

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université ZIANE Achour-Djelfa

جامعة زيان عاشور بالجلفة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

كلية علوم الطبيعة و الحياة

Département de biologie

قسم البيولوجيا



MEMOIRE :

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
BIOLOGIE

Option : Contrôle de Qualité et Analyse (CQA)

Thème

**Evaluation de la stabilité oxydative de quelques huiles alimentaires
(Effet de la lumière)**

Présenté par :

- ❖ Gamane Tahar
- ❖ Firem Nacer

Soutenu publiquement devant le Jury :

Mr : Chieb T

Maitre de conférence A ; U.Z.A.D

Président

M^{elle} : Gougue F

Maitre assistant A; U.Z.A.D

Promotrice

Mme : Bencheikh W

Maitre assistant ; U.Z.A.D

Examineur

Soutenu le : 26/06/2014

Année universitaire 2013 /2014

Remerciment

Avant tout, nous remercions Allah, Dieu le Miséricordieux, l'Unique, le Puissant, pour son guide et sa protection;

*Nous tenons à remercier vivement M^{elle} : **GOUGUE F**, pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant de nous encadrer, pour ses encouragements et pour son aide précieuse.*

*Nos vifs remerciements vont aussi au : **Dr CHIEB T**, Maitre de conférence (A) à l'université Ziane Achour, pour avoir accepté de présider ce jury,*

*Nous remercions aussi, **BENCHEIKH W** Maitre assistant (A) à l'université Ziane Achour, pour avoir accepté de juger ce travail,*

Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble de nos enseignants.

Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la bonne marche de ce travail et la réalisation de ce mémoire trouvent ici l'expression de nos reconnaissances et de nos remerciements les plus profonds.

*D*edicaces

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mon adorable mère qui m'a beaucoup donné.

A mes chers frères et sœurs : Khouloud, Amina, , Aziz , Messaoud et Rafik.

Pour leur soutien morale et leurs sacrifices le long de ma formation.

A ma grande mère houda.

A mes tantes et à mes oncles.

A chaque cousins et cousines.

A mes meilleurs amis :Tahar , Naas,Youcef , ouamar, chawki, Ali, ...

A l'ingénieur Aissa, qui nous a donné un coup de main tout au long de notre existence dans le laboratoire.

Je dédie ce mémoire.

Nacer.



Dédicaces

Je tiens à dédier ce mémoire :

À ma très chère Mère et à mon cher Père, en témoignage et en gratitude de leurs dévouement, de leurs soutien permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite.

À ceux qui sont la source de mon inspiration et mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance:

À mes frères: AID, RADOWANE

À mes Chères sœurs: FATIHA, FATIMA, TORKIYA, OMELKHEIR, RAMLIA

et SALIMA

À tous les familles GAMANE, BOUKHALFA, KASRI et TOABA À mon enseignant en primaire Mr BEN HLIMA

À mes Chères amis NACER, ABDWADOUD, MOHAMED, FAROUK.....

À vous tous un grand merci.

TAHAR



Sommaire

Sommaire

<u>Introduction</u>	1
---------------------------	---

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : LES LIPIDES

1.1. Définition des lipides	2
1.2. Rôle des lipides dans l'organisme.....	2
1.3. Classification des lipides	2
1.3.1. Lipides vrais	2
1.3.2. Composés à caractère lipidique (lipoides).....	3
1.3.3. Associations de lipides simples et les lipides conjugués	3
1.4. Composition des lipides	3
1.4.1. Constituants majeurs	3
1.4.1.1. Acides gras.....	3
1.4.1.2. Triglycérides	4
1.4.2. Constituants mineurs.....	6
1.4.2.1. Phospholipides	6
1.4.2.2. Monoglycérides et diglycérides ou glycérides partiels	6
1.4.2.3. Insaponifiables.....	6
1.4.2.4. Cire	7
1.5. Propriétés physicochimiques des lipides	7
1.5.1. Propriétés physiques	7
1.5.1.1. Point de fusion	7
1.5.1.2. Solubilité	8
1.5.2. Propriétés chimiques	8
1.5.2.1. Formation de sels de sodium ou potassium	8
1.6. Altération des lipides	8
1.6.1. Types d'altération des lipides.....	9
1.6.1.1. Hydrolyse.....	9
1.6.1.2. Altération thermique	10
1.6.1.3. Oxydation.....	10
1.7. Mécanisme réactionnel de l'oxydation.....	11
1.7.1. Initiation.....	12

1.7.2. Propagation.....	12
1.7.3. Terminaison.....	13
1.8. Réaction de Maillard.....	13
1.8.1. Interaction entre réaction d'oxydation lipidique et réaction de Maillard	13
1.8.2. Rôle des produits de la réaction de Maillard dans l'oxydation des lipides	13
1.9. Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides.....	14
1.9.1. Mesure de l'oxygène absorbé.....	14
1.9.2. Test de stabilité de Swift	14
1.9.3. Méthode à l'étuve ou test Schaal	14
1.9.4. Test au Rancimat.....	14

CHPITRE 2: GENERALITES SUR LES HUILES ET GRAISSES DE CONSOMMATION HUMAINE

2.1. Définition	16
2.2. Présentation	16
2.3. Classification des huiles végétales	16
2.3.1. La classification botanique	16
2.3.2. La classification basée sur les critères chimiques	17
2.4. Source et production des huiles végétales.....	17
2.4.1. Production	19
2.4.1.1. Production mondiale de l'huile végétale	19
2.5. Procédés de fabrication des huiles végétales.....	21
2.5.1. Production en milieu rural	21
2.5.2. Production industrielle.....	22
2.6. Composition générale des huiles végétales.....	22
2.6.1. Constituants mineurs	22
2.7. Notion de qualité	26
2.7.1. Définition.....	26
2.7.2. Critères de qualité.....	26
2.8. Notion d'oxydation des lipides	28
2.8.1. Auto-oxydation ou rancissement	28
2.8.2. Impact de l'oxydation des lipides.....	33

2.9.Importance des huiles dans l'alimentation	34
2.9.1.Huile de cuisson	34
2.9.2. Graisses culinaires.....	34
2.9.3.Huile pour salade	34

CHAPITRE 3 : STABILITE OXYDATIVE DES HUILES ALIMENTAIRES

3.1.Notion d'oxydation des lipides	35
3.2. Auto-oxydation ou rancissement.....	35
3.2.1.Définition.....	35
3.2.2. Mécanismes réactionnels du rancissement.....	35
3.3. Produits résultants de la réaction de rancissement	36
3.4. Les indicateurs du rancissement (ou d'oxydation).....	37
3.5. Facteurs influençant l'oxydation des lipides alimentaires.....	38
3.6.Origine des antioxydants.....	39
3.7. Classification et rôles des antioxydants	39
3.8. Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides :.....	42
3.8.1. Test de stabilité de Swift :	42
3.8.2. Test Schaal ou méthode a l'étuve :	42
3.8.3. Test au Rancimat :	42

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : MATERIELS ET METHODES

1.1. Echantillonnage :	43
1.2. Analyses chimiques :.....	44
1.2.1. L'acidité :.....	44
1.2.2. Indice de peroxyde.....	45
1.3. Analyse spectrophotométrique :.....	46

CHAPITRE 2 : RESULTAT ET DISCUSSION

2.1. Analyses chimiques :.....	47
2.1.1. L'acidité :.....	47
2.1.2. Indice de peroxyde.....	49
2.3. Analyse spectrophotométrique :.....	51
Conclusion :.....	53
Références bibliographiques :	55

Liste des figures

Liste des figures

Figure 01 : Structure d'un glycérol et d'un triglycéride.....	5
Figure 02 :Peroxydation lipidique induite par le radical OH.....	10
Figure 03 :Représentations implifi� de la cinétique de formation et de décomposition des hydroperoxydes et de la cinétique de formation des produits secondaires d'oxydation	11
Figure04 : Structures des tocophérols	23
Figure05 :structure de quelques carot�no�ides	23
Figure06 :Allure générale de l'oxydation des acides gras insaturés	29
Figure 07 : Evolution de l'acidité des échantillons d'huile alimentaire en fonction de la durée de stockage à la lumière	48
Figure08 : Evolution de l'indice de peroxyde des échantillons d'huile alimentaire en fonction de la durée de stockage à la lumière.....	50
Figure09 : Evolution de l'absorbance à 232 nm des échantillons d'huile alimentaire en fonction de la durée de stockage à la lumière	52

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 01: Classement des acides gras en fonction du degré d'insaturation et du nombre de carbones	4
Tableau 02: Teneur en lipides totaux et en acides gras des principales graisses et huiles alimentaires (g/100g)	5
Tableau 03: Les principales altérations que peuvent subir les corps gras	9
Tableau 04: Les principales graines et fruits oléagineux	18
Tableau05: Production mondiale des principales huiles végétales.....	19
Tableau06: Aspects de quelques huiles végétales.....	27
Tableau 07: Critères de qualité des graisses et huiles alimentaires	27
Tableau08 : Caractéristiques chimiques des huiles végétales	30
Tableau09 : Températures critiques de quelques huiles	32
Tableau10 : Les caractéristiques des huiles alimentaires analysées	43
Tableau11 : Résultats de l'analyse d'acidité (%d'acide oléique) pendant la durée de stockage dans la lumière	47
Tableau12 : Résultats de l'analyse de l'indice de peroxyde pendant la durée de stockage dans la lumière (jours)	49
Tableau13: Valeurs d'extinctions spécifiques a 232 nm	51

Liste des abréviations

Liste des abréviations

A% : Acidité.

AG : Acide gras.

AFNOR : Association Française de Normalisation.

COI : Conseil Oléicole Internationale.

Ia : Indice d'acide.

Ip : Indice de peroxyde.

K₂₃₂ : Facteur d'extinction spécifique a 232nm.

LDL: Low density lipoprotein.

T_f: Température de fusion.

Uv : Ultraviolet.

li : L'indice d'iode.

Ls : L'indice de saponification.

Introduction

Introduction

Parmi toutes les matières grasses alimentaires, les huiles végétales occupent une place de choix dans les traditions culinaires méditerranéennes dont elles ont toujours fait partie. elles assurent une fonction nutritionnelle, et contribuent à l'apport d'énergie, sont sources d'acides gras indispensables, en particulier d'acide linoléique (C18:2), et participent à l'apport et au transport de vitamines liposolubles (dont E, D et pro-A), elles contribuent à la qualité organoleptique des produits, leur apportant une texture onctueuse, crémeuse, fondante, un aspect brillant et une saveur spécifique.

Les huiles végétales, du fait de leur richesse en acides gras mono- et/ou polyinsaturés, sont sujettes à des réactions chimiques telles que l'oxydation des acides gras, l'oxydation des huiles conduit à une perte de leur qualité, en raison notamment de la dégradation partielle des acides gras indispensables et des vitamines E et A. on suspecte également une toxicité potentielle de certains composés de dégradation oxydative des acides gras insaturés.

La stabilité oxydative des huiles dépendra en particulier de leur teneur et de leur composition en acides gras insaturés (AGI). et leur teneur en tocophérols (dont vitamine E), susceptibles d'exercer une action protectrice antioxydante.

L'évaluation de l'état d'oxydation dans lequel se trouve une huile peut être mesurée de diverses manières, selon que l'on dose l'apparition des produits primaires d'oxydation (les hydroperoxydes) ou des produits secondaires (polymères, composés volatils...), chaque mesure apporte ainsi une information partielle sur un phénomène global, l'idéal étant d'évaluer l'état d'oxydation par plusieurs méthodes complémentaires, permettant de suivre en parallèle la formation des produits primaires et secondaires [1].

Dans cette optique, nous avons été amenés ce travail est dont l'objectif principale et de évaluer la stabilité oxydative de cinq échantillons d'huile alimentaires commercialisés dans le marché algérien (Elio, Fleurial, Afia, La belle, Oléor), nous avons déterminé l'indice d'acide, l'indice de peroxyde et aussi l'absorbance UV-Visible avant et après stockage à la lumière .

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1 : les lipides

1.1. Définition des lipides

La plupart des familles de molécules de base du monde vivant sont définies par leur structures chimiques. les lipides sont caractérisés par une propriété physique : la solubilité. Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther diéthylique, acétone,...). les termes d'huiles, beurres, graisses, cires ne désignent que leur état physique liquide ou solide à la température ambiante.

Un lipide est une molécule :

- Soit complètement apolaire (lipide neutre)
- Soit bipolaire, molécule amphiphile (ou amphipathique), avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue). [2]

1.2. Rôle des lipides dans l'organisme

- Les lipides entrent dans la composition des membranes cellulaires (les membranes qui entourent les cellules). les acides gras essentiels sont des constituants des membranes cellulaires notamment au niveau des neurones.
- Les lipides sont stockés dans les cellules graisseuses (adipocytes) où ils forment une réserve d'énergie.
- Les lipides servent à transporter des vitamines (liposolubles) et jouent un rôle essentiel dans plusieurs fonctions vitales (reproduction, immunité, coagulation, inflammation, vision...)

