formation des dimères de haut poids moléculaire suite à la polymérisation des TG.

En comparant les résultats obtenus, on constate que l'huile 100% tournesol de marque « fleurial » et Oléor ont enregistré des valeurs de densité inférieures à celles de l'huile 100% soja (de marque « Fridor »). Donc les huiles (Fleurial et Oléor) résistent mieux que l'huile "Fridor" contre le phénomène d'oxydation notamment la photo-oxydation (soleil et l'énergie lumineuse). L'huile d'olive a enregistré les valeurs moins inférieures à celles trouvées dans l'étude de (fleurial et Oléor) donc elle résiste encore plus à l'oxydation par comparaison avec ces deux dernières. L'huile « Elio » est beaucoup plus meilleure car elle a marqué les valeurs les plus faibles de densité en la comparant à toutes les huiles (fridor, fleurial, Oléor et olive).

L'huile d'olive et l'huile « Fridor » sont beaucoup plus altérables (car elles ont donné les plus grands pourcentages d'augmentation de densité en les comparant avec « Oléor et Fleurial » ; ces deux huiles ont enregistré les mêmes valeurs et des pourcentages élevés par rapport à l'huile « Elio ». Cette dernière a enregistré une diminution de la densité quelque soit les conditions et la durée de stockage.

L'altération de l'huile est due au phénomène de photo-oxydation. La qualité de l'huile raffinée est détruite lors de son exposition au soleil et à la lumière du jour cela est néfaste pour la santé du consommateur. Ces huiles sont largement utilisées par les ménages et dans les industries agroalimentaires dans la préparation industrielle des aliments. Il ressort de cette étude que le stockage à l'obscurité induit une diminution de la densité de tous les échantillons d'huiles.

II.1.5. Evaluation des composés polaires

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

Une huile fraîche de bonne qualité a un taux de composés polaires totaux (CPT) allant de 0.4% à 6.4% (*FARHOOSH et TAVASSOLI-KAAFRANI, 2010*). Parmi les molécules de CPT, on retrouve les stérols, tocophérols, AGL, mono et triacylglycérols et autres produits de dégradation formés lors du processus de raffinage des huiles alimentaires (*PERRIN, 1989*).

Le pourcentage de CPT est considéré comme étant un indicateur de la dégradation des triglycérides.

Le taux des CPT des huiles raffinées utilisées dans ces études oscillent de 5.5% à 10% à l'état frais. L'huile 100% soja «fridor» contient plus de composés polaires (10%) que

l'huile mélangée (20% tournesol et 80% soja) «élio» (5.5%) avant stockage. Tandis que pour l'huile 100% tournesol « fleurial» et 100% soja « oléor» est identique (6%). Donc l'huile "Fridor" à l'état frais dépasse la valeur recommandée par la norme de *Codex alimentarius*.

Durant le stockage, les taux de composés polaires enregistrés dépendent de la nature de l'huile, des conditions et de la durée d'entreposage. Les valeurs obtenues sont portées dans le *tableaux XIII*.

En se référant aux valeurs enregistrées par les huiles à l'état frais, qui sont 6% pour l'huile Fleurial et Oléor, 5.5% pour l'huile Elio, ces valeurs sont inférieures à celle motionnée par l'huile Fridor qui est de 10%. On constate que le taux des CP a augmenté pour tous les échantillons de différentes marques d'huiles et ce quelque que soit les conditions de stockage.

Les pourcentages d'augmentation les plus élevés ont été obtenus dans le cas du stockage de l'huile au soleil, qui sont de 41.6% à long terme (88 et 60 jours) pour l'huile Fleurial et Oléor. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées pour l'huile "Fridor" et "Elio" qui sont de 35% après 60 jours ; 18.18% après 90 jours respectivement. L'augmentation de ce paramètre physique dans les huiles exposées au soleil indique le déroulement de phénomène de la photo-oxydation sous l'action des UV, en présence d'oxygène à faible concentration à température élevée.

Lors du stockage à la lumière du jour, le pourcentage d'augmentation pour les huiles fleurial et Oléor est comme suit: 41.6% après 88 et 60 jours respectivement. Ce pourcentage est supérieur à ceux enregistrés par l'huile fridor et élio qui sont de 30% après 60 jours; 27.27% après 90 jours de conservation respectivement. Les concentrations en CPT augmentent avec le prolongement de la durée de stockage.

Les pourcentages d'augmentation les plus bas sont obtenus par les huiles stockées à l'obscurité avec un taux stable soit: 16.6% après une durée de 88 jours pour l'huile 100% tournesol «fleurial» et égal à l'huile 100 % soja « Oléor » après 60 jours de conservation. Cette valeur est supérieure à celles enregistrées par l'huile 100% soja « Fridor » soit 5% après 2 mois; et l'huile mélangée «Elio» 36% après 3 mois respectivement. Les huiles (fridor et oléor) 100% soja est plus sensible à la dégradation oxydative selon les pourcentages d'augmentation enregistrés.

Les taux de CPT d'échantillons d'huile 100% tournesol de marque « fleurial » et 100% soja de marque « Oléor » conservé au réfrigérateur soient des taux d'augmentation de 33.3% aux 88^{ème} et 60^{ème} jours respectivement. Cette valeur est supérieure à celles notées par l'huile 100% soja (de marque « Fridor ») soit 5% au 60^{ème} jours de stockage et 27.27% au 90 jours pour l'huile mélangée de marque « élio » respectivement.

Ainsi, même à une température de réfrigération, le processus oxydatif se poursuit après un temps d'entreposage prolongé de manière moins prononcée pour l'huile fridor soit 5% après deux mois de conservation on le comparant à d'autres modes de stockage tandis que pour l'huile fleurial ; Oléor et Elio on remarque une oxydation prononcée soit 33.3%; 27.27% après 88; 60 et 90 jours de stockage respectivement.

La durée et le mode de stockage ont un effet très significatif sur le taux de composés polaires se formant dans une huile stockée. Plus la durée de conservation est prolongée, plus l'huile accumule les CPT néoformés ; ceux-ci sont formés sous l'action de certaines conditions, tel le soleil et la lumière du jour ; le phénomène de la photo-oxydation prime dans ces conditions.

En se référant à la norme du *Codex alimentarius* et aux différentes valeurs enregistrées, les marques « Fleurial » et « élio » semblent être plus résistantes que les huiles 100% soja de marques « Fridor » et « Oléor » après le stockage à des périodes variées. Pour ce paramètre, le stockage à l'obscurité est le plus indiqué pour ralentir la formation des composés polaires.

II.2. Détermination des paramètres chimiques

II.2.1. Evaluation de l'acidité

L'acidité d'une huile est l'un des critères de sa qualité ; sa valeur dépend beaucoup de son humidité, sa température et sa teneur en oxygène (*WOLF, 1998*). Elle est souvent exprimée en sa teneur en acide oléique libre. Elle renseigne principalement sur l'état d'altération de ses TG suite à une hydrolyse chimique ou enzymatique dans des conditions propices (*ADRIAN et al, 1998*). Selon *BONNEFIS (2005)*, les AGL ont tendance à s'oxyder beaucoup plus rapidement surtout lorsqu'ils sont insaturés. C'est pourquoi, l'acidification est accompagnée de l'oxydation.

Les huiles raffinées analysées dans ces différentes études sont conformes à la norme du *Codex alimentarius (Stan 23-1981)* qui recommande un maximum de 0,3%. Les valeurs enregistrées oscillent entre 0.083% pour l'huile fleurial, 0.09% pour l'huile fridor, 0.176% pour l'huile Oléor et 0.25% pour l'huile Elio. Par contre, l'acidité de l'huile d'olive est estimée à 2.210% cette valeur dépasse la limite établie par le *C.O.I* qui est de 2%.

Il a été admis que l'acidité est un critère de qualité pour une huile. Sa valeur nutritionnelle dépend du stade de maturité des fruits et des conditions de leurs stockages ainsi que des conditions de stockage de l'huile (durée de conservation, lumière, soleil, obscurité, température de réfrigération). Pour l'huile d'olive, les facteurs responsables de l'acidification sont liés au non-respect des bonnes pratiques de récolte et fabrication d'huile. Cet indice est aussi lié à la fraîcheur sanitaire des olives triturées à la maîtrise de procédé technologique mis en œuvre pour la conservation, stockage et la transformation de la matière première ainsi qu'au degré de maturité des fruits (SEKOUR, 2012).