1.3. Classification des lipides

1.3.1. Lipides vrais

Ils résultent de la condensation d'acides "gras" avec des alcools par une liaison ester ou amide, et nous les subdivisons en :

1- Lipides simples ou homolipides : qui sont neutres comme les :

- glycérolipides : l'alcool est le glycérol
- cérides : les alcools sont à longue chaîne (gras)
- stérides : l'alcool est un stérol (polycyclique)

2- Lipides complexes : qui contiennent en plus des précédents du phosphore, de

l'azote, du soufre ou des oses.

1.3.2. Composés à caractère lipidique (lipoides)

- Isoprénoïdes, dérivés d'unités isoprène : nous trouvons aussi le groupe des composés terpéniques et les dérivés du stérol.
- Eicosanoïdes : des médiateurs dérivés d'un acide gras.

1.3.3. Associations de lipides simples et les lipides conjugués

Les lipides participent à des édifices supramoléculaires non covalents qui incluent des protéines. dans quelques cas, des protéines peuvent avoir une fraction lipidique liée de manière covalente.

1.4. Composition des lipides

1.4.1. Constituants majeurs

1.4.1.1. Acides gras

Les acides gras peuvent exister à l'état libre dans la nature. ce sont des composés organiques à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ils sont formés d'une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue et d'un groupe carboxyle.

la chaîne aliphatique hydrocarbonée peut être saturée ou peut présenter une ou plusieurs doubles liaisons. Les acides gras diffèrent donc entre eux par : la longueur de la chaîne aliphatique, le nombre et la localisation des doubles liaisons éventuelles.

Les acides gras sont symbolisés par la notation (C_n : x), avec « n » qui représente le nombre de carbones de la chaîne et « x » le nombre de doubles liaisons.

Près d'une centaine d'acides gras ont été isolés et étudiés; leur étude a permis les généralisations suivantes [3] :

- Les acides gras les plus abondants ont un nombre pair d'atomes de carbone compris entre 14 et 22 (16 et 18 prédominant)
- Les acides gras insaturés sont les plus fréquents que les saturés, surtout chez les plantes et les animaux vivants à basse température.
- La plupart des acides gras monoinsaturés ont une double liaison qui se situe entre C₉ et C₁₀.

- Les acides gras polyinsaturés ont la première double liaison entre C9 et C10 et les suivantes sont séparées par un groupement méthylique, dans quelques cas elles peuvent être conjuguées.
- Les acides gras à nombre impair de carbones se trouvent dans les tissus d'animaux marins les microorganismes et la flore intestinale des animaux tels que les bovins.

Le tableau 1 montre quelques acides gras selon leurs degrés d'insaturation et leur nombre de carbones.

Tableau 1 : Classement des acides gras en fonction du degré d'insaturation et du nombre de carbones [5].

Acide gras	Nombre de carbones	Longueur de la chaîne	Degré de saturation	Aliments
Caproïque	6	Courte	saturé	Beurre
Caprylique	8	Moyenne	saturé	Noix de coco
Caprique	10	Moyenne	saturé	Palmiste, noix de coco
Laurique	12	Moyenne	saturé	Noix de coco
Myristique	14	longue	saturé	Muscade
Palmitique	16	longue	saturé	Huile de palme
Stéarique	18	longue	saturé	Graisses animales
Oléique	18	longue	monoinsaturé	Huile d'olive
Linoléique	18	longue	polyinsaturé	Huile de maïs
Linoléique	18	longue	polyinsaturé	Huile de soja

1.4.1.2. Triglycérides

Les triglycérides sont des triesters résultant de la combinaison de trois molécules d'acide gras par leur fonction carboxyle avec les fonctions alcooliques du glycérol.

La synthèse des lipides par estérification des acides gras se fait sur différents alcools [4] : glycérol (glycérides), cholestérol (stérides) et aussi par amidification de la sphingosine (sphingolipides). On peut obtenir des mono-glycérides, des diglycérides, ou des triglycérides qui sont les plus répandus. c'est la forme de réserve d'énergie chez l'homme, stockée dans les adipocytes sous forme de gouttelettes dans le cytosol.

Dans la figure 1, sont données les structures d'un glycérol et d'un triglycéride.



Figure 1 : Structure d'un glycérol et d'un triglycéride

Lorsque le glycérol est lié à trois molécules d'un même acide gras, le triglycéride est dit homogène, dans le cas contraire, le triglycéride est dit hétérogène. selon la combinaison et l'assemblage des acides gras sur le glycérol, le glycéride aura une structure différente et pourra être monoacide, symétrique ou asymétrique. Le tableau 2 illustre la teneur en lipides totaux et en acides gras des principales graisses et huiles alimentaires.

Tableau 2: Teneur en lipides totaux et en acides gras des principales graisses et huiles alimentaires (g/100g) [5].

Graisses et huiles	Lipides totaux	AG saturés	AG monoinsaturés	AG polyinsaturés
Beurre	83,4	52,0	21,0	3,1
Lard	99,0	48,0	37,7	7,4
Margarine	84,0	50,0	23,0	11,0
Huile d'olive	100	17,2	72,5	9,9
Huile d'arachide	100	19,5	52,5	26,4
Huile de maïs	100	31,3	20,7	47,2
Huile de soja	100	15,8	23,5	59,7
Huile de tournesol	100	7,5	34,0	58,0

1.4.2. Constituants mineurs

Ce sont des composés importants par le rôle qu'ils jouent dans le métabolisme et la structure cellulaire. ils sont très répandus dans le règne animal. parmi les produits mineurs, on peut distinguer les phospholipides, les cérides et les produits insaponifiables.

1.4.2.1. Phospholipides

Ce sont des esters de glycérol dont une fonction alcool est naturellement estérifiée par une molécule d'acide phosphorique, elle-même associée à une amine ou à un sucre (inositol). On parle ainsi de phosphatidylsérine, phosphatidylcholine (ou lécithine), phosphatidylinositol et phosphatidyléthanolamine, ces molécules sont dites amphiphiles car elles possèdent un pôle hydrophile et un pôle lipophile. Elles ont donc des propriétés émulsifiantes.

1.4.2.2. Monoglycérides et diglycérides ou glycérides partiels

Ces molécules sont des mono ou des diesters de glycérol et d'acides gras provenant de l'hydrolyse partielle des triglycérides ; leur(s) fonction(s) alcool libre(s) leur confère(nt) une certaine hydrophilie et des propriétés émulsifiantes.

1.4.2.3. Insaponifiables

L'insaponifiable est constitué de composés qui après hydrolyse basique (saponification) sont très peu solubles dans l'eau mais solubles dans des solvants traditionnels des corps gras (cyclohexane, éther éthylique, acétone,...).

La proportion d'insaponifiable varie pour un corps gras non raffiné (brut) de 0,2 à 2% (moyenne aux environs de 1%) [6] ; elle est fonction de l'origine et des traitements subis par le corps gras (raffinage).

➤ Stérols

Ce sont des molécules à plusieurs cycles, de poids moléculaire élevé, avec une fonction alcool. Ils se trouvent à l'état libre ou estérifié par un acide gras. Dans le règne animal, le principal stérol est le cholestérol ; dans le règne végétal, on parle de phytostérols dont le principal est le β -sitostérol. Ils représentent 30 à 60% de l'insaponifiable [6].

➤ Tocophérols

Ils sont au nombre de quatre isomères (α , β , γ , δ) constitués d'une chaîne carbonée associée à un groupement quinone ; ils ont essentiellement des propriétés antioxydantes (en particulier vis à vis des acides gras polyinsaturés). Ils se trouvent en quantité notable dans les huiles végétales (tournesol, maïs, soja, colza), ils possèdent également une activité vitaminique E, la plus forte étant celle de l' α -tocophérol. Leur teneur varie de 200 à 1200 mg/kg dans les huiles végétales et de 10 à 20 mg/kg dans les graisses animales [6].

➤ Pigments

Les carotènes, caroténoïdes (xanthophylles) et chlorophylles contribuent à la couleur des huiles, ces pigments naturels sont éliminés en grande partie par le raffinage. A titre indicatif, l'huile de palme particulièrement riche en carotènes en contient de 500 à 800 mg/kg [6].

1.4.2.4. Cire

Les cires sont des esters d'acides gras et de monoalcools aliphatiques (alcools gras principalement). Chez les végétaux, elles contribuent à la formation de pellicules protectrices des graines et des fruits. Il en existe aussi dans le règne animal (principalement cétacés et poissons). Dans les huiles, surtout le tournesol, leur présence est responsable de l'apparition de trouble par début de cristallisation à basse température ou à température ambiante.

1.5. Propriétés physico chimiques des lipides

1.5.1. Propriétés physiques

1.5.1.1. Point de fusion

Le point de fusion des lipides dépend de deux critères :

a) **Longueur de la chaîne** : nous citons trois exemples

- Acide butyrique (C4) : $T_f = - 8 \text{ C}^\circ$
- Acide palmitique (C16) : $T_f = + 63\text{C}^\circ$
- Acide stéarique (C18) : $T_f = + 69\text{C}^\circ$

Une augmentation du nombre d'atomes de carbone entraîne une augmentation du point de fusion. Donc à température ordinaire, les acides gras à nombre d'atomes de carbone inférieur à 10 sont liquides et ceux à nombre d'atomes de carbone supérieur à 10 sont solides.

b) Taux d'insaturation : nous citons quatre exemples :

- Acide stéarique (0 Δ): $T_f = + 69C^\circ$
- Acide oléique (1 Δ): $T_f = + 16 C^\circ$
- Acide linoléique (2 Δ) : $T_f = - 5 C^\circ$
- Acide linoléique (3 Δ) : $T_f = - 11 C^\circ$

Une augmentation du nombre de doubles liaisons entraîne une diminution de la température de fusion.

1.5.1.2. Solubilité

La solubilité des lipides est liée à la structure de type bipolaire de leurs molécules.

L'hydrophobie de leur chaîne hydrocarbonée apolaire l'emporte sur la faible hydrophilie de leur groupement carboxylique peu dissocié. Seuls les premiers termes sont solubles dans l'eau, les homologues supérieurs étant insolubles.

1.5.2. Propriétés chimiques

1.5.2.1. Formation de sels de sodium ou potassium

Ce sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes. dans l'eau les savons se dissocient en $Na^+ + R-COO^-$

Ces molécules appelées amphiphiles ou amphipathiques, sont tensioactives, elles abaissent la tension superficielle de l'eau d'où leurs propriétés.

1.6. Altération des lipides

Tous les corps gras subissent au cours de leur conservation ou de leur utilisation des altérations oxydatives. Les principaux composés oxydables sont les acides gras insaturés, à l'état libre ou estérifiés en triglycérides, d'autres composés de nature

lipidique sont par ailleurs oxydables : vitamines liposolubles, stérols...

Le phénomène d'oxydation des acides gras conduit à une dégradation organoleptique, avec apparition d'une flaveur caractéristique « rance » qui modifie la qualité marchande du produit.

1.6.1. Types d'altération des lipides

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 huiles. la figure 2 et le tableau 3 résument les principales altérations que peuvent subir les corps gras.ces modifications affectent la durée de vie, la qualité organoleptique, nutritionnelle et la sécurité alimentaire de ces dernières.

Tableau 3 : Les principales altérations que peuvent subir les corps gras [7].

Altérations	Facteurs déclenchant	Composés produits
Hydrolytique	Eau Enzymes	Formation de : acides gras libres, glycérides partiels (mono et
Oxydative : La stabilité des corps gras à l'oxydation est influencée négativement par l'air, la lumière et plus précisément par l'énergie rayonnée par les radiations courtes (UV). Les traces métalliques (Fe et surtout Cu) sont des catalyseurs d'oxydation,	Air	1- Formation de composés volatils responsables du phénomène de rancissement. 2- Formation de produits non volatils : composés polaires d'oxydation, polymérisés ou non polymérisés.
Thermique	Chauffage	Réactions de polymérisation,

1.6.1.1. Hydrolyse

L'hydrolyse des lipides est principalement le fait d'enzymes lipolytiques. pour les noix et graines,il s'agit de lipases, de phospholipases et d'estérases.les lipases et les estérases hydrolysent les liaisons esters des glycérides et libèrent à partir des triglycérides des acides gras, des diglycérides et des monoglycérides.les acides gras libres formés peuvent ensuite servir de substrats pour les réactions d'oxydation [8].

1.6.1.2. Altération thermique

Le chauffage des lipides à des températures supérieures à 100 voire 150 °C, conduit à la formation de polymères, de composés cycliques ou isomérisés.

1.6.1.3. Oxydation

L'oxydation des lipides a été reconnue comme un problème majeur affectant les huiles comestibles, ceci en influençant négativement leurs propriétés chimique, nutritionnelle et sensorielle. initialement, l'oxydation des lipides se fait de manière lente, ensuite, elle augmente soudainement, et la durée de la première étape est appelée « période d'induction » ou « temps d'induction » [9]. l'oxydation des lipides peut se dérouler selon diverses voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs. La figure 3 illustre une oxydation lipidique induite par un radical hydroxyle OH°.

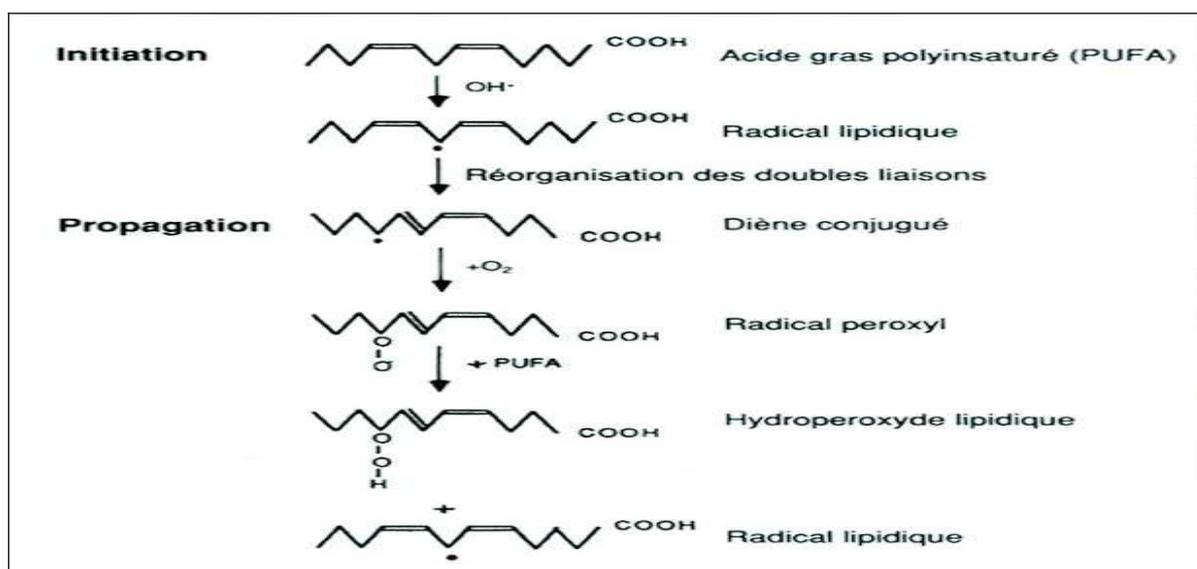


Figure 2 : Peroxydation lipidique induite par le radical OH°.

a. L'oxydation enzymatique

L'enzyme principalement impliquée est la lipoxygénase [10]. la lipoxygénase catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique, et aboutit à la formation d'hydroperoxydes. elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés. son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases.

b. L'auto-oxydation

L'auto-oxydation de la matière grasse abandonnée au contact de l'oxygène constitue un ensemble complexe de réactions non encore complètement élucidées. Elles conduisent à la rupture des chaînes carbonées avec le développement de produits pour la plupart volatils, à structure carbonylée. Les propriétés organoleptiques de la matière grasse sont altérées. La figure 4 montre le schéma simplifié de l'auto-oxydation.

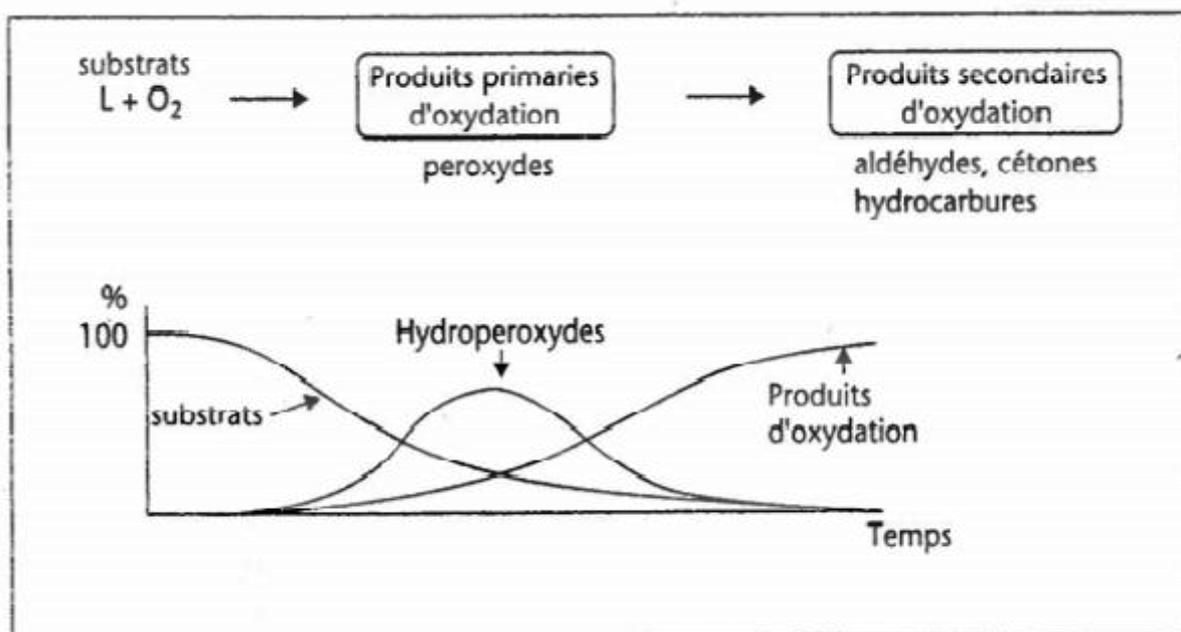


Figure 3 : Représentation simplifiée de la cinétique de formation et de décomposition des hydroperoxydes et de la cinétique de formation des produits secondaires d'oxydation [11].

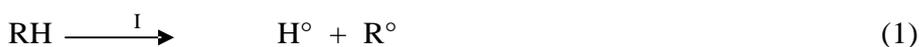
1.7. Mécanisme réactionnel de l'oxydation

L'oxydation concerne les matières grasses insaturées et comporte trois étapes qui sont l'initiation, la propagation et la terminaison. Au cours de l'initiation, il y a formation de radicaux libres puis de radicaux hydroperoxydes en position α d'une double liaison. La chaleur, la présence de traces de sels de métaux de transition et la lumière ultraviolette sont des agents d'initiation. Cette première étape, appelée également période d'induction, correspond à une période d'absorption lente de l'oxygène atmosphérique. La deuxième étape est la propagation, au cours de laquelle on assiste à une formation plus accélérée d'hydroperoxydes, ce qui se traduit par une forte consommation d'oxygène. La dernière

étape consiste en la combinaison des radicaux formés au cours des deux premières étapes en composés non radicalaires. le mécanisme réactionnel de l'oxydation des lipides comprend trois phases [8].

1.7.1. Initiation

En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre centré sur le carbone (R°) (radical alkyle).



Le radical alkyle, très réactif, fixe une molécule d'oxygène, pour former un radical hydroperoxyde instable, centré sur l'oxygène (2). celui-ci arrache à son tour un hydrogène labile d'un deuxième acide gras, formant un hydroperoxyde non radicalaire plus stable (3), mais générant une nouvelle espèce radicalaire sur le deuxième acide gras.



Comme le montre la figure 4 citée ci-dessus, la phase de propagation peut elle-même être décomposée en deux étapes séquentielles [11]:

1- La première étape correspond à l'apparition des peroxydes, composés primaires d'oxydation, à partir des radicaux libres instables : la quantité de peroxydes formés peut être évaluée analytiquement grâce à la détermination de l'indice de peroxyde.

2- La deuxième étape se traduit par l'évolution des hydroperoxydes en composés secondaires d'oxydation, par deux voies principales :

- **La scission** : conduisant par coupure à la libération de composés volatiles (chaînes carbonées courtes et moyennes), notamment aldéhydiques, responsables des flaveurs de rance, caractérisés par un seuil de détection très faible.
- **Le remaniement** : conduisant suite à différents types de pontage intra- ou inter-acides gras ou suite à l'apparition de fonctions oxydées. À ce stade dit de rancissement, le goût rance est bien entendu perceptible.

1.7.3. Terminaison

C'est une réaction rapide à des températures de l'ordre de 20°C (20-30 kJ/mole), les espèces radicalaires réagissent entre elles pour donner des espèces non radicalaires. Mettant ainsi fin aux cycles réactionnels.



1.8. Réaction de Maillard

Nous sommes aujourd'hui en mesure de réaliser individuellement la condensation d'un aminoacide défini sur un sucre défini. C'est ainsi que Louis-Camille Maillard fit part de sa découverte surprenante à l'Académie des Sciences le 8 janvier 1912. Alors qu'il travaillait sur la synthèse de protéines par chauffage, il obtint par hasard des substances aromatiques et colorées qu'il identifia comme étant des mélanoidines, polymères bruns responsables de la couleur et de la saveur de nombreux aliments : croûte du pain, bière, café et chocolat torréfiés [12]. cette réaction est aussi connue sous le nom de brunissement non enzymatique. en agro-alimentaire, ces réactions sont recherchées et contrôlées dans le but d'améliorer les qualités organoleptiques de certains aliments.

1.8.1. Interaction entre réaction d'oxydation lipidique et réaction de Maillard

La réaction de Maillard génère des radicaux libres et des composés prooxydants, alors que par ailleurs elle est activée par les radicaux libres. De son côté l'oxydation des lipides est favorisée par la présence de radicaux libres, donc par certains produits de Maillard. Mais cette réaction à son tour génère des composés aldéhydiques réactifs vis-à-vis des amines.

1.8.2. Rôle des produits de la réaction de Maillard dans l'oxydation des lipides

Les produits de Maillard favorisent l'oxydation des lipides de même augmentent l'oxydation des phospholipides. la glycation des phospholipides favorise aussi la peroxydation lipidique. Ceci est vraisemblablement lié à la formation d'intermédiaires radicalaires pro-oxydants tels que le radical pyridinium.

cependant, un effet antioxydant des produits de Maillard a également été montré. le mécanisme semble pourtant légèrement différent puisqu'il met en jeu les mélanoidines chélateurs de métaux et de radicaux libres, donc à activité antioxydante

1.9. Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides

1.9.1. Mesure de l'oxygène absorbé

Cette méthode permet de suivre simultanément le cours de l'oxydation et de mesurer l'indice d'oxydation de l'huile traitée. l'oxygène absorbé est mesuré par des méthodes volumétriques ou électrochimiques.

1.9.2. Test de stabilité de Swift

Il est surtout appliqué pour les graisses animales. dans sa version initiale, ce test consiste à oxyder par l'air, la matière grasse maintenue à 98°C. la mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde en fonction du temps. Cette façon de faire est assez complexe et peu reproductible. la modification faite à ce test consiste à décolorer un indicateur de pH (rouge de crésol) par les produits volatils acides formés lors de l'oxydation [13]. le temps (heures) nécessaire à la décoloration de l'indicateur coloré, encore appelé «temps de Swift » mesure la résistance de la matière grasse à l'oxydation [14].

1.9.3. Méthode à l'étuve ou test Schaal

Ce test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve portée à 60°C. la mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde sur de prélèvements faits toutes les 4, 8, ou 24h [13]. cette méthode présente l'avantage de se rapprocher des conditions réelles de stockage (cas des flacons transparents d'huiles conservés à la lumière du jour et à température ambiante).

1.9.4. Test au Rancimat

Ce test est très utilisé pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses. la spécification de TIR (Temps d'Induction au test Rancimat, exprimé en heures) correspond au temps pendant lequel la matière grasse a résisté à un stress oxydatif. Le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique à 98°C, sous un bullage intensif d'air. Les acides

organiques, produits de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée. Le temps d'induction est déterminé par conductimétrie et correspond au TIR

***Chapitre 2: Généralités sur
les huiles alimentaires***

2.1. Définition

Les graisses et les huiles comestibles sont des denrées alimentaires composées de glycérides d'acides gras. elles peuvent être d'origine végétale, animale ou marine. elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans les graisses et les huiles [15].

2.2. Présentation

Les huiles végétales comestibles : sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile . [15].

Les huiles vierges : sont obtenues exclusivement au moyen des procédés mécaniques, notamment des traitements thermiques. elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation [15].

Les huiles pressées à froid : sont obtenues, sans modification de l'huile, exclusivement par des procédés mécaniques, sans utilisation de procédés thermiques. elles peuvent avoir été purifiées uniquement par lavage à l'eau, décantation, filtrage et centrifugation. [15].