Pendant le stockage de ces huiles, les valeurs de cet indice chimique ont augmenté pour toutes les huiles (raffinées et olive) quelque que soit leurs conditions d'entreposage. Les valeurs d'acidité obtenues sont portées dans les *tableaux XIV*.

Les résultats obtenus montrent que l'acidité augmente pour toutes les marques d'huiles en fonction du temps et de modes de stockage. Cette augmentation est plus remarquable et importante pour les huiles exposées au soleil et à la lumière du jour. Les plus grandes valeurs sont enregistrées par les échantillons d'huiles 100% soja de marque «Oléor» et «fridor»; elles sont respectivement de 1.05%; 0.11% (des augmentations de 496.59%, 32.22%) au 60^{ème} jour respectivement.

Ces valeurs sont supérieures à celle enregistrée par l'huile 100% tournesol de marque «fleurial» au 88^{ème} jours d'exposition au soleil, avec une valeurs de 0.130% (soit une augmentations de 56.6%). Ainsi toutes ces valeurs précédentes sont supérieures à celle trouvée par l'huile «Elio» avec une teneur de 0.226% (augmentations de 9.6%) au 90^{ème} jours de conservations sous le soleil. L'huile d'olive exposée au soleil a enregistré l'une des valeurs d'acidité les plus élevées, soit 4.502% (soit une augmentation de 104.5%) après 2 mois de stockage. Cette valeur est non conforme à la valeur recommandée par le *C.O.I (2003)* qui est 2%.

Pour les huiles végétales raffinées, ce sont les huiles 100% soja qui sont plus sensibles à la réaction d'hydrolyse; l'huile 100% tournesol et l'huile d'olive sont les plus résistante.

A la lumière du jour, l'acidification des huiles est moins importante q'au soleil. Après 60 jours d'exposition à la lumière, les huiles 100% soja de marque «Oléor» et «Fridor» ont enregistrées une acidité de 0.917%, 0.113% (augmentations de 421.02% et 25.55%) respectivement.

L'huile « Fleurial » 100% tournesol a enregistré une acidité de 0.105% (soit une augmentation de 26.50%). L'huile mixte de marque « Elio » a une acidité de 0.254% (une augmentation de 1.6%) au 90^{ème} jour. L'huile d'olive a une teneur de 3.803% (une augmentation de 27.7%) au 60^{ème} jour de conservation.

L'augmentation de cet indice serait due à l'altération de ces huiles. Durant le processus d'hydrolyse, la molécule de TG réagit avec une molécule d'eau pour donner un AGL et un diacylglycérol (GUPTA, 2005). Ainsi par ce processus; les liaisons liant les AG à la molécule de glycérol auraient été rompues sous l'action des rayonnements lumineux.

Conformément à l'indication portée sur l'emballage des bouteilles d'huiles étudiées la durée de validité de ces huiles végétales raffinées est de 2 ans. Des augmentations des valeurs de l'acidité ont été enregistrées par tous les échantillons d'huiles raffinées analysées à différentes durées et modes de conservation notamment celles stockées au soleil et à la lumière du jour, ce qui est dû au non respect des bonnes conditions de stockage par les producteurs et les vendeurs.

Les AG saturés ne se décomposent qu'à une température extrêmement élevée. L'acidification des échantillons stockés sous la lumière du jour et soleil résulte d'après SERVILLI (2008) de l'hydrolyse d'un, deux ou trois liaisons esters. L'hydrolyse peut être de nature enzymatique (action des lipases) ou chimique et elle conduit à la formation d'acides gras libres et de glycérides partiels. Ce phénomène ne s'observe pratiquement jamais sur les huiles raffinées, car les enzymes responsables sont éliminées au cours de raffinage. Il peut cependant intervenir sur les huiles brutes (cas de l'huile d'olive) (ALUYOR et ORIJEU, 2008). Les acides gras (AG) libérés sont préjudiciables à la qualité du corps gras ; ils s'oxydent plus vite et donnent un goût désagréable (DEL NOBILE et al., 2003).

A l'obscurité, les huiles « Fleurial, Fridor » et l'huile d'olive n'ont pas subi une forte acidification par comparaison à d'autres huiles « Oléor » et « Elio ». Au 88^{ème} jour de stockage, l'huile « Fleurial » a enregistré une acidité de 0.09% (augmentation de 8.4%). Pour les huiles 100% soja de marques « Fridor » et « Oléor », une acidité de 0.104% et 0.775% (augmentations de 15.5% et 340.34%) après 60 jours de stockage respectivement. L'huile coupée de marque « Elio » a une teneur de 0.282% (augmentations de 12.8%) après 90 jours de conservation à l'obscurité respectivement. Alors que l'huile d'olive a marqué une valeur de 2.722% (augmentations de 23.6%) après 60 jours au même mode de stockage. Cette acidification moins importante enregistrée pour les huiles stockées à l'obscurité confirme que la température ambiante n'aurait pas accéléré le processus d'hydrolyse, contrairement à l'effet destructeur des températures élevées dans le cas de l'exposition des huiles au soleil

Le stockage des huiles au réfrigérateur a enregistré les valeurs d'acidité les plus faibles comparativement aux autres modes. L'acidité de l'huile Fleurial a atteint 0.087% (soit une augmentation de 4.81%) après 88 jours. Les huiles de marques « Oléor » et « Fridor » ont enregistrées des valeurs d'acidité de 0.845% ; 0.113% (augmentation de 380% ; 11%) respectivement après 60 jours . L'huile mélangée de marque « Elio » a marqué 0.226% (une augmentation de 9.6%). L'huile d'olive maintenue au réfrigération a enregistré une acidité faible de 2.3% (une augmentation de 4.5%) au 60^{ème} jours de stockage respectivement.

Cette faible acidification pourrait être due à la basse température régnant au réfrigérateur. Cette température n'a pas atteint la valeur optimale initiant la réaction d'hydrolyse. Donc, le meilleur mode pour la conservation d'huile, d'après les résultats obtenus est la réfrigération.

La diminution de l'acidité de l'huile 100% soja (de marque « Fridor ») et l'huile mélangée de marque « élio » aux 60^{ème} et 90^{ème} jours de stockage pourrait être liée à l'oxydation d'une partie des acides gras libérés. En effet, il a été rapporté que les AGL s'oxydent plus rapidement sous forme libres et plus insaturés, que sous formes liées (*CHEFTEL et CHEFTEL, 1992*). La diminution de l'acidité pourrait, également, être liée à la différence des réactions ; la vitesse de dégradation de ces acides gras par oxydation est plus élevée que la vitesse de la réaction d'hydrolyse (*ALEN et HAMLTON, 1999*). Ainsi, la vitesse d'acidification de l'huile exposée au soleil et la lumière est supérieure à celle de l'huile conservée à l'obscurité et au réfrigérateur.

Donc, quelque soit les conditions de stockage, l'acidité de ces huiles ne reste pas conforme à la norme du *Codex alimentarius (Stan 23-1981)*. C'est pour ça qu'il est préférable de maîtriser les conditions de stockage car ces huiles sont utilisées par les ménages dans la friture où la température appliquée est de 180°C, ce qui accélère son altération en produisant des composés polaires hautement toxiques pour le consommateur et donne des frites de mauvaise qualité. D'après *KALAPATHY et PROCTOR, (2000)*, le taux d'AGL augmente d'une manière très hautement significative pendant la friture.

II.2.2. Evolution de l'indice d'iode

D'après *VINAIXA et al. (2005)*, l'indice d'iode indique le nombre de doubles liaisons de degrés d'insaturation globale des lipides. Donc, cet indice peut renseigner sur le degré d'oxydation de l'huile et aussi sa stabilité oxydative.

Les valeurs de l'indice de l'iode des huiles testées stockées à différentes conditions sont portées dans le *tableau XV*.