2.3. Classification des huiles végétales

Il n'est pas aisé de baser la classification des esters suivant leur nature et le taux de chacun d'eux dans un produit déterminé. les premiers modes de classement, séparent les matières grasses d'origine animale de celles d'origine végétale. les graisses et huile d'animaux sont divisées en huiles d'animaux marins et huiles d'animaux terrestres. pour ce qui est des matières d'origine végétale, les modes de classement utilisés se divisent en deux grandes catégories :

2.3.1. La classification botanique

Les matières grasses sont regroupés par famille de plante ; exemple :

- graminées (maïs, riz, blé)
- palmiers (cocotiers)
- Malvacées (arachide, soja)

2.3.2. La classification basée sur les critères chimiques

Les indices chimiques devenus caractéristiques commerciales ont conduit à des classifications techniques fondées sur les propriétés chimiques des acides gras. ce modèle de classement permet de regrouper les huiles végétales en trois grands groupes :

A-l'indice d'iode compris entre 150 et 200 : les huiles siccatives. ces huiles donnent au séchage à l'air une mince pellicule élastique (huile de lin, huile de noix).

B-L'indice d'iode compris entre 100 et 150 : les huiles semi-siccative (huile de coton, huile de soja, huile de colza, huile de sésame, huile de pépin de raisin).elles sont riches en acides gras insaturés.

C- l'indice d'iode inférieur à 100 : les huiles non siccatives (huile d'olive, huile de palmiste, huile de palme, huile de raisin, huile de coco, beurre de cacao).elles ont la particularité d'être riche en acides gras saturés. [16].

2.4. Source et production des huiles végétales

Les graisses et huiles végétale sont principalement extraites des fruits des phanérogames. [16]

Tableau 04 : les principales graines et fruits oléagineux [17].

Nom commun	Nom botanique de la plante	famille	Nom de la matière
Arachide	<i>Arachis hypogaea</i>	Légumineuses	Graine d'arachide
Carthame	<i>Carthamus tinctorius</i>	Crucifères	Graine de carthame
Colza	<i>Brassica napus var oléifera Metzg</i>	Crucifères	Graine de colza
Coprah	<i>Cocos nucifera</i>	Palmiers	Amande de coprah
Coton	<i>Gossypium arboretums</i>	Malvaceae	Graine de coton
Mais	<i>Zea mays</i>	Gramineae	Germe de maïs
Olive	<i>Oléa curopaea</i>	oléaceae	Olive(mésocarpe)
Palme	<i>Elaeis guineensis</i>	Palmiers	Mésocarpe du
Palmiste	<i>Elaeis guineensis</i>	Palmiers	Amande du palmier à huile
Soja	<i>Glycine max</i> (soja max)	légumineuses	Graine de soja
Raisin	<i>Vertis vinifera</i>	Ampélidaceae	Pépin de raisin
Tournesol	<i>Heliantus anuus</i>	Composés	Graine de tournesol
Noix	<i>Juglans régia</i>	juglandaceae	noix

2.4.1. Production

2.4.1.1. Production mondiale de l'huile végétale

Plus de 90% de la production mondiale d'huile de consommation humaine est assuré par six espèces végétales. ces six espèces fournissent une grande partie de lipide consommée par la population mondiale. il s'agit de l'huile de soja, l'huile de palme, l'huile de coton, l'huile d'arachide, l'huile de tournesol et l'huile de colza.

Le palmier à huile constitue la première source de production d'huile végétale dans le monde, le soja constitue la seconde source (anonyme b, 2003). le colza est la troisième source de production d'huile végétale. au cours des cinq dernières années, sa production a atteint en moyenne 15 millions de tonnes . [18].

l'huile de palme est extraite des fruits à pulpe du palmier. avant le raffinage, l'huile de palme a une couleur rouge/rougeâtre, c'est celle que nous trouvons dans les marchés africains et qui résulte d'une extraction artisanale. après raffinage l'huile est débarrassée de ses colorants (carotène et autres). de nos jours l'huile de palme qui est commercialisée, est le plus souvent celle qui résulte d'un fractionnement : la palmoléine, dont la composition est proche de celle de l'huile d'arachide.

Tableau 05 : production mondiale des principales huiles végétales (en millions de tonnes)
[19].

huiles	2002 -2003	2003-2004	2004-2005	2005-2006	2006-2007
Noix de coco	3,2	3,3	3,4	3,5	3,3
Coton	3,5	3,8	4,7	4,6	4,7
Olive	2,5	3,1	3,0	2,6	3,0
Palme	27,7	29,6	33,9	36,0	39,0
Noix	3,4	3,7	4,1	4,4	4,7
Arachide	4,6	5,0	5,0	5,2	5,0
Colza	12,2	14,1	15,7	17,2	18,0
Soja	30,5	30,1	32,5	34 ,3	35,8
Tournesol	8 ,1	9,1	9,0	10,4	10,8
total	95,8	101,8	111,4	117,9	124,3

2.5. Procédés de fabrication des huiles végétales

2.5.1. Production en milieu rural

En milieu rural, l'extraction des huiles se fait généralement à proximité des zones de production de la matière, zone accessible au petit producteur. Cette disponibilité de la matière garantit la transformation rapide des oléagineux périssables et réduit les frais de transport. Pour les communautés rurales et les couches pauvres de la population urbaine, les huiles végétales non raffinées constituent une part importante de leur consommation en cette denrée. Les huiles brutes sont d'un prix abordable pour les groupes à bas revenus et constituent une source importante de bêta-carotène et de tocophérol). [20].

a) Travail préliminaire

L'extraction de l'huile exige une série d'opérations préliminaires sur les graines déjà récoltées. En effet, après nettoyage et décorticage des fruits pour éliminer les matières qui n'ont presque aucune valeur nutritive, les graines sont alors séchées. Ce séchage a pour but de réduire l'humidité des graines qui à la longue influence sur la qualité des matières premières. En milieu rural, le séchage se fait généralement au soleil, ce qui ramène à moins de 10% la teneur en humidité des graines oléagineuses. Une ventilation ou aération adéquate des graines ou noix pendant l'entreposage garantit le maintien d'un bas niveau d'humidité et évite tout développement microbien. Après séchage, les graines ou noix subissent une stérilisation par traitement thermique qui va, d'une part, rendre inactives les enzymes lipolytiques qui pourraient provoquer une dégradation rapide de l'huile et faciliter la transformation en pulpe du mésocarpe pour l'extraction de l'huile, d'autre part, elle va permettre de liquéfier l'huile dans les cellules végétales et faciliter sa libération pendant l'extraction [20].

b) Extraction

L'extraction peut se faire au moyen d'un dispositif constitué d'un pilon rotatif de grande dimension dans un système de mortier fixe qui peut être actionné par un moteur ou encore par l'homme ou l'animal. Ce pilon exerce une friction ou une pression sur les graines oléagineuses afin de libérer l'huile à la base du mortier. Il existe d'autres systèmes traditionnels pour l'extraction de l'huile en milieu rural, parmi lesquels: les systèmes de grosses pierres, de coins, de levier et de cordes tressées. Pour le pressage, on enfonce une plaque ou un piston à la main au moyen d'une vis, dans un cylindre contenant la masse

oléagineuse broyée ou en pulpe. L'huile est recueillie en dessous du compartiment perforé. en dehors de la pression, les graines broyées peuvent être mélangées à l'eau chaude et bouillies pour permettre à l'huile de flotter et d'être prélevée par écrémage [20].

C) Déshydratation

Elle se fait en portant à ébullition l'huile dans des coupelles peu profonde, les traces d'eau contenues dans l'huile brute s'éliminent après précipitation. cette pratique est courante dans toutes les techniques en milieu rural où l'on connaît le rôle catalytique de l'eau dans le développement de la rancidité et la médiocrité des qualités organoleptiques

2.5.2. Production industrielle

La production industrielle s'est inspirée de la fabrication traditionnelle pour perfectionner son appareillage mais le principe de l'extraction est presque le même. cependant à la différence de la production en milieu rural, l'extraction de l'huile dans l'industrie est suivie de son raffinage. ce raffinage produit une huile comestible dotée de caractéristique conforme au désir du consommateur : saveur et odeur neutre, limpidité, couleur claire, stabilité à l'oxydation, possibilité de friture. les deux principales méthodes de raffinage sont le raffinage alcalin et le raffinage physique (distillation à la vapeur, neutralisation) qui sont utilisées pour éliminer les acides gras libres.

La méthode classique de raffinage alcalin comporte habituellement les étapes suivantes:

Etape1: démulcination à l'eau pour éliminer les phospholipides et métaux facilement hydratables.

Etape 2: addition d'une faible quantité d'acide phosphorique ou citrique pour transformer les résidus de phospholipides non hydratables (sels de calcium et de magnésium) en phospholipides hydratables.

Etape 3 : neutralisation des acides gras au moyen d'un léger excédent de soude caustique, suivi de l'élimination par lavage des produits de saponification et des phospholipides hydratés.

Etape 4: blanchiment ou décoloration au moyen de minéraux argileux naturels ou activés à l'acide pour absorber les constituants colorés et décomposer les hydroperoxydes.

Etape 5: désodorisation pour éliminer les composants volatiles s'agissant principalement

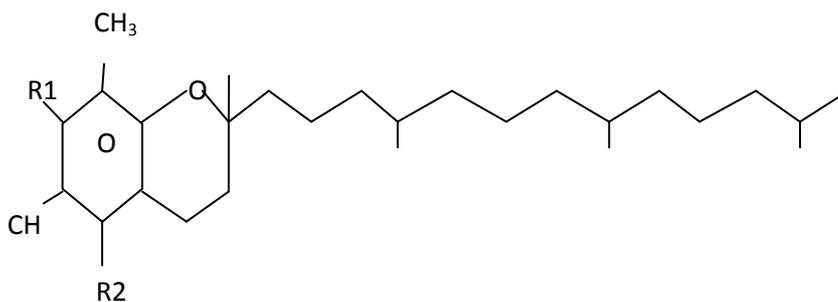
d'aldéhydes et de cétones ayant un seuil très bas de détection par la saveur ou l'odeur. la désodorisation est essentiellement un procédé de distillation la vapeur effectuée à basse pression (2 à 6 millibars) et à température élevée (180 à 220°C). le procédé de raffinage alcalin présente quelques inconvénients: son rendement est relativement faible et en plus entraîne des modifications significatives et indésirables de la composition de l'huile. par contre, plusieurs impuretés dont des composants oxydés, des métaux à l'état de traces et des colorants sont partiellement éliminés avec les phospholipides et les produits de saponification de base. ces impuretés sont éliminées pendant la démucilagination, la neutralisation et la décoloration . [21] la neutralisation contribue aussi de façon appréciable à l'élimination des contaminants tels que les aflatoxines et les pesticides organophosphorés. ces pesticides organophosphorés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques, s'il y en a, sont éliminés au stade de désodorisation. il se produit généralement quelques pertes de tocophérol stérol pendant la neutralisation alcaline. toutefois, si les conditions de travail sont bien contrôlées (réduction au minimum du contact avec l'air), ces pertes ne devraient pas dépasser 10%. les huiles obtenues peuvent être traitées par hydrogénation et précipitation par le froid suivie de filtration en vue de diverses utilisations alimentaires. [21]

2.6. Composition générale des huiles végétales

Les matières grasses végétales sont essentiellement constituées d'acides gras représentés par les triglycérides. à ces acides gras s'ajoutent d'autres constituants non glycéridiques encore appelés constituants mineurs et quelques substances antinutritives.

2.6.1. Constituants mineurs

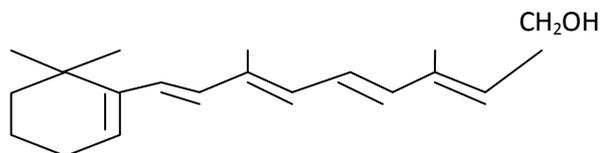
Outre les triglycérides, les lipides alimentaires contiennent une gamme de constituants qui sont importants pour le maintien de la santé. ces constituants non glycéridiques des lipides, encore appelés constituants mineurs, ne sont mineurs que du point de vue de leurs concentrations par rapport aux triglycérides.



α _tocopherol	R1= CH ₃	R2=CH ₃
β _tocophérol	CH ₃	H
γ _tocophérol	H	CH ₃
δ _tocophérol	H	H

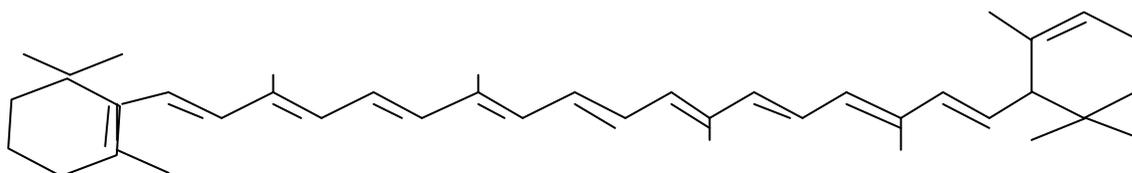
Figure 04 : Structures des tocophérols

➤ **Vitamine A et caroténoïdes**: les caroténoïdes sont des hydrocarbures poly-isopréniques hautement insaturées, liposolubles. plus de 75 caroténoïdes sont présentes dans les matières grasses animales et végétales dont les plus courants sont les carotènes alpha, bêta et gamma, le lycopène, la lutéine et les xanthophylles. dans beaucoup de pays en développement surtout en Afrique de l'Ouest, l'huile de palme brute est une source importante de bêta-carotène, fournissant une grande partie de vitamine A dont la population a besoin [21].