La plus grande valeur de cet indice est enregistrée par l'huile « fridor », 123g I₂/100g d'huile ; cette valeur est supérieure à celle de l'huile « Oléor » qui est de 110.012 ; elle est supérieure à celle de l'huile « fleurial » qui est de 109.012 et 95.87 pour l'huile « Elio ». Ces valeurs sont inférieures à la norme du *Codex* établie à 110-141g I₂/100g d'huile. L'huile d'olive fraîche a la plus petite valeur en la comparant aux autres huiles raffinées issues des graines oléagineuses, soit une valeur de 95.1, conforme à la norme *COI* fixée entre 75 et 96/100g d'huile d'olive).

Nous remarquons une diminution continue de la valeur de cet indice pour toutes les huiles étudiées quelque soit le mode et la durée de stockage, 60 jours pour les huiles de marque « Fridor », « Oléor », « Olive » et 88 jours pour l'huile « Fleurial » et 90 jours pour l'huile « Elio ».

Les valeurs de cet indice pour les huiles raffinées (Fridor, Fleurial, Oleor et elio) sont inférieures à la norme de *Codex* (soit 110 -141 g I₂/100g d'huile) quelque soit les conditions et la durée de stockage ; l'huile d'olive sont conformes à la norme de *COI* (75-96/100g d'olive),sauf pour les échantillons stockés à l'obscurité (après 60 jour de stockage)et la réfrigération après 30et 60 jour .

La valeur de l'indice d'iode des échantillons des huiles raffinées stockées à la lumière du jour après 60 jours est de 103.2 pour l'huile 100% soja de marque « Fridor » (avec une diminution de 16.09%) ; cette valeur est supérieure à celle enregistrée par l'huile 100% tournesol de marque « fleurial » qui est de 94.117 (une diminution de 13.66%) après un stockage de 88 jours ; cette dernière est supérieure à celle notée pour l'huile d'olive, 69.4 (diminution de 27%) après 60 jours de stockage ; celle-ci est supérieure à celle notée pour « Oleor », 65.265 (diminution de 41 %) après un stockage de 60 jours ; la plus petite valeur est enregistrée par l'huile de « Elio » 35.532 avec une diminution de 62% après 90 jours de stockage.

Les valeurs obtenues lors de l'exposition au soleil sont : 98.5 pour l'huile de marque « fridor » avec une diminution de 19.91% après 60 jours de stockage, 89.887 pour l'huile - « Fleurial» (une diminution de 1.45%) après 88 jours de stockage, 64.399 pour l'huile « Oleor» (diminution de 41.5%) après un stockage de 60 jours, celle-ci est supérieure à celle notée pour l'huile d'olive vierge qui est de 61.6 avec un pourcentage de diminution le plus faible 35%) après 60 jours de stockage.

Nous remarquons que les échantillons des huiles stockées à la lumière du jour ont enregistré les plus grandes valeurs par rapport à celles enregistrées lors de l'exposition au soleil.

Les échantillons des huiles stockés à l'obscurité et au réfrigérateur ont enregistré des valeurs proches des valeurs initiales par rapport aux échantillons exposés au soleil et à la lumière du jour. Les pourcentages de diminution les plus faibles (donc, auto-oxydation lente) sont respectivement de 48% et 52% pour l'huile « Elio » et 36% et 40% pour l'huile « Oléor », 15.1% et 14.45% pour l'huile de « fridor », 1.45% et 8.03% pour l'huile « fleurial), 9% et 3% pour l'huile d'olive.

Les grandes diminutions enregistrées par toutes les huiles sont celles exposées au soleil et à la lumière du jour, cela est dû au phénomène de la photo-oxydation. Ces différentes réactions d'auto-oxydation et photo-oxydation ciblent les doubles liaisons des AG, diminuant aussi les degrés d'insaturation globale des huiles. Cette diminution est plus grande lors d'une photo-oxydation.

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

En comparant les résultats obtenus, on constate que les huiles de marque (Elio et Oléor) ont enregistré des valeurs d'indice d'iode inférieures, avec les pourcentages de diminution les plus hauts en les comparant à celles des huiles (Fridor, Fleurial et olive). Donc, l'huile « Elio » et « Oléor » sont sensibles à l'oxydation. Pour maintenir cet indice à la valeur initiale, le stockage à l'abri de la lumière du jour est indiqué.

II.2.3. Evolution de l'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est exprimé généralement en milliéquivalent d'oxygène par kg d'huile. Cet indice sert à évaluer l'état de conservation de la qualité d'une huile en cours de son stockage. Il sert à évaluer la quantité de peroxydes présents dans l'huile (JUDDE, 2004).

D'après BONNEFIS (2005), les peroxydes sont les premiers produits d'oxydation des lipides. Ce 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.

D'après ROLLAND (2004), la mesure de l'oxydation d'un CG en temps réel se fait par la mesure de l'indice de peroxyde. Cet indice correspond au nombre de milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme de lipide susceptible d'oxydes l'iodure e potassium avec libération d'iode. Les AGL ont tendance à s'oxyder beaucoup plus rapidement surtout lorsqu'ils sont insaturés. Les valeurs de l'indice de peroxyde des huiles testées sont portées dans les *tableaux XVI*.

La plus grande valeur de l'indice de peroxyde est notée pour les deux huiles « fleurial » et « Oléor » avec 1.8 meq d'O₂ actif/Kg d'huile. Cette valeur est supérieure à celles trouvées pour « Elio » et « fridor » qui sont respectivement de 1.25 et 0.5 ; ces valeurs sont cependant conformes à la norme de *Codex* (<10 meq d'O₂ actif/Kg d'huile). L'huile d'olive vierge a une valeur supérieure à celles des huiles raffinées à graines (4.10), mais conforme à la norme *COI* (20 méq O₂/Kg).

En somme, les valeurs de cet indice des échantillons de l'huile « Fridor et Oléor » stockées au soleil et à la lumière du jour dépassent la norme de *Codex alimentarius (Stan 23-1981)* après 60 jours de stockage. Par contre, les valeurs enregistrées à l'obscurité et au réfrigérateur sont conformes à la norme. Toutes les valeurs enregistrées par l'huile « fleurial et Elio » sont conformes à la norme, même après 88 et 90 jours de stockage respectivement.

Les valeurs enregistrées par l'huile d'olive après 60 jours de stockage sont conformes à la norme *COI* (20 méq O₂/kg) sauf pour l'huile exposée au soleil, 21.01 meq d'O₂ actif/Kg d'huile

La plus grande valeur de l'indice de peroxyde des échantillons des huiles raffinées stockées à la lumière du jour après 60 jours est de 10.68 pour les huiles de marque (Fridor et Oléor) avec les pourcentages d'augmentation les plus haut et qui sont respectivement de (2036% et 493%) ; ces valeurs sont supérieures à celle enregistrée par l'huile « fleurial » qui est de 7 (une augmentation de 288%) après un stockage de 88 jours ; cette dernière est supérieure à celle notée pour l'huile « Elio », 5.88 méq O₂/kg (augmentation de 370%) après un stockage de 90 jours.

Pour les échantillons de l'huile d'olive vierge, la valeur de cet indice est de 18.4 ; elle est supérieure à celles enregistrées par toutes les autres huiles avec un pourcentage d'augmentation 349% après 60 jours de stockage.

Sur les échantillons d'huiles stockées au soleil, de plus grandes valeurs sont enregistrées avec les pourcentages d'augmentation les plus haut : 11.7 pour les huiles de marque (fridor et Oleor) avec une augmentation de 2240% et 550% respectivement après 60 jours de stockage, une valeur de 8.5 pour l'huile « Elio » (une augmentation de 580%) après 90 jours de stockage, une valeur de 8.3 pour l'huile « fleurial » (une augmentation de 361%) après un stockage de 88 jours. Nous remarquons que l'huile d'olive a enregistré la plus grande valeur par comparaison avec les autres huiles ; cette valeur est de 21.01 avec un pourcentage d'augmentation 412%.

Les échantillons des huiles stockés à l'obscurité et au réfrigérateur ont enregistré des valeurs beaucoup plus inférieures par rapport à celles enregistrées par des huiles exposées au soleil et à la lumière du jour, avec les pourcentages d'augmentation les plus faibles qui sont respectivement de : 1012% pour l'huile « fridor », 227% pour « Elio », 209% pour « Oleor », 151% pour l'huile d'olive et 122% pour l'huile « Fleurial ».

Les pourcentages d'augmentation des huiles stockées au réfrigérateur sont très faibles en les comparant à ceux enregistrés à l'obscurité ; ils sont respectivement de : 558% pour « fridor », 212% pour « Elio », 100% pour « fleurial », 95% pour « Oleor », 22% pour l'huile d'olive. Les pourcentages d'augmentation les plus élevés ont été obtenus avec les échantillons des huiles (fridor, oléor et olive) exposés au soleil et à la lumière de jour après 60 jours de stockage ; l'huile « fleurial » après 88 jours ; et enfin « Elio » après 90 jours.

A l'obscurité et au réfrigérateur où des valeurs faibles ont été enregistrées, l'énergie permettant d'un atome d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée, étape nécessaire à la

formation de peroxyde 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.

On remarque une peroxydation de tous les échantillons de toutes les huiles quelque soit le type et la durée de stockage. Néanmoins, les huiles exposées au soleil et à la lumière du jour sont les plus peroxydées que les autres qui sont stockées au réfrigérateur et à l'obscurité.

La lumière, l'oxygène et la température influencent négativement la qualité de l'huile d'olive. La dégradation des lipides par l'oxygène est la cause majeure de la détérioration des corps gras pendant le stockage. La lumière active le phénomène de l'oxydation en accélérant la réaction d'initiation. La température favorise également l'oxydation en augmentant la vitesse de décomposition des peroxydes.

L'augmentation de cet indice correspond selon *JUDDE(2004)*, à l'apparition des peroxydes (ROO°) à partir des radicaux libres instables (R°) des AGI. D'après O'brien (2009), la formation des peroxydes à partir des AGI pourrait être influencée par plusieurs paramètres, tels que : l'oxygène de l'air, la chaleur et la qualité des tocophérols présents dans l'huile.

Les huiles « Fridor », « Elio », « Oléor » ont enregistré respectivement les pourcentages d'augmentation de l'indice de peroxyde les plus hauts durant leur stockage au soleil par rapport à l'huile d'olive et l'huile de « fleurial ». La qualité des premières huiles citées est beaucoup plus altérable ; elle est détruite lors de leur exposition au soleil et à la lumière du jour. Donc, pour préserver leur qualité initiale, il est préférable de les conditionner à l'abri de la lumière. Pour ce paramètre (indice de peroxydes), le stockage des huiles au réfrigérateur est le plus indiqué ; les valeurs de cet indice sont les plus faibles en les comparant à celles notées à l'obscurité. Ainsi, l'huile d'olive et l'huile « fleurial » semblent les plus résistantes à l'oxydation.

III.2.4. Evolution de l'indice de saponification

Cet indice correspond à la quantité, en milligramme, de potasse nécessaire pour saponifier un gramme de CG. Cet indice informe et renseigne sur la longueur des chaînes d'AG constitutifs du CG (*MORDRET, 1992*). La quantité de potasse nécessaire pour la saponification augmente avec la diminution de la longueur des chaînes d'AG des TAG.

Les valeurs de l'indice de saponification des huiles fraîches analysées dans ces études sont incluses dans la norme du *Codex alimentarius (Stan 23-1981)* qui exige une valeur comprise entre 188-195mgKOH/g d'huile.

L'huile de marque « Fleurial » a enregistré une valeur de 193.4mg KOH/g, quant à l'huile (de marque « oléor » et « fridor ») ont des valeurs de (193.335 et 190) mg KOH/g et

193 mg KOH/g pour l'huile mélangé de marque «élio». On distingue que toutes les marques d'huiles raffinées notent presque les mêmes valeurs.

Durant la conservation, les valeurs de l'indice de saponification de tous les échantillons d'huiles ont diminué avec le prolongement de la durée de stockage, les résultats de cette diminution sont illustrés dans le *tableau XVII*.

Pour l'échantillon d'huile 100% tournesol exposé au soleil, la valeur enregistrée est de 188 mg KOH/g d'huile avec (une diminution de 2.3%) au 88^{ème} jour d'exposition, cette valeur est inférieure à celles enregistrées par les huiles 100% soja (de marque « fridor » et « oléor ») qui sont de (140;144.4) mg KOH/g (diminution de 26.31% et 25.28%) après 60 jours d'exposition respectivement, L'huile mélangée de marque «élio» a enregistré la valeur de 134.64 mg KOH/g (une diminution de 30.23%) après trois mois de conservation sous soleil.

L'exposition de ces huiles à la lumière du jour a induit une faible diminution comparativement à l'exposition au soleil. Après une exposition de 88 jours, l'huile fleurial a enregistré une valeur de 190.42 mg KOH/g (diminution de 1.54%), cette valeur est inférieure à celles notées par les huiles « Fridor » et « oléor » au 60^{ème} jours qui sont de (142.3; 148.6) mg KOH/g (diminution de 25% et 23.1%) respectivement, Ainsi l'huile mélangée (de marque «élio») a enregistré une teneur de 155.6 mg KOH/g (une diminution de 19.34) au 90^{ème} jours de stockage. Cette diminution est induite par l'action des photo-sensibilisateurs présents dans ces huiles en faible concentration du fait du raffinage industriel.

Les huiles stockées à l'ombre ont enregistré de faibles valeurs comparativement aux stockages à la lumière du jour et au soleil. L'huile "Fleurial" a une valeur de 192.6 mg KOH/g (diminution de 0.41%) au 88^{ème} jours de stockage, cette valeur est inférieure à celles notées par les huiles de marque « Fridor » et « Oléor » qui sont respectivement de (145 mg ; 155.67 mg) KOH/g (diminution de 23.68% et 19.48%) après 60 jours; ainsi inférieure à celle trouvée par l'huile mélangé de marque «Elio» qui est de 142.2 mg KOH/g (une diminution de 26.29%) après trois mois de conservation respectivement.

Le changement de ce paramètre pourrait être dû au développement de réactions d'auto-oxydations des AG constitutifs de ces huiles ; ces réactions sont catalysées par les radicaux libres, l'O₂, les ions métalliques et les traces d'eau présentes en faible concentration.

Les huiles conservées au réfrigérateur ont enregistrées les plus faibles valeurs de l'indice de saponification par rapport aux autres modes de conservation. L'échantillon d'huile 100% tournesol a une valeur de 192.30 mg KOH/g (une diminution de 0.56%) après 88 jours de conservation à la température de réfrigération, cette valeur est inférieure à celles enregistrées par les huiles 100% soja de marques « Fridor » et « Oléor » qui sont évaluées à (180; 159.8) mg KOH/g (diminution de 5.26% et 17.30%) après 2 mois de conservation respectivement, aussi, elle est inférieure à celle mentionnée par l'huile mixte de marque « Elio » qui est de 155.6mg KOH/g soit (une diminution de 19.34%) après 90 jours de stockage dans les mêmes conditions.

Les faibles diminutions enregistrées par toutes les huiles dénotent une faible vitesse de la réaction de polymérisation. Cette réaction ne se semble se dérouler que lorsque l'huile est soumise à traitement thermique excessif. Dans ce mode de conservation, réfrigération, la température de stockage est faible, ce qui explique cette diminution légère de la valeur de cet indice qui indique un ralentissement du processus oxydatif des AG à basse température.

La diminution de l'indice de saponification de façon générale est due au déroulement des réactions d'oxydation (polymérisation des AG), notamment dans les huiles entreposées.

La dégradation d'huile est accélérée par l'effet des rayons lumineux (photo-oxydation), en témoignent les valeurs enregistrées par les échantillons exposés au soleil et à la lumière de jour.

L'exposition continue à des rayonnements, surtout les UV est un problème plus sérieux que l'exposition intermittente. La photo-oxydation polymérise les lipides plus que l'auto-oxydation.