Trans Rétinol

α - carotène



β - carotène

Figure 05 : structure de quelques caroténoïdes

B- Les antioxydants

Il existe des substances autres que la vitamine E qui agissent comme antioxydant, mais le tocophérol est le principal antioxydant présent dans l'organisme. Parmi ces substances, nous avons :

Le tocotrienol : c'est un analogue structure du tocophérol qui a certaines propriétés physiologiques qu'on n'observe pas chez le tocophérol, par exemple son activité hypocholestérolémiante.

Les phytostérols : ce sont des stérols de produits végétaux; ils ne sont pas bien absorbés par l'homme et peuvent inhiber l'absorption du cholestérol et des acides biliaires entraînant des effets appréciables sur le taux de cholestérol des LDL.

Les esters de l'acide férulique, d'alcool triterpénique et de stérols végétaux (méthylstérol) exercent des effets hypocholestérolémiant par inhibition de l'absorption du cholestérol et renforcement de l'excrétion du stérol et des sels biliaires. C'est le cas de l'oryzanol, ester de l'acide férulique qui constitue jusqu'à 20 % de la fraction non saponifiable de l'huile de son de

riz. En outre, l'acide férulique est un antioxydant puissant qui stabilise les huiles végétales

C- Les substances antinutritives ou toxiques

Elles se subdivisent en substances endogènes et substances exogènes . [20]

a) Les substances endogènes

-Acide cyclopropanique: les acides gras dérivés du cyclopropène sont caractéristiques des végétaux appartenant à l'ordre des Malvacées. L'huile de coton et l'huile Kapok crues contiennent respectivement 1-2 % et 24 % d'acides cyclopropanoïdes totaux, à savoir dans ce cas particulier, l'acide malvique et l'acide sterculique. La neutralisation par la soude ne réduit pas la teneur en ces substances, mais la désodorisation, comme l'hydrogénation partielle la diminue considérablement [21]. Après raffinage, la teneur résiduelle en acides cyclopropanoïques est suffisamment basse et n'entraîne pas d'effets adverses pour l'homme.

Acide érucique : Retrouvé dans les huiles de Brassicacées comme le colza, il provoque le retard de la croissance chez certains animaux de laboratoire et divers organes en subissent les effets adverses sur le plan morphologique, biochimique et fonctionnel.

-Les produits d'oxydation: il a été prouvé que les matières grasses oxydées sont toxiques. Cependant, une huile de soja dont l'indice de peroxyde atteint 100 n'a provoqué de symptômes toxiques manifestés chez le rat à qui elle a été administrée à raison de 20 % de la valeur énergétique du régime. Ainsi, la formation de peroxyde est un risque potentiel à éviter bien que des indices de peroxydes aussi élevés ne se rencontrent pas au cours du traitement normal.

-Le Gossypol : substance abondante dans les graines de coton, il inhibe d'une part la protéolyse dans le tube digestif, et d'autre part, exerce un effet toxique direct. Cet effet est plus accentué chez les mono gastriques tel que l'homme par rapport aux ruminants qui possèdent dans leur tube digestif des protéines capables de complexer le Gossypol pour donner un composé stable. Le Gossypol peut être éliminé par autoclave ou par cuisson [21].

b) Les substances exogènes.

Ce sont essentiellement les résidus de pesticides et les mycotoxines.

Les résidus de pesticides: les composés organochlorés sont aujourd'hui universellement répandus et les résidus de pesticides de ce type, de même que les diphényl polychlorés se trouvent souvent dans les huiles végétales non raffinées dans les proportions de 3 à 10 fois supérieures à leur seuil de détection. Les techniques de raffinage actuel réduisent la teneur en ces composés à des proportions insignifiantes dans les huiles végétales raffinées [22].

On trouve également, dans l'huile de palme, l'anthracène et le phénanthrène qui sont des hydrocarbures aromatiques possédant des propriétés cancérogènes.

Les mycotoxines: ce sont des contaminants fréquents dans les produits alimentaires et sont responsables de nombreuses intoxications chez l'homme ou l'animal. Parmi elles, les plus fréquentes sont les aflatoxines qui se rencontrent essentiellement dans les produits végétaux comme l'arachide, le copra, le lin et le soja.

2.7. Notion de qualité

2.7. 1. Définition

La qualité d'un aliment est l'absence de défaut et de falsification pour ce dernier. elle repose sur des propriétés attendues telles que des qualités organoleptiques ou nutritionnelles [23]

la qualité d'un aliment ou d'un produit alimentaire est une notion subjective, elle varie en fonction du consommateur, principal instrument d'évaluation. cependant des critères objectifs d'évaluation de la qualité ont été mis au point. dans la plupart des cas, il s'agit de comparer la qualité d'un produit à celle d'un autre pris comme référence.

2.7. 2. Critères de qualité

A. Critères organoleptique

Les critères organoleptiques varient d'une huile à l'autre. en effet chaque huile présente des caractères qui lui sont propres. la qualité d'une huile de friture peut être appréciée relativement sur la base de sa viscosité, sa couleur et son odeur. l'huile de palme par exemple est de teinte rouge contrairement aux autres qui ont des teintes allant du jaune, jaune/clair (huile de palmiste) au jaune très foncé. cette différence de coloration peut s'expliquer par la différence de composition de ces huiles. la forte coloration rouge de l'huile de palme est due à sa teneur élevée en caroténoïde [20].

Sur le plan de la constance, par définition, une huile est sous forme liquide à température ambiante. dans le cas de l'huile de palmiste, elle peut se trouver à l'état solide, c'est pourquoi certain auteurs parle de graisse de palmiste.

l'odeur de l'huile est caractéristique du type d'oléagineux utilisé pour la fabrication. il est parfois noté une certaine ambiguïté pour la reconnaissance d'une huile. ce qui s'explique d'une part par l'addition de deux huiles différentes ; d'autre part par une utilisation d'oléagineux altérés lors de la fabrication de l'huile.

Tableau 06 : aspects de quelques huiles végétales [21].

Aspects/désignation	Huile d'arachide	Huile de palme	Huile de palmiste	Huile de sésame
Consistance	Liquide	Liquide visqueux	solide	Liquide
Couleur	Jaune foncé	rouge	Jaune clair	Jaune foncé
Odeur	Franche de la graine	Franche de la pulpe	Franche de l'amande	Franche De la graine

La couleur, l'odeur et la saveur de chaque produit doivent être caractéristiques du produit désigné. Celui-ci doit être exempt de saveur et d'odeur étrangère et de toute rancidité. [24].

Les critères de qualité pour les huiles et graisses comestibles proviennent du codex standard 19-1981 « General standard for edible fats and oils not covered by individual standard » tels indiqué dans le tableau ci-dessous.

Tableau 07 : critères de qualité des graisses et huiles alimentaires [25].

Critères	Quantités acceptables
Matières volatiles à 105°C	0,2% m/m
Impuretés insolubles	0,05% m/m
Teneur en savon	0,005% m/m
Fer(Fer)	
-huiles raffinées	1,5mg/kg
-huiles vierges	5,0mg/kg
Cuivre(Cu)	
-huiles raffinées	0,1mg/kg
-huiles vierges	0,4mg/kg
Indice d'acide	
-huiles raffinées	0,6mg KOH/g d'huile
-huiles obtenues par pression et huiles vierges	4,0mg KOH/g d'huile
-huiles de palme vierge	10,0mg KOH/g d'huile
Indice de peroxyde	
-huiles raffinées	5Milliéquivalent d'oxygène
-huiles vierges et huiles pressées à froid	actif/kg d'huile.

m/m : masse par masse

2. 8. Notion d'oxydation des lipides

Les principaux facteurs déterminants la durée de vie des lipides sont les réactions d'oxydation. elles peuvent être classées selon leur mécanisme, en auto-oxydation, photo-oxydation et oxydation enzymatique. les substrats des réactions d'oxydation sont principalement les acides gras insaturés. ils s'oxydent en général plus vite lorsqu'ils sont libres et plus insaturés. les acides gras saturés ne s'oxydent qu'à une température supérieure à 60° C, tandis que les acides gras polyinsaturés s'oxydent même lors de l'entreposage des aliments à l'état congelé.

2. 8.1. Auto-oxydation ou rancissement

A. Définition

L'auto-oxydation (rancissement) est une réaction radicalaire, auto-catalytique qui consiste en la fixation de l'oxygène activé sur la double liaison d'un acide gras insaturé, conduisant à la rupture des chaînes carbonées avec le développement des produits pour la plus part volatils d'odeur désagréable, à structure carbonylées. cette réaction qui altère les corps gras, entraîne une modification de leur odeur et de leur saveur [26].

L'auto-oxydation de la matière grasse évolue en trois périodes [27]

Une période d'induction : où il y a formation d'hydroperoxydes stables, le goût de la matière grasse n'est pas altéré .

Une période d'oxydation active : où la formation des peroxydes est accélérée ;

Une période d'accélération secondaire : l'absorption de l'oxygène est rapide sans qu'il y ait augmentation de l'indice de peroxyde, le goût est fortement altéré. ces trois périodes sont influencés par les facteurs (lumière, température, traces de métaux) et anti- oxygènes (antioxydants).

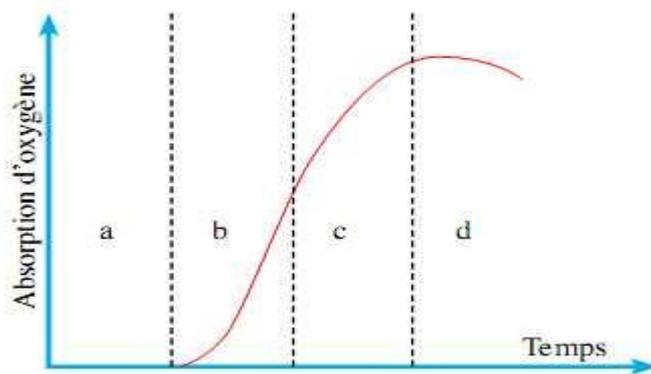


Figure 06 : Allure générale de l'oxydation des acides gras insaturés

- a- Période d'induction
- b- Formation d'hydroperoxydes induisant la réaction en chaîne à radicaux libres
- c- Formation prédominante d'hydroperoxydes
- d- Prédominance de la scission des hydroperoxydes avec formation de radicaux libres.

C. les indicateurs du rancissement (ou d'oxydation)

On utilise comme indicateur d'oxydation différents indices, dont chacun a une signification dans sa propre limite, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas tenir compte de l'ensemble du phénomène de rancissement qui comporte beaucoup trop de réactions complexes, mais qui tout de même donnent une idée sur l'état d'oxydation des acides gras.

On distingue ainsi :

➤ L'indice d'acide

L'indice d'acide est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras [17]

Cet indice permet de mesurer la quantité d'acide gras libre résultant des réactions d'hydrolyse et d'oxydation des triglycérides [21].

Les huiles destinées à la consommation doivent contenir moins de 1% d'acides libres [28].

➤ L'indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100 grammes de matières grasses. il exprime le degré d'insaturation d'un corps gras et par

suite sa prédisposition à l'oxydation [28]

un corps gras est plus sensible à l'oxygène lorsqu'il est constitué d'un nombre élevé de doubles liaisons.

➤ **L'indice de peroxyde**

L'indice de peroxyde est le nombre de microgrammes d'oxygène actif pour un gramme de matière grasse [17]

Il permet d'apprécier le degré d'oxydation d'une huile. cet indice permet de suivre l'état de conservation d'une huile ou état d'avancement de l'oxydation [29].

lorsqu'une huile n'est pas soumise à de bonnes conditions de conservation ou à un bon traitement, sa qualité peut se détériorer de diverses manières, mais le plus souvent par hydrolyse ou par oxydation. elle devient ainsi impropre à la consommation [21].

Tableau 08 : caractéristiques chimiques des huiles végétales [17].

Caractéristique de l'huile	I.A	%AGL	I.S	I.I	I.P
Palme brute	5,8	2,6	219	50	3,63
Palmiste brute	5,9	2,11	241	22	5,41
Soja	0,145	0,070	191	131	4,42
Coton	0,100	0,05	201	103	3,79

D. Facteurs influençant l'oxydation des lipides alimentaires

L'oxydation des lipides alimentaires est influencées par des facteurs tels l'oxygène, la température, les métaux (cuivre, fer...), les antioxydants.

➤ **L'oxygène**

Au contact de l'oxygène, présent dans l'atmosphère, les huiles et graisses alimentaires subissent des modifications chimiques qui en détériorent la qualité. Il ya un avantage à limiter la quantité d'air en contact avec le produit [15].