Une lecture globale des résultats portés dans le tableau XVII montre que l'huile 100 soja (de marque « fridor et oléor ») sont plus affectées par le type et la durée de stockage par rapport à d'autres huiles stockées. Ainsi, l'huile 100% tournesol est plus résistante parmi les huiles raffinées, notamment lors de leurs expositions au soleil et à la lumière du jour. En s'appuyant sur ces résultats, on suggère qu'un stockage à l'obscurité et au réfrigérateur (température basse) préservent l'huile contre les altérations excessives.

III.2.5. Evolution du taux de composés phénoliques

Les composés phénoliques ou polyphénols sont responsables de la bonne stabilité et de l'oxydation des huiles d'olives vierges. En plus des propriétés antioxydantes, ces composés possèdent d'intéressantes propriétés nutritionnelles et organoleptiques (*BENAZIZA et SEMAD, 2016*). Selon *OLLIVIER et al (2004)* certains composés phénoliques confèrent aux huiles vierges une saveur amère et une sensation piquante.

Les composés phénoliques jouent un rôle très important dans la caractérisation et la valeur nutritionnelles des huiles (BRENES, 2002). Il peuvent agir comme antioxydants en aidant le corps à renforcer son système de défense contre les anomalies liées au stress oxydatif telles que les maladies cardiovasculaires, le cancer et le processus inflammatoire (ROJAS *et al*, 2005).

Les polyphénols passent dans l'huile lors de son extraction. Les ortho diphénols (comme l'hydroxytyrosol, l'acide caféique et l'oleuropéine), présents dans l'huile d'olive sont considérés comme des antioxydants naturels qui protègent l'huile contre l'oxydation (TANOUDI *et al*, 2011).

Tableau XVIII : Variation de la teneur en composés phénoliques des échantillons d'huile en fonction du type et durée de stockage (AIT ABBAS, 2019).

Durée Type	0 jour	30 jours	60 jours
Soleil	280	125	70
Lumière du jour	280	180	110
Obscurité	280	218	210
Réfrigérateur	280	240	225
C.O.I (2003).	50-1000 ppm		

Ces résultats sont des moyenne de deux répétitions

Ces données obtenues montrent que l'huile d'olive étudiée renferme une quantité appréciable de composés phénoliques, soit 280 qui présente une valeur conforme à la norme C.O.I (2003).

Après stockage on observe une diminution hautement significative des teneurs en polyphénols totaux des huiles stockées sous le soleil et à la lumière du jour après 60 jours de conservation d'huile d'olives à enregistrer une valeur de 110 et 70 ppm soit une diminution de 75 % et 60% respectivement. Cette diminution peut s'expliquer par plusieurs facteurs. La présence ou l'absence de la lumière; l'augmentation ou diminution de température et le stockage à longue ou courte durée dont il y a une décomposition.

Les variations des teneurs en polyphénols observées est due à la variation des conditions de stockage des quatre échantillons. L'huile d'olive est connue pour sa teneur élevée en composés phénoliques par rapport aux huiles végétales raffinées. Ces composés contribuent à la saveur globale complexe de l'huile d'olives et lui fournissent des effets antioxydants et sont en grande partie responsables de sa durée de conservation.

Les composés phénoliques sont liés à la stabilité de l'huile, notamment, pour leurs propriétés biologiques : Actuellement, plusieurs composés phénoliques contenus dans l'huile d'olive, principalement l'hydroxytyrosol et ses dérivés (BENDIDNI, 2007).

De nombreux phénols font partie des antioxydants primaires, réagissant avec des radicaux lipidiques, en les convertissant en des produits thermodynamiquement plus stables. Des composés, tels le Butylhydroxytoluène (BHT), le Butylhydroxyanisole (BHA), les acides phénols, etc., suivent le mécanisme des antioxydants primaires (BENDIDNI, 2007).

L'huile d'olive stockée à l'obscurité et au réfrigérateur a enregistré un faible changement comparativement aux autres huiles stockées à la lumière du jour et au soleil. Au 60^{ème} jour, les valeurs trouvées sont 210, 225 (une diminution de 25% et 19%) respectivement. En somme, toutes les valeurs d'huile stockée à différentes conditions sont conformes à la norme de C.O.I (2003).

II.2.6. Evolution du teneur en chlorophylle

L'huile d'olive contient des composés mineurs qui lui confèrent ses qualités organoleptiques et nutritionnelles. Parmi ces composés mineurs les pigments, qui en raison de leur caractère antioxydant dans l'obscurité et pro-oxydant dans la lumière, semblent jouer un rôle important dans la stabilité oxydative de l'huile au cours de son stockage (BENITEKAYA *et al*, 2005) et dans la préservation de sa qualité (GIUFFRIDA ET AL, 2007).

Deux types de pigments sont présentes dans l'huile d'olive, les chlorophylles et les caroténoïdes. Leurs contenu est paramètre de qualité primordial car il est en corrélation avec la couleur qui est le premier attribut de l'huile d'olive vierge évaluée par les consommateurs (ZEGANE *et al*, 2014).

Tableau XIX: Evolution de la teneur en chlorophylle de l'huile en fonction du type et durée de stockage. (AIT ABBAS, 2019).

Durée / Type	0 jour	30 jours	60 jours
Soleil	4,8	1.7	1.2
Lumière du jour	4,8	2.2	1.6
Obscurité	4,8	4.4	3.5
Réfrigérateur	4,8	4.5	3.8
C.O.I (2003)	1-10 ppm		

Ces résultats sont des moyenne de deux répétitions

La chlorophylle est un composant caractéristique de l'huile d'olive à laquelle elle donne une couleur verdâtre ; sa teneur varie en fonction de facteurs biologiques, la condition et la durée de stockage.

La teneur en chlorophylle de l'huile d'olive utilisée dans notre étude est 4,8 ppm. Cette teneur diminue au cours du stockage . On remarque une diminution significative des teneurs en chlorophylle dans les échantillons d'huile stockée sous le soleil et à la lumière du jour qui sont respectivement 1.2 et 1.6 ppm (une diminution de 74% ; 66%) après 60 jours de conservation.

Les échantillons stockés à l'obscurité et a réfrigération ont enregistré un léger changement comparativement a ceux stockées à la lumière du jour et au soleil. Aux 60^{ème} jour les valeurs trouvées sont 3.5 et 3.8 ppm (une diminution de 26% et 19%) respectivement.

En somme, toutes les valeurs d'huile stockée à différentes conditions sont conformes à la norme de *C.O.I (2003)* après 60 jours de stockage.

Cette baisse est due au déroulement de la réaction d'oxydation des chlorophylles par les peroxydes (*GANDUL-ROJAS et MINGUEZ MOSQUERA, 1996*).

GEORGE BLEKAS et al.,(1995); BENTAKAYA et al., (1996) ont montré en effet que les pigments de chlorophylle sont dotés d'un pouvoir pro-oxydant lorsque l'huile est exposée à la lumière et d'une action anti-oxydante à l'obscurité.

Il est donc nécessaire, lors de l'évaluation de la stabilité photo-oxydative de l'huile étudiée, de tenir compte des teneurs totales en chlorophylles et en phénophytine produites de leur décomposition. La molécule de chlorophylle passe à un état excité, suite à l'absorption d'un photon lumineux ($h\nu$) (*RAHMANI, 2007*).

Lors de cet état métastable, de courte durée de vie, l'excitation à l'oxygène atmosphérique dissout dans l'huile. L'oxygène excité ainsi obtenu possède un excès d'énergie d'environ 22 Kcal/mole par rapport à l'oxygène atmosphérique (*RAHMANI,2007*).

Les travaux de recherche de (*RAHMANI ,2007*) et ceux de (*KIRITSAKIS et OSMAN,1995*) ont montré que la vitesse de la réaction de la photo-oxydation de l'huile d'olive croit avec les concentrations de chlorophylles ou de phosphatines qui lui sont ajoutées. Les chlorophylles se trouvent ainsi directement impliquées dans les phénomènes oxydatifs.

La chlorophylle excitée transforme, en première étape, l'oxygène moléculaire à l'état triplet en une forme excité connue sous le nom d'oxygène singlet (1O_2).

La réactivité de la molécule à l'état singlet est supérieure à celle de la même molécule à l'état triplet ($^3\text{O}_2$). Le radical ROO formé arrache ensuite un proton à la molécule de chlorophylle et aboutit à la formation d'un radical libre de la chlorophylle.

Ce radical (Chl) se combine ensuite à l'oxygène pour donner lieu à la formation d'une molécule incolore qui se traduit par une perte de la couleur de l'huile.

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. 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 est d'évaluer le degré d'altération des huiles raffinées « Fridor, Oléor, Fleurial, Elio » ainsi que « L'huile d'olive » non raffiné en fonction des conditions de stockage. L'évolution comparative entre les différents mécanismes de photo-oxydation et auto-oxydation est suivie par la détermination de 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).

Il ressort des résultats de cette étude après un stockage pendant une période qui oscille entre un mois à trois mois, que les échantillons des huiles raffinées et l'huile non raffinée ; exposés au soleil et à la lumière du jour sont les plus altérés ; ces derniers ont perdu la couleur initiale de l'huile et sont devenus transparents cela est dû à leur acidification et peroxydation.

Des produits d'oxydation sont jugés nocifs pour la santé, ils s'accumulent avec le prolongement de la durée d'exposition de ces huiles au soleil et à la lumière. La formation de ces produits provoque la diminution du degré d'insaturation, ceci est confirmé par la diminution de l'indice d'iode et l'indice de saponification.

Ainsi, l'étude des conditions de stockage a montré que l'exposition des 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 industriel. Tandis que l'huile d'olive non raffinée contient des proportions plus importantes d'antioxydants qui jouent un rôle dans le prolongement de la durée de conservation, à condition de maîtriser les conditions de stockage. car une mauvaise conservation va induire des détériorations d'ordre organoleptique et physicochimique.

Le défaut le plus remarquable est le rancissement de l'huile due à l'oxydation, cela entraîne une dégradation nutritionnelle et la formation de divers produits qui confèrent à l'huile d'olive une odeur et une saveur indésirable.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que la commercialisation des huiles dans des mauvaises conditions accélère leur vitesse d'oxydation . Il est, donc, indispensable de sensibiliser les producteurs, les commerçants du gros et de détail et les consommateurs sur les risques d'une exposition 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 consommateurs.

En perspective, il est préférable d'enrichir cette étude par le dosage de la vitamine E, les traces de métaux, il est nécessaire également d'étaler cette étude pour de longues périodes de stockage (plusieurs mois) et d'étudier d'autres facteurs influençant la stabilité oxydative de l'huile raffinée au cours du stockage ainsi d'utiliser d'autres méthodes d'analyses telles que l'analyse spectro-photomètres sensible à la détection des produits primaires et secondaires de l'oxydation.

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

- Eviter l'exposition des huiles à la lumière et au soleil, il est important de choisir un lieu sombre propre et sec car l'environnement de stockage peut influencer la qualité d'huile.
- Utiliser les matériaux d'emballage opaque qui empêchent la pénétration de la lumière
- Il faut privilégier les récipients en acier inoxydable ou en verre, et non transparent
- Choisir la bonne huile.

Annexe01: caractéristiques de quelques huiles végétales (*LABOURET, 2005*).

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

Annexe 02: Les caractéristiques portées sur l'étiquette de l'emballage de ces huiles sont mentionnées dans ce tableau.

Dénomination	Fleurial	Fridor	Oléor	Elio
Composition	100% tournesol	100% soja		80% soja et 20 tournesol
Conseils d'utilisation	-Riche en vitamine A.D.et E. -Sans cholestérol. -réutilisation10fois. -Conservation dans un endroit propre et tempéré. -stockage à l'abri de la lumière et source de chaleur. -température maximale conseillée 180 °C.			
Date d'utilisation	F:10/02/2018 E:10/02/2020	F:06/03/2019 E:06/03/2021	F:27/02/2019 E:27/02/2021	F:22/02/2019 E:23/02/2021
Entreprise	CEVITAL SPA BEJAIA.		AFIA INTERNATI- ONAL ALGERIA	CEVITAL SPA BEJAIA.

Annexe 03: Centre algérienne de contrôle de qualité et emballage (CAQCE). Page 2 - 3.



Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive

Densité relative	0,910 – 0,916 (20°C/eau à 20°C)
Indice de réfraction	1,467 - 4705 (n ²⁰)
Indice de saponification	184 - 196 (mg KOH/g d'huile)
Indice d'iode	75 - 94 (Wijs)
Acidité libre	0,3 - 1 % (g d'acide Oléique libre/100g d'huile)
Indice de peroxyde	≤20 - ≤15 (Milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile)
Absorbance dans l'ultraviolet	2,50 - 2,60 (à 232 nm).

Produits Alimentaires

Annexe 04: Groupe permanent d'étude des marchés de denrées alimentaires (GPEM/DA).
Spécification technique n° E4-05 du 31 mars 2005 relative aux huiles végétales.

HUILES VEGETALES	10 g (1 c. à soupe) apportent Energie : 90 kcal ou 376,2kJ AGS: S / AGMI: MI/ AGPI: PI (en g) : acide linoléique (oméga 6) acide linoléique (oméga 3) Vitamine E (en mg)	USAGES	REMARQUES
FLUIDES			
Riches en AGMI			
Amande	S : 0,8 / MI : 7 / PI : 2 (ω6 : 2 / ω3 : NS) Vit E : 3 mg	Peu utilisé en alimentaire	*
Arachide	S : 2 / MI : 6 / PI : 2,5 (ω6 : 2,5 / ω3 NS) Vit E : 2 mg	Assaisonnement, cuisson, friture	Huile raffinée, goût neutre Dérivée de la cacahuète*
Noisette	S : 0,8 / MI : 8 / PI : 1 (ω6 : 1 / ω3 NS) Vit E : 2,5 mg	Assaisonnement, cuisson	Huile vierge à goût : usage en friture peu conseillé (coût)*
Olive	S : 1,5 / MI : 7,7 / PI : 0,8 (ω6 : 0,7 / ω3 0,1) Vit E : 1 mg	Assaisonnement, cuisson	Peu de Vitamine E mais contient des biophénols (rôle antioxydant) Huile vierge ou vierge extra à goût : usage en friture peu conseillé (coût) Dénomination "huile d'olive" : mélange H. vierge / H. raffinée, peut être utilisée en friture
Tournesol oléique	S : 0,8 / MI : 8,2 / PI : 1 (ω6 : 1 / ω3 NS) Vit E : 7 mg	Composant d'huiles combinées ou huiles pour friture	Huile raffinée, goût neutre, n'est pas disponible en l'état Comme le tournesol, riche en Vitamine E
Riches en AGPI ω3			
Colza	S : 0,8 / MI : 6 / PI : 3 (ω6 : 2 / ω3 1) Vit E : 3 mg	Assaisonnement, cuisson [§]	Huile oléique / alpha-linolénique - Rapport ω6 / ω3 intéressant Huile raffinée, goût neutre / Huile vierge à goût caractéristique
Noix	S : 1 / MI : 2 / PI : 7,3 (ω6 : 6 / ω3 1,3) Vit E : 0,7 mg	Assaisonnement [§]	Huile vierge à goût, existe en raffinée* Rapport ω6 / ω3 optimal Choisir petits conditionnements, conserver au froid
Soja	S : 1,5 / MI : 2,5 / PI : 2,5 (ω6 : 5,3 / ω3 0,7) Vit E : 2 mg	Assaisonnement, cuisson [§]	Huile linoléique / alpha-linolénique - Rapport ω6 / ω3 intéressant* Huile raffinée, goût neutre / Huile vierge à goût caractéristique (verdure)

Références bibliographiques

A

AHMIDDOU O., HAMMIDOU C.(2007) Guide du producteur de l'huile d'olive. Projet de développement du petit entrepreneuriat agro-industriel dans les zones périurbaines et rurales des régions prioritaires avec un accent sur les femmes au Maroc. Pp 13-18.