➤ **La température**

Une friture est une cuisson par immersion dans un bain d'huile alimentaire porté à température de 150°C. l'huile utilisée doit être surveillée car des triglycérides se dégradent au long des cycles d'utilisation. les températures élevées altèrent l'huile de friture. Pour

éviter cette altération, il convient de limiter la température de cuisson à 150-160°C. l'huile s'oxyde vite à de très hautes températures. si une huile a une forte teneur en acides gras insaturés, il est fortement déconseillé de la surchauffer, c'est-à-dire le faire chauffé à plus de 180°C ; car elle deviendrait toxique, puisque les acides gras libérés peuvent se polymériser. d'une manière générale, pour des simples cuissons qui ne nécessitent pas de très fortes températures, toutes les huiles peuvent être utilisées, mais en étant conscient que la vitamine A qu'elles peuvent contenir sera détruite à partir de 100°C. l'huile qui a le point de fumée (température à partir de laquelle l'huile commence à fumer) le plus élevé reste l'huile de palme, son point de fumée est de 240°C. une huile adéquate pour la friture doit posséder un point de fumée supérieur à 218°C. La température accélère l'oxydation de l'huile. Il est conseillé de renouveler en totalité le bain d'huile toutes les cinq (5) à huit utilisations, selon que l'on conserve le bain longtemps, car même quand on ne l'utilise pas, l'huile usée s'oxyde lentement à température ambiante [30].

Il faut après chaque friture débarrasser le bain d'huile des déchets de cuisson, car après de multiples cuissons à haute température, ces déchets augmentent la toxicité des huiles de friture.

L'oxydation est plus rapide à mesure que la température augmente : chaque opération devrait donc être effectuée à une température la plus basse possible. pour chaque huile, il existe une température critique au-dessus de laquelle il ne faut pas chauffer l'huile. quand l'huile atteint cette température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. Elle présente un grand risque pour la santé. c'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisine.

Tableau 09 : Températures critiques de quelques huiles [15].

ORIGINE DE L'HUILE	TEMPERATURES CRITIQUES (°C)
arachide	220
Avocat	250
Carthame	220
Olive	210
Tournesol	160 à 200
Pépin de raisin	150
Sésame	150
Soja	150
Germe de maïs	140
Noix	140
Pépin de courge	140
palme	240 à 260

➤ **Cuivre**

Le taux d'oxydation est considérablement augmenté par l'effet catalytique du cuivre ou des alliages de cuivre, même s'il n'est présent qu'à l'état de trace (ppm) [15].

➤ **Fer**

Les métaux tels que le fer ont un effet catalytique mais moins prononcé que ceux du cuivre.

➤ **Antioxydants**

Un antioxydant est une molécule qui diminue ou empêche l'oxydation d'autres molécules [32]. l'oxydation fait partie des réactions d'oxydoréduction au cours de laquelle il y a transfert des électrons d'une substance vers un agent oxydant. cette réaction peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions destructrices. les antioxydants sont capables de stopper ces réactions en s'oxydant avec des radicaux libres et en annihilant ainsi leur action : ils cèdent leurs électrons aux radicaux libres. c'est ainsi que les antioxydants présents dans le thé vert (*camelia senensis*) agissent comme des agents réducteurs en cédant les électrons et les ions hydrogène [32]

D'un point de vue chimique, un antioxydant n'est qu'un composé réducteur : il réagit avec un oxydant pour neutraliser [33]

C'est donc une substance facilement oxydable. les antioxydants réduisent les radicaux libres qui sont très dangereux pour l'organisme. Ce sont des « pare-balles » pour

l'organisme [34]

2.8.2. Impact de l'oxydation des lipides

L'impact de l'oxydation des lipides est triple :

-Impact nutritionnel et organoleptique : dégradation des vitamines liposolubles et des acides gras essentiels, développement des saveurs anormales, changement de couleur.

-Impact sanitaire : les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes, le malondialdéhyde réagit par exemple avec l'ADN, l'on a aussi des effets cancérigènes, mutagènes et athérogènes : cas des monomères cycliques et oxysterols [27]

les peroxydes peuvent être détoxifiés dans le tube digestif en alcool lipidique moins toxiques par des enzymes dépendant du glutathion [35].

Une oxydation chronique d'huile et graisses oxydées entraînerait bien des effets néfastes. Les aldéhydes à faible masse moléculaire, comme les hydroperoxyalcénals ou hydroalcénals, sont absorbés plus facilement et sont associés à différents effets pathogènes, comme des dégâts au foie, au thymus et au rein . [36] de manière générale, l'ingestion d'acides gras oxydés et de cholestérol est associée à l'athérosclérose, au cancer et au dérèglement des fonctions métaboliques du foie [37].l'athérosclérose, au cancer et au dérèglement des fonctions métaboliques du foie [37].il est suggéré que les hydroperoxydes lipidiques favorisent l'apparition de tumeurs, par le fait qu'il stimulent la prolifération de cellules dans le colon. des propriétés cancérigènes sont également attribuées aux produits d'oxydation du cholestérol.le malondaldehyde, qui est formé préférentiellement à partir d'acides gras à trois(ou plus) doubles liaisons et qui est généralement utilisé comme indicateur d'oxydation des graisses ou huiles, serait un cancérigène génotoxique. des graisses oxydées peuvent provoquer des affections cardiovasculaires [36].

-Impact économique : perte de valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit.

2.9. Importance des huiles dans l'alimentation

2.9.1 Huile de cuisson

L'huile est principalement utilisée en friture où elle concentre la chaleur et confère aux aliments leur saveur et texture. une huile de friture doit rester stable dans des conditions extrêmes (températures élevées, humidité) qu'imposent des grandes fritures. en générale, pendant la friture l'huile doit être maintenue à une température maximale de 180°C . [20]

2.9.2. Graisses culinaires

Les graisses culinaires sont des lipides semi-solides utilisés en boulangerie. elles rendent plus tendre les produits, elles renforcent l'aération des produits et confèrent au produit final une saveur souhaitable. Elles enrobent les protéines du gluten, ce qui empêche le produit d'être dur) [20]

2.9.3. Huile pour salade

Les huiles pour salade sont principalement utilisées dans les assaisonnements prêts à l'emploi. l'assaisonnement enrobe les ingrédients de la sauce, étalant sa saveur, ce qui améliore les propriétés organoleptiques.

***Chapitre 3: Stabilité oxydative
des huiles alimentaire***

3.1. Notion d'oxydation des lipides

Les principaux facteurs déterminants la durée de vie des lipides sont les réactions d'oxydation. elles peuvent être classées selon leur mécanisme, en auto-oxydation, photo-oxydation et oxydation enzymatique. les substrats des réactions d'oxydation sont principalement : les acides gras insaturés. Ils s'oxydent en général plus vite lorsqu'ils sont libres et plus insaturés. les acides gras saturés ne s'oxydent qu'à une température supérieure à 60° C, tandis que les acides gras poly-insaturés s'oxydent même lors de l'entreposage des aliments à l'état congelé.

3.2. Auto-oxydation ou rancissement

3.2.1. Définition

L'auto-oxydation (rancissement) est une réaction radicalaire, auto-catalytique qui consiste en la fixation de l'oxygène activé sur la double liaison d'un acide gras insaturé, conduisant à la rupture des chaînes carbonées avec le développement des produits pour la plus part volatils d'odeur désagréable, à structure carbonylées. cette réaction qui altère les corps gras, entraîne une modification de leur odeur et de leur saveur. [26]

3.2.2. Mécanismes réactionnels du rancissement

Le rancissement des acides gras insaturés procède par un ensemble de réaction en chaîne auxquelles participent surtout des radicaux libres. On distingue les stades d'initiation, de propagation et de terminaison. [27]

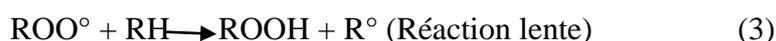
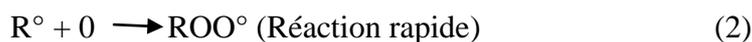
➤ **Initiation:**

Durant cette première phase de l'oxydation, le fer, et surtout le cuivre, quand ils sont présents dans l'huile, sont très actifs. en effet, ils provoquent la formation des radicaux hydroperoxydes, mais aussi augmentent la dégradation de composés issus de l'oxydation.



➤ **Propagation :**

Lors de cette phase, la concentration des hydroperoxydes augmente sensiblement et la consommation d'O₂ est proportionnelle. le radical alkyle, très réactif, fixe une molécule d'oxygène, pour former un radical hydroperoxyde instable, centré sur l'oxygène (2). celui-ci arrache à son tour un hydrogène labile d'un deuxième acide gras, formant un hydroperoxyde non radicalaire plus stable (3). mais générant une nouvelle espèce radicalaire sur le deuxième acide gras.



la phase de propagation peut elle-même être décomposée en deux étapes séquentielles

1- La première étape correspond à l'apparition des peroxydes, composés primaires d'oxydation, à partir des radicaux libres instables : la quantité de peroxydes formés peut être évaluée analytiquement grâce à la détermination de l'indice de peroxyde.

2- La deuxième étape se traduit par l'évolution des hydroperoxydes en composés secondaires d'oxydation, par deux voies principales :

- **La scission** : conduisant par coupure à la libération de composés volatiles (chaînes carbonées courtes et moyennes), notamment aldéhydiques, responsables des saveurs de rance, caractérisés par un seuil de détection très faible.

- **Le remaniement** : conduisant suite à différents types de pontage intra- ou inter-acides gras ou suite à l'apparition de fonctions oxydées. A ce stade dit de rancissement, le goût rance est bien entendu perceptible.

➤ **Terminaison :**

C'est une réaction rapide à des températures de l'ordre de 20°C (20-30 kJ/mole) , les espèces radicalaires réagissent entre elles pour donner des espèces non radicalaires. Mettant ainsi fin aux cycles réactionnels.



3.3. Produits résultants de la réaction de rancissement

Les produits résultants de la réaction d'oxydation des lipides sont des monohydroxydes ou hydroxydes lipidiques (ROOH). ces composés instables continuent à subir des réactions en majeure partie des réactions radicalaires avec des radicaux libres peroxydes (ROO°) et alkoxydes (RO°).les composés qui en résultent peuvent être subdivisés en trois catégories . [35]

Les produits de clivage : tels que les n-alcanals, 2-alcanals, 2,4-alcadiénals, alcatriénals, hydroxyaldéhyde, 4-hydroxyalcénals, le malondialdéhyde, les alcools, cétones, furanes, lactones, alcanes et alcène, les acides gras polyhydrogénés.

Les produits formés par réarrangement (ROOH) : tels que des hydroperoxy-épidioxydes, des dihydroxydes, des endopéroxydes, des bicycliques, et des composés monohydroxy, dihydroxy, trihydroxy, époxy-hydroxy.

Les produits d'oxydation : à masse moléculaire élevée résultant de la réaction de dimérisation et de polymérisation par le biais de groupements éthers, peroxydes et de liaisons carbone-carbone entre les molécules lipidiques peroxydées.

3.4. Les indicateurs du rancissement (ou d'oxydation)

On utilise comme indicateur d'oxydation différents indices, dont chacun a une signification dans sa propre limite, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas tenir compte de l'ensemble du phénomène de rancissement qui comporte beaucoup trop de réactions complexes, mais qui tout de même donnent une idée sur l'état d'oxydation des acides gras. On distingue ainsi :

a) L'indice d'acide

L'indice d'acide est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras [17]. Cet indice permet de mesurer la quantité d'acide gras libres résultant des réactions d'hydrolyse et d'oxydation des triglycérides [21]. Les huiles destinées à la consommation doivent contenir moins de 1% d'acides libres. [28]

b) L'indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100 grammes de matières grasses. Il exprime le degré d'insaturation d'un corps gras et par suite sa prédisposition à l'oxydation. [29] un corps gras est plus sensible à l'oxygène lorsqu'il est constitué d'un nombre élevé de doubles liaisons.

c) L'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est le nombre de microgrammes d'oxygène actif pour un gramme de matière grasse [17]. Il permet d'apprécier le degré d'oxydation d'une huile. Cet indice permet de suivre l'état de conservation d'une huile ou l'état d'avancement de l'oxydation (DJOM, 1993). Lorsqu'une huile n'est pas soumise à de bonnes conditions de conservation ou à un bon traitement, sa qualité peut se détériorer de diverses manières,

mais le plus souvent par hydrolyse ou par oxydation. elle devient ainsi impropre à la consommation . [21]

3.5. Facteurs influençant l'oxydation des lipides alimentaires

L'oxydation des lipides alimentaires est influencées par des facteurs tels l'oxygène, la température, les métaux (cuivre, fer...), les antioxydants.

a) L'oxygène

Au contact de l'oxygène, présent dans l'atmosphère, les huiles et graisses alimentaires subissent des modifications chimiques qui en détériorent la qualité . il ya un avantage à limiter la quantité d'air en contact avec le produit [15]

b) La température

Une friture est une cuisson par immersion dans un bain d'huile alimentaire porté à température de 150°C. l'huile utilisée doit être surveillée car des triglycérides se dégradent au long des cycles d'utilisation.