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

AISSI M.,V et al., (2011). Effet des prétraitements post-récolte des amandes de *Pentadesma butyracea* (Sabine) sur la technologie d'extraction en milieu réel et la qualité du beurre. *Oleagineux Corps Gras Lipides* , 6, p 384-392.

AIT ABBAS Y. (2019). Effet des conditions de stockage sur les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive vierge. Mémoire de master UMMTO. Algérie.

ALLEN J.C et HAMILTON R.J. (1999). Rancidity in foods. 3rd Aspen publishers, Inc New York, USA. P.1-26. ISBN : 0-8342-12870.

ALBA-MENDOZA J., A. (1999). Séparation des phases solide et liquide (Analyse des différentes méthodes). Séminaire international sur les innovations scientifiques et leurs applications en oléiculture et oléotechnique, Florence, 10, 11 et 12 mars 1999. Conseil Oléicole International,1-20.

ANGEROSA F., MOSTALLINO R., BASTI C., VITO R. (2008). Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chemistry*, 72: 19-28.

ANGELIQUE V., CLAUDE G.(2006). Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. P 2-3.

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

ARTAJO MEDINA L.,S. (2006). Phenolic Compounds: Their Role During Olive Oil Extraction and in Flaxseed – Transfer and Antioxidant Function. Thèse doctorat Technologie des aliments. Pp: 21.

ASSMAN G., WAHRBURG U. (2008). Effets des composés mineurs de l'huile d'olive sur la santé (2eme partie).

B

BATTAIS L , DEFAYE S et VAITILINGOM G.(2006). Perspectives de développement de l'utilisation des huiles végétales pures hors utilisations biocarburant. Agence de l'Environnement de la Maitrise de l'Energie (ADEME). P 1-98.

BARKA A .(2016). Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur. Mémoire de fin d'études. Université A.B. Tlemcen.

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

BENYAHIA.N et ZEIN. K Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées .Contribution Spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à AESEC II , 2003.

BENAZIZA, A., SEMAD, D.,(2016). Oléiculture : Caractérisation De Six Variétés D'olives Introduites Dans Le Sud – Est Algérien. European Scientific 12, 537-553.

GHEZLAOUI M., (2011). Influence de la variété, Nature du sol et les conditions climatiques sur la qualité des huiles d'olives des variétés *Chemlal, Sigoise et d'Oléastre* dans la Wilaya de Tlemcen. Mém. Mag. Univ. Tlemcen, p 213

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.

BENTEKAYA I., HASSOUNA., M. (2005). Etude de la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge.

BENTAKAYA I., MNASSER H.(2007) Effet des chlorophylles, du bétacarotène, de l'alphatocophérol, du tyrosol et de leurs interactions sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive tunisienne, Oilseeds and fats-Corps and Lipid, 14, N° 1, pages 60-67,.

BENDINI A, CERRATANI L, CARRASCO-PANCORBO A, MARIA GOMEZ CARAVACA A. Segura carraetero A Fenandez-Gutiérrez A and G Lercker, Phenolic Molecules in virgin olive oil: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods, An Overview of the last Decade, *Molecules*,12,pages 1679-1719, 2007.

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-Sabatier de Toulouse, France.

BOSKOU D. (2006). Olive Oil: Chemistry and Technology, Second Edition (AOCS Publishing).

BOURIAH. S et BOUSLENE T .(2019). Impact des conditions de stockage sur les indices physico-chimiques de l'huile végétale « élio ». Mémoire de fin d'études. UMMTO.

C

CANIBE N., PEDROSA, M.M., ROBREDO L.M., KNUDSEN K.E.B., 1999. Chemical composition, digestibility and protein quality of 12 sunflower (*Helianthus annuus* L) cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 1775-1782.

CAMPBELL E. J., 1983. Sunflower oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 : 387-392.

ÇAVUSOGLU A., OKTAR A. (1994). Les effets des facteurs agronomiques et des conditions de stockage avant la mouture sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivae*, 52 :18-24.

CHAIMI, M. (2006). Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité bulletin mensuel d'information et de liaison du programme national de transfert de technologie en agriculture. 141, 1-4.

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.

CHIMI, H.(2001). Qualité des huiles d'olive au Maroc. Transfert de Technologie en Agriculture. Bulletin Mensuel d'Information et de Liaison du Programme National de Transfert de Technologie en Agriculture, 79:

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.

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

CODEX STAN 23-1981. (2015). Norme pour l'huile de soja. Adoptée en 1981. Révision : 1989, 2003, 2015. Amendement : 2009, 2013.

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

COSENTINI M., KHLIF M. (1997). Etude physico-chimique de l'effet de la lumière sur l'huile d'olive extraite par super-pressé et chaîne continue. *Revue ezzaitouna*3 (1 et 2) : 15-25.

C.O.I (2003). Guide pour la détermination des caractéristiques des olives à l'huile . Conseil Oléicole International / OH/ Doc. N° 1 Novembre 2003 Français

CONSEIL OLEICOLE INTERNATIONAL.(2015). Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive.

CONSEIL OLEICOLE INTERNATIONAL. (2011). Normes commerciales applicables aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive. T.15/NC n°3,/Rév 6.

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

DEBRUYNE I., 2001. Soja : transformation et aspects industriels. *Techniques de l'Ingénieur*, F6030: 112.

DENISE J.(1992). Raffinage des corps gras. In : "Manuel des corps gras ", Paris. ISBN : 85206-662-9. P. 789- 88.

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.

DI GIOVACCHINO L. (1991). L'extraction de l'huile des olives par les systèmes de la pression, de la centrifugation et de la percolation : incidence des techniques d'extraction sur les Rendements en huile. *Olivae*, 21 (10) : 15-37.

DOUZANE M., et BELLAL M.M(2005). Contribution à la caractérisation des huiles de quelque variétés, populations d'olive algérienne: étude de quelque composés mineurs de la fraction insaponifiable. *Olivae*. N° 103. Pp 33-41.

E

EL ANTARI A., el MOUDNI H., AJANAH.,CERT A. (2003). Etude de la composition lipidique de deux compartiments du fruit d'olive (pulpe et amande) de six variétés d'oliviers cultivées au Maroc. *Olivae*, 98 : 20-28.

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.*

EYMARD. S. (2003). Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (trachurs trachurs). Choix des procédés, thèse doctoral, Université de Nature, France.

F

FAVATI E., CAPORALE G., BERTUCCIOLI M. (1994). Rapid determination of phenol content in extra virgin olive oil. *Grass y Aceites*. Pp 45-68.

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

FRAISSE A., 2003. Les dioxines et les PCB type-dioxine dans les aliments gras. *OCL*, 10: 280–286.

G

GANDUL-ROJAS B and MINGUEZ-MOSQUERA M. (1996). Chlorophyllase activity in olive fruits and its relationship with the loss of chlorophyll pigments in the fruits and oils. *Journal of science and Food Agriculture*, 72: 31. Pp 291-294.

GARCIA J.M., GUTIEREZ F., BARRERA M.J. & ALBI M.A. (2008). Storage of olive mill olives industrial scale. *J. Agric Food Chem.*, 44 (2) 590-593.

GEORGE BLEKAS, MARIA TSIMIDOU, DIMITRIOS BOSKOU. Contribution of α -tocophérol to olive oil stability, *Food Chemistry*, 52 (3), pages 289-294, 1995.

GORNAY J., 2006. Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. Application a la valorisation chimique des déchets lipidiques. Thèse de Doctorat spécialité: Génie des Procédés, Département de Chimie Physique des Réactions, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Doctorale RP2E E.N.S.I.C.Nancy, p 9.

GOFF L., 1998. Raffinage des céréales, sucre, sel, huiles. Aliments dénaturés. *Médecines nouvelles*, 91:13-28.

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

GUILLENE 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.

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

H

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

HARWOODE J., et APARICIO R(2000). Handbook of olive oil- Analysis and properties, An Aspen publication, Ed. Aspen Publishers Inc. Gaithersburg, Maryland, USA, 620p.

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

HUBERT., J. (2006). Caractérisation biochimique et propriétés biologiques des micronutriments du germe de soja. Etude des voies de sa valorisation en nutrition et santé humaines. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, pp 13-52.

I

INTERNATIONEL OLIVE COUNCEIL (COI). Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils, Oil COI/ T. 15/NC No 3/Rev.9, International Organization for Standardization, 2015

INSTITUT TECHNIQUE DE L'ARBORICULTURE FRUITIERE ET DE LA VIGNE(2012). La culture de l'olivier. Tessala El Merdja-Birtouta - Alger. pp 27.

J

JACOTO M., DOUGHERTY R.M.(1996). Effects of polyunsaturated fats on blood pressure, Annual Review of nutrition, 13, page 243,.

JAMIL S., DUFOUR J.P.G., DEFFENSE E.M.J., 1998.Method of degumming a fatty substance and fatty body so obtained, European Patent office EPO 703 960, Paris, pp 1-7.

JOAQUÍN V, CARMEN D. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil Eur. J. Lipid Sci. Technol. (104). p 661–676.

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

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.

KARLESKIND A. (1992). Manuel des corps gras. Paris. ISBN 2-852006-662-9. P 1571-1578.

KARLESKIND A. (1996). Oils and fats manual Vol. 1, Ed. Lavoisier Tec. Doc, Paris.

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

KARTIKA IA. (2005). Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extruder 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.

KEHILI L.(2019) Effets des conditions de stockages sur la qualité de L'huile Fridor mémoire de master II UMMTO.

L

LAGUERRE M et al.,(2007). Evaluation of the stability of antioxidants to counteract lipid

LION Ph., (1955).Travaux pratiques de chimie organique. Ed.Dunod, Paris. Food Chemistry,vol.127, pp: 802–806.oxidation: Existing methods, new trends and challenges. Progress in Lipid Research,p244-282

M

MARC. F et al., (2004). Méthodes réévaluation du potentiel antioxydant dans les aliments. Médecine/Science.20 : p458-463.

MOHTADJI-LAMBALLAIS C., 1989.Les aliments. Ed. La maloine, Paris, pp 94-102.

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

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

MUSTAPHA A. ET STAUFFER C., 2002.Les matières grasses destinées aux produits de boulangerie. *American Soybean Association*, 23: 4-20.

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. P747.

O

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

OLLE M.(2002).Analyse des corps 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.

OLIVIER D., PINATEL C., DUPUY N., GUERERE M., ARTAUD J. Caractérisation sensorielle et chimique d'huile vierge de six AOC française, *Oilseeds and fats corps and Lipid*, 142 (2), p 141-149, 2007.

OUAOUICH A., CHIMI H.(2007). Guide du producteur de l'huile d'olive. Projet de développement du petit entrepreneariat agro-industriel dans les zones périurbaines et rurales des régions prioritaires avec un accent sur les femmes au Maroc, Vienne. p 8

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 détermination de l'altération. Des corps gras, tome III, édition Tec & Doc. Lavoisier.

POUZET A., 1992. Sources et monographies des principaux corps gras. In Manuel des corps gras. Volume 1. Ed. Tec. et Doc. Lavoisier, pp 131-136.

PINTAL C. (1999). Variabilité organoleptique des huiles d'olive en fonction de la maturité et des techniques culturales . *Oléagineux Corps gras lipides*, 6 (1): 80-84.

PLATON J. F., (2007). Raffinage de soja. *American soybean association*, 19: 3-30.

PSYLLAKIS N, MIKROS L, KIRITSAKIS A. (1980). Caractéristiques qualitatives d'huile d'olive et les facteurs qui influent sur ces caractéristiques. Acte du 3^{ème} congr. Inter sur la valeur biologique de l'huile d'olive. PP 553-565.

R

RAYAN D., ROBARDS K., LAVÉE S. (1998). Evaluation de la qualité d'huile d'olive. *Olivae* 75-31-36.

RAHMANI.(2007). Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides, les technologies de laboratoires N° 2, 2007.

RASOLOHERY C. A., 2007. Etude des variations de la teneur en isoflavones et de leur composition dans le germe et le cotylédon de la graine de soja [*Glycine max (L.)Merrill*]. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, pp13-43.

RIAHI J. et MARZOUK B. (2000). Effects of light on some vegetal oils quality and stability . Preliminary note. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 77 :p 25-30.

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].

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

S

SAGUY I.S., DANA D., 2003. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, *Journal of Food Engineering*, 56:143-152.

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*, p127 .

SEGHIER Y. et BENAHMED L., 2014. Raffinage de l'huile de soja et élimination des acides gras libres au niveau de l'usine de Afia Master en génie des procédés, Ingénierie biomoléculaire, Département de chimie organique industrielle, Faculté de chimie, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, pp 37-40.

STEFANOUDAKIS E., KOUTSAFTAKIS A. (1995). L'extraction de l'huile d'olive par un décanteur à deux phases : résultats obtenus. *Olivae*, 56 : 44-47.

T

TANOUTI. K; SERGHINI. H; BENALIA; HARKOUS. M; EL AMRANI. A (2011). Amélioration qualitative d'huiles d'olives produites dans le Maroc oriental. Les technologies de laboratoire, volume 6, N° 22.

TREMOLIERE J. et al., (1984). Aliments riches en lipides. In : les bases de l'alimentation.1 :. Paris. ISBN : 2-7101-0474-1. p 140-167.

V

VEILLET S; Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre tradition et innovation, Thèse/Académie d'Aix-Marseille. Université d'Avignon et des pays de Vaucluse. Science des procédés -Science des aliments, 2010.

VINAIXA M. VERGARA A. DURAN C. LOBET C. BADIA C. BREZMES J. VILANOVA

X, et CORREIG X. (2005). Fast detection of rancidity in potato crisps using e-noses based on mass spectrometry or gas sensors and Actuators, (106), pp:67-75.

VILLIER A., GENOT C. (2006). Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. France (4) . p 1-7.

W

WHITE. P. J et MILLERI. L. A (1988): high temperature stabilities of lowlinolenate, high stearate and commonsoy beanoils. J.A.O.C.S,Vol 8, pp 1324-1326..

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

WYSS U et COLLOMB M. (2006). Graines de tournesol comme complément à l'herbe: influence sur la composition de la graisse du lait. Agroscope Liebefeld-Posieux. p 10-20.

X

XAVIER. P. (2012). Technologies des corps gras (huiles et graisse végétales). Technologies de l'ingénierie. F 6070- 10.

Y

YADAV S. (1997). Food chemistry. A.N.M.O.L publication PVT.LTD. India. ISBN : 81-7488-599-4.P.

Résumé

Les huiles végétales sont largement utilisées dans la préparation des aliments. Une panoplie d'huiles existe sur le marché local. On en trouve l'huile d'olive et différentes marques d'huiles raffinées issues de graines oléagineuses, notamment le soja et le tournesol. Ces huiles sont de compositions physico-chimiques différentes. L'huile d'olive est riche en acide oléique, tandis que les autres sont très riches en acides gras polyinsaturés. Ces derniers sont hautement sensibles aux réactions d'altération. L'objectif de cette étude est de déterminer les effets des conditions de stockage de ces huiles sur leur qualité. Il ressort des études menées au département que l'exposition des huiles au soleil est préjudiciable à la stabilité de ces huiles stockées, notamment celle des huiles raffinées. Il a été remarqué une disparition totale de la couleur des huiles maintenues au soleil indiquant le déroulement des réactions liées à la photo-oxydation.

Mots clés: huiles végétales, conditions de stockage, photo-oxydation

Abstract

The vegetable oils are widely used in food preparation. A variety of oils exist on the market. We find olive oil and different brands of refined oils from oil seeds, including soybeans and sunflowers. These oils have different physicochemical compositions. Olive oil is rich in oleic acid, while the others are very rich in polyunsaturated fatty acids. The latter are highly sensitive to weathering reactions. The objective of this study is to determine the effects of the storage conditions of these oils on their quality. Studies conducted in the department show that exposure of oils the sun is detrimental to the stability of these stored oils, in particular that of refined oils. It was noticed a total disappearance of the color of the oils kept in the sun indicating the course of the reactions linked to photo-oxidation.

Key words: vegetal oils, storage conditions, photo-oxidation,