Les températures élevées altèrent l'huile de friture. pour éviter cette altération, il convient de limiter la température de cuisson à 150-160°C. l'huile s'oxyde vite à de très hautes températures. si une huile a une forte teneur en acides gras insaturés, il est fortement déconseillé de la surchauffer, c'est-à-dire le faire chauffé à plus de 180°C ; car elle deviendrait toxique, puisque les acides gras libérés peuvent se polymériser. d'une manière générale, pour des simples cuissons qui ne nécessite pas de très fortes températures, toutes les huiles peuvent être utilisées, mais en étant conscient que la vitamine A qu'elles peuvent contenir sera détruite à partir de 100°C. l'huile qui a le point de fumée (température à partir de laquelle l'huile commence à fumer) le plus élevé reste l'huile de palme, son point de fumé est de 240°C .une huile adéquat pour la friture doit posséder un point de fumée supérieur à 218°C. la température accélère l'oxydation de l'huile. il est conseiller de renouveler en totalité le bain d'huile toutes les cinq à huit utilisations, selon que l'on conserve le bain longtemps, car même quand on ne l'utilise pas, l'huile usée s'oxyde lentement à température ambiante [30].Il faut après chaque friture débarrasser le bain d'huile des déchets de cuisson, car après de multiples cuissons à haute température, ces déchets augmentent la toxicité des huiles de friture.

L'oxydation est plus rapide à mesure que la température augmente : chaque opération devrait donc être effectuée à une température la plus basse possible.

Pour chaque huile, il existe une température critique au-dessus de la laquelle il ne faut pas chauffer l'huile. quand l'huile atteint cette température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. elle présente un grand risque

pour la santé. c'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisine.

c) Cuivre

Le taux d'oxydation est considérablement augmenté par l'effet catalytique du cuivre ou des alliages de cuivre, même s'il n'est présent qu'à l'état de trace (ppm) . [15]

d) Fer

Les métaux tels que le fer ont un effet catalytique mais moins prononcé que ceux du cuivre.

e) Antioxydants

Un antioxydant est une molécule qui diminue ou empêche l'oxydation d'autres molécules [32]. l'oxydation fait partie des réactions d'oxydoréduction au cours de laquelle il y a transfert des électrons d'une substance vers un agent oxydant. cette réaction peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions destructrices. les antioxydants sont capables de stopper ces réactions en s'oxydant avec des radicaux libres et en annihilant ainsi leur action : ils cèdent leurs électrons aux radicaux libres. [32]

D'un point de vue chimique, un antioxydant n'est qu'un composé réducteur : il réagit avec un oxydant pour neutraliser [33]. C'est donc une substance facilement oxydable. les antioxydants réduisent les radicaux libres qui sont très dangereux pour l'organisme. Ce sont des « pare-balles » pour l'organisme . [34]

3.6. Origine des antioxydants

Les antioxydants sont présents dans les fruits, les légumes et d'autres parties des végétaux [38]. on les trouve en forte concentration dans la tomate, la pastèque, la goyave, la papaye, le chou vert, la betterave et le poivron [34]). cependant, il existe aussi des enzymes qui présentent une activité antioxydante telles que la catalase, la glutathion peroxydase et le superoxyde dismutase [39]

3.7. Classification et rôles des antioxydants

Deux grands groupes d'antioxydants sont considérés : les antioxydants primaires ou enzymatiques et les antioxydants secondaires ou non enzymatiques généralement d'origine alimentaire . [34]

A. Antioxydants enzymatiques

Le superoxyde dismutase (SOD) : c'est une enzyme cellulaire antioxydante. Son action est induite par l'accumulation de l'ion superoxyde [40]. Elle convertit l'anion superoxyde en eau oxygénée selon l'équation :



Le SOD est généralement liée aux métaux de transitions tels que le Fer(Fe), le Manganèse(Mn) et le Cuivre(Cu). [41]

La glutathion peroxydase (GPX) : c'est une enzyme formée de quatre sous-unités contenant chacune un atome de sélénium incorporé dans une molécule de séléncystéine. elle est présente dans les liquides extracellulaires, le cytosol et les mitochondries.



La GPX joue un rôle important dans la régulation de l'état d'oxydoréduction intracellulaire des cellules vasculaires. Elle catalyse la réduction par le glutathion des peroxydes (par exemple H₂O₂) en eau et des peroxydes lipidiques en alcool lipidiques . [42]

La catalase : elle est retrouvée dans les peroxyosomes ou dans le cytoplasme de certaines cellules (érythrocytes).la catalase empêche la formation de l'eau oxygénée selon l'équation :



B. antioxydants non enzymatiques

La vitamine C ou acide ascorbique : elle est présente dans les fruits (ananas, fraises, goyave), les légumes (brocolis, choux, épinards, poivrons) et les suppléments nutritionnels [35]. elle joue un rôle essentiel dans la synthèse et le métabolisme des protéines de structure comme le collagène et par conséquent dans la formation des os et des dents. l'acide ascorbique facilite l'absorption de Fer [32], inhibe l'action de l'anion superoxyde et l'oxydation des protéines. In vitro, il empêche la peroxydation lipidique [34]. elle recycle la vitamine E en lui transférant un électron .

La vitamine E : c'est une vitamine liposoluble dont le composé le plus actif est l' α - tocophérol. On la retrouve dans les légumes verts, les huiles végétales, le germe de blé et le foie [35]. La vitamine E joue un rôle important dans la formation des

globules rouges et des muscles. Elle prévient l'oxydation de la vitamine A et les graisses et bloque la chaîne de peroxydation lipidique en favorisant la formation du radical α -tocophérol. [43]

La vitamine A : la vitamine A dérive du carotène. Elle est synthétisée à partir d'un précurseur présent dans les carottes, les brocolis, les courgettes, les épinards, les choux verts, le lait, le beurre, le foie et l'huile de poisson [34]. La vitamine A favorise la vision, possède des capacités antioxydantes similaires à celles des tocopherols. Ses longues chaînes carbonées riches en doubles liaisons font d'elle un excellent piègeur de radicaux peroxy et d'oxygène singlet . [43]

Le glutathion : le glutathion est abondant dans le cytoplasme, le noyau et les mitochondries. Son action est possible grâce au sulfure qui cède facilement un électron qui réagit avec le radical hydroxyle (OH) :

$$\text{GSH} + \text{OH} \dots \dots \dots \text{GS} + \text{H}_2\text{O}$$

Les polyphénols : ce sont des produits secondaires du métabolisme des végétaux. Ils sont présents dans tous les organes de la plantes. Ils sont considérés comme des substances chimiques à effets antioxydants et anti- inflammatoires. Parmi les polyphénols, on distingue les flavonoïdes. Les flavonoïdes se retrouvent dans les fruits, le thé, le café et la bière. Parmi ces composés, se distingue la quercétine, la catéchine, la kaempférol, la myricétine et lutéoléine. Ils sont solubles dans l'eau ; ce qui favorise l'élimination du radical hydroxyle. Ils activent le glutathion et inhibent l'oxydation grâce à l'inhibition de l'oxydase. Ce sont des chélateurs de métaux, ils empêchent la formation du radical OH [44].



Le coenzyme Q10: il est liposoluble et se présente sous sa forme réduite CoQH₂. Il résiste à la peroxydation lipidique et préserve d'autres antioxydants. [45]

3.8. Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides :

3.8.1. Test de stabilité de Swift :

Il est surtout appliqué pour les graisses animales. dans sa version initiale, ce test consiste à oxyder par l'air, la matière grasse maintenue à 98°C. la mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde en fonction du temps. Cette façon de faire est assez complexe et peu reproductible. La modification faite à ce test consiste à décolorer un indicateur de pH (rouge de crésol) par les produits volatils acides formés lors de l'oxydation[13]. Le temps (heures) nécessaire à la décoloration de l'indicateur coloré, encore appelé «temps de Swift » mesure la résistance de la matière grasse à l'oxydation[14]

3.8.2. Test Schaal ou méthode a l'étuve :

Ce test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve portée à 60°C. la mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements faits toutes les 4. 8. ou 24h [13]. cette méthode présente l'avantage de se rapprocher des conditions réelles de stockage (cas des flacons transparents d'huiles conservés à la lumière du jour et à température ambiante).

3.8.3. Test au Rancimat :

Ce test est très utilisé pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses. La spécification de TIR (Temps d'Induction au test Rancimat. exprimé en heures) correspond au temps pendant lequel la matière grasse a résisté à un stress oxydatif. le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique à 98°, sous un bullage intensif d'air. Les acides organiques, produits de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée. le temps d'induction est déterminé par conductimétrie et correspond au TIR

Deuxième partie
Etude Expérimentale

Matériels et Méthodes

1.1 Echantillonnage

Les échantillons utilisés dans notre travail sont au nombre de Cinque échantillons d'huiles alimentaires commercialisé dans le marché algérien (Elio, Fleurial, Afia, La belle, Oléor),

Les caractéristiques de nos échantillons sont données dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Les caractéristiques des huiles alimentaires analysées :

Echantillon	composition	Date de fabrication
Elio	Soja+tournesol	13/01/2014
Fleurial	100% tournesol	22/02/2014
Afia	Soja	02/01/2014
La belle	100% soja	10/02/2014
Oléor	100% soja	13/01/2014

Nous avons tous d'abord déterminé l'acidité et l'indice de peroxyde qui caractérise nos échantillons, par l'utilisation des normes AFNOR (Association Française de Normalisation). Ces indices permettent de faire quelques estimations sur la qualité initiale de nos échantillons et leurs états d'altération. En suite nous avons procédé à l'étude de leur stabilité oxydative par le stockage à la lumière.

Pendants les analyses et afin de protéger nos échantillons contre toute sorte de détérioration, nos huiles sont conservées à une température ambiante et à l'abri de lumière.

1.2. Analyses chimiques :

1.2.1. L'acidité :

L'acidité est une expression conventionnelle de la teneur en pourcentage d'acide gras libre ; dans le cas de l'huile alimentaire, elle est exprimée en acide oléique.

Les réactifs nécessaires :

- Ether diéthylique
- Ethanol 96%
- solution éthanolique de KOH (0.1N)
- Phénolphtaléine (1%)

Mode opératoire :

Une quantité de masse bien précise d'huile (2 g) est solubilisée dans un 50 ml de solvant organique (25ml d'éthanol 96% et 25ml d'éther diéthylique). La solution organique est ensuite dosée par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0.1N jusqu' au virage de l'indicateur coloré utilisé. L'indice d'acide est calculé par la relation suivante :

$$\text{Acidité} = \frac{N \times V \times 282.5}{m \times 1000} \times 100$$

m : Masse de prise d'essai en gramme

N : Normalité de la solution de KOH en eq. g /l

V : Volume de titrage en ml

1.2.2. Indice de peroxyde :

L'indice de peroxyde d'un corps gras représente le nombre de microgramme d'oxygène actif présent dans 1 g de matière grasse, l'oxygène actif est l'oxygène existant sous forme de peroxyde, hydro peroxyde ou d'époxyde dans une matière grasse.

Le principe :

La prise d'essai est mise en solution dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme, traité ensuite par une solution d'iodure de potassium, on titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

Les réactifs nécessaires :

- chloroforme
- acide acétique
- solution saturé d'iodure de potassium récemment préparé.
- solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.01N)
- empois d'amidon (solution aqueuse de 1%)

Mode opératoire :

On pèse environ 2 g d'huile dans un erlenmayer de 250 ml au quel on ajoute 10ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique et on ajoute immédiatement 1ml d'une solution aqueuse saturé d'iodure de potassium. On agite pendant une minute et on met à l'obscurité pendant 5 minute ; on ajoute 75 ml d'eau distillé on ajoutant regrusemant et quelque gouttes d'empois d'amidon .le dosage se fait alors avec une solution de thiosulfate de sodium (0.01N), un essai de blanc sans le corps gras est fait parallèlement en premier essai.

$$\text{IP (meq /Kg)} = (\text{V}-\text{V}_0) \times \text{N} \times 1000 / \text{P}$$

V₀ : Volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai en blanc en ml

V : Volume de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai en ml

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium

P : La masse de la prise d'essai en gramme.

1.3. Analyse spectrophotométrique :

L'examen spectrométrique d'une huile dans l'ultraviolet fournit des informations complémentaires sur sa qualité. les hydroperoxydes résultant du premier stade d'oxydation de l'huile peuvent être détectés par leur absorption dans l'UV aux environs de 232 nm. Puis, ces peroxydes évoluent avec le temps et conduisent à la formation de produits divers tels des cétones insaturés et des dicétones qui absorbent dans l'ultraviolet vers 270 nm [12].

Les Réactifs nécessaires :

Hexane.

Les matériels nécessaires :

- spectrophotomètre UV-Visible ;
- cuvettes en quartz de 1 cm d'épaisseur ;
- fiolle jaugée de 10ml.

Mode opératoires :

On dissout 0.05g d'huile dans un 10 ml d'hexane, la lecture des absorbances est effectuéé dans un cuve en quartez par apport à celle du solvant, sur un spectrophotomètre UV-visible.

2.1. Analyses chimiques :

Les huiles exposées à la température et à la lumière subissent rapidement des réactions d'hydrolyse et d'oxydation. elles développent alors un goût et une odeur désagréables et sont qualifiées de rances. la stabilité à l'oxydation permet d'estimer au bout de combien de temps une huile deviendra rance. c'est l'objectif visé par notre travail.

2.1.1. L'acidité :

C'est un dosage qui nous permet de connaître le taux d'acides gras libres dans nos huiles exprimé en acide oléique. La détermination de l'acidité est réalisée en utilisant la norme (AFNOR). Nos résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 11: Résultats de l'analyse d'acidité (% d'acide oléique) pendant la durée de stockage dans la lumière.

Echantillon	Durée de Stockage dans la lumière (jours) / Norme : 0.3%								
	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Elio	0.32	0.35	0.56	0.61	0.28	0.28	0.25	0.21	0.17
Fleurial	0.42	0.43	0.57	0.61	0.42	0.42	0.34	0.21	0.17
Afia	0.32	0.34	0.42	0.56	0.28	0.28	0.21	0.17	0.07
La belle	0.28	0.42	0.46	0.50	0.31	0.28	0.21	0.17	0.1
Oléor	0.40	0.46	0.49	0.56	0.35	0.31	0.25	0.24	0.1

Avant stockage à la lumière (0 jours de stockage):

Les huiles alimentaires renferment naturellement très peu d'acides gras libres. la détermination de l'acidité va donc renseigner sur le degré éventuel d'altération des huiles par hydrolyse des triglycérides en acides gras libres. d'après nos résultats consigné dans le tableau, on constate que : les trois échantillons **Elio**, **Afia** et **La belle** ayant respectivement une acidité (0.32,0.32,et 0.28%) conforme aux normes (acidité $\leq 0.3\%$) tandis que les deux échantillons **Oléor** et **Fleurial** ayant une acidité dépasse la limite établie par le COI (2003) [46] ceci ne peut être expliqué que par la présence d'une quantité d'acides gras libres importante. cette acidité élevé (0.40%-0.42%) pourrait être due a :

- conditions de stockage , une acidité élevée indique que la température de stockage est peut être élevée (la situation empire au niveau des détaillants qui peuvent entreposer ces denrées sous le soleil pendant des journées voire des mois)
- Le raffinage consiste à éliminer les acides gras libres par l'étape de la neutralisation donc : l'acidité élevée de nos échantillons (**Oléor** et **Fleurial**) pourrait être due : aux non respect de cette étape de neutralisation.

Après stockage à la lumière:

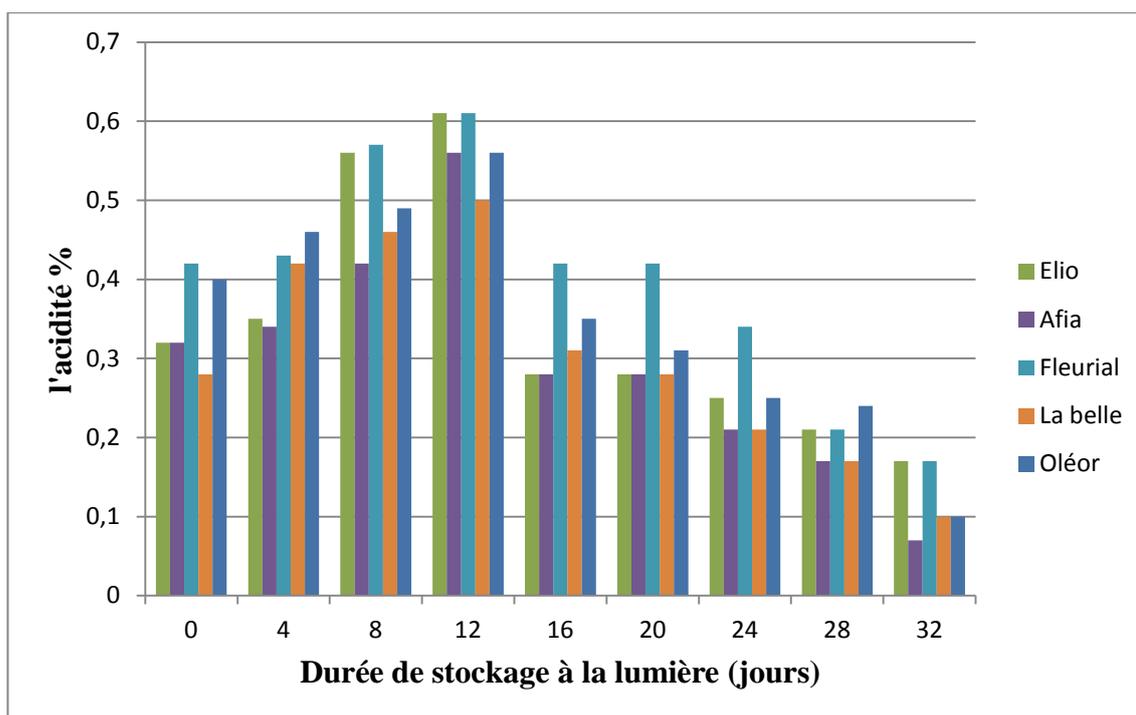


Figure 7: Evolution de l'acidité des échantillons d'huile alimentaire en fonction de la durée de stockage à la lumière

Nous remarquons d'après les résultats consignés dans la figure (7) que l'acidité de nos échantillons commence à augmenter progressivement jusqu'à atteindre les valeurs 0.61% pour les deux échantillons **Elio et Fleurial** et 0.56 % pour les deux échantillons **Afia et Oléor** et 0.50% pour l'échantillon **La belle** cette augmentation est due : au hydrolyse des triglycérides en acides gras libres sous l'influence de la lumière.

2.1.2. Indice de peroxyde

C'est un dosage qui nous permet de connaître le degré d'altérations de l'huile et d'estimer la présence des hydroperoxydes (produits primaires d'oxydation). Les valeurs de l'indice de peroxyde de différents échantillons d'huile ayant fait l'objet de notre étude sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 12: Résultats de l'analyse de l'indice de peroxyde pendant la durée de stockage dans la lumière (jours)

Echantillon	Durée de stockage dans la lumière (jours)/Norme : $IP \leq 10 \text{ meq } 'O_2/Kg$								
	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Elio	2.05	3.55	8.50	26.25	28.0	43.57	44.00	46.25	73.50
fleurial	3.25	13.25	13.66	48.0	49.50	59.00	68.75	74.75	79.60
Afia	10.00	16.75	17.30	31.15	33.00	45.00	46.75	64.00	86.00
La belle	3.80	8.15	17.30	24.50	29.50	44.0	49.50	51.00	72.50
Oléor	2.65	14.15	16.00	41.80	41.00	42.00	48.00	49.00	53.00

Avant stockage à la lumière (0 jours de stockage):

Tous les échantillons d'huile étudié ayant une indice de peroxyde conforme aux normes

($IP \leq 10 \text{ meq } d'O_2/Kg$), ce qui indique l'absence des hydro peroxydes (produits primaires d'oxydation).

Après stockage à la lumière:

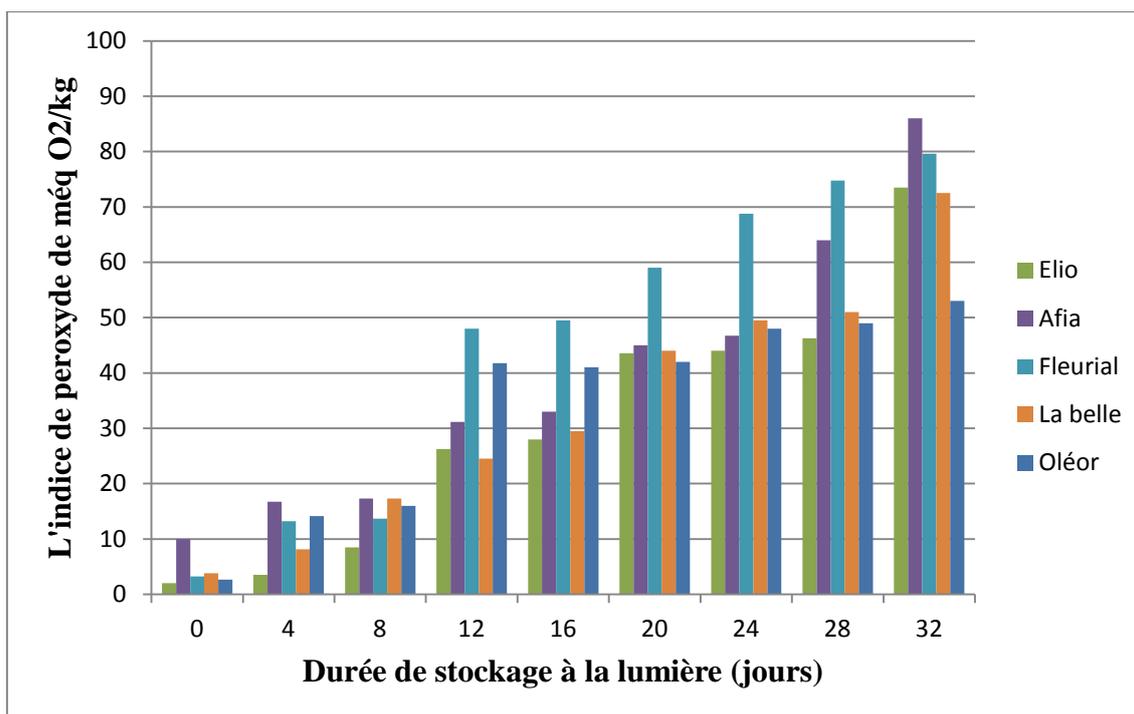


Figure 8: Evolution de l'indice de peroxyde des échantillons d'huile alimentaire en fonction de la durée de stockage à la lumière

La détermination de l'indice de peroxydes permet d'évaluer le niveau d'oxydation de nos échantillons d'huiles, plus celui-ci est élevé, plus nos huiles sont oxydées. et comme la montre la figure (08) l'augmentation de l'indice de peroxyde de tous les échantillons étudiés en fonction de la durée de stockage, cette augmentation indique l'apparition des hydroperoxydes (produits primaires d'oxydation) sous l'action directe de la lumière, cependant, cet indice n'est qu'un indicateur de début d'oxydation : celui-ci augmente pour atteindre un pic puis diminue avec l'état d'oxydation avancée. et comme l'indice de peroxyde de nos échantillons est toujours élevé même au fin du stockage, on peut dire que : on est toujours à la première étape d'oxydation même après un stockage de 32 jours à la lumière.

2.3. Analyse spectrophotométrique :

On utilise la spectrophotométrie UV-Visible pour déceler les composés oxydés dans une huile, les composés d'oxydation présentant d'absorption pour la radiation suivant :

- 232 nm pour les hydro peroxydes

Absorbance à 232 nm

Le tableau ci-dessous donne l'évolution des valeurs d'extinctions spécifiques à 232 nm pour tous les échantillons d'huile étudiée

Tableau 12: Valeurs d'extinctions spécifiques à 232 nm

Echantillon	Stockage dans la lumière (jours) / Norme ≤ 3								
	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Elio	2.89	3.62	3.81	3.874	3.894	4.126	4.154	4.186	4.686
Fleurial	2.352	2.962	3.032	3.204	3.364	3.384	3.396	3.964	4.032
Afia	3.314	4.90	5.228	5.236	5.34	5.976	5.986	6.432	6.832
La belle	3.044	3.478	3.562	3.646	3.580	3.938	3.972	4.308	4.686
Oléor	3.22	4.388	4.678	4.828	4.840	5.03	5.244	5.814	5.806

Avant stockage à la lumière (0 jours de stockage):

L'extinction spécifique des huiles dans l'ultraviolet constitue un paramètre important de leur qualité. en effet, à 232 nm, elle permet d'évaluer la présence de produits primaires d'oxydation des acides gras (hydroperoxydes).

On remarque d'après les résultats consignés dans le tableau ci-dessus que les trois échantillons d'huiles : **La belle, Oléor et Afia** ayant des valeurs d'extinctions spécifiques à 232 nm supérieures aux normes même avant le stockage à la lumière, indiquons donc : un début d'oxydation de nos échantillons (la présence des hydroperoxydes), tandis que les deux échantillons **Fleurial et Elio** présentant des valeurs d'extinctions (2.35-2.89) conformes aux normes.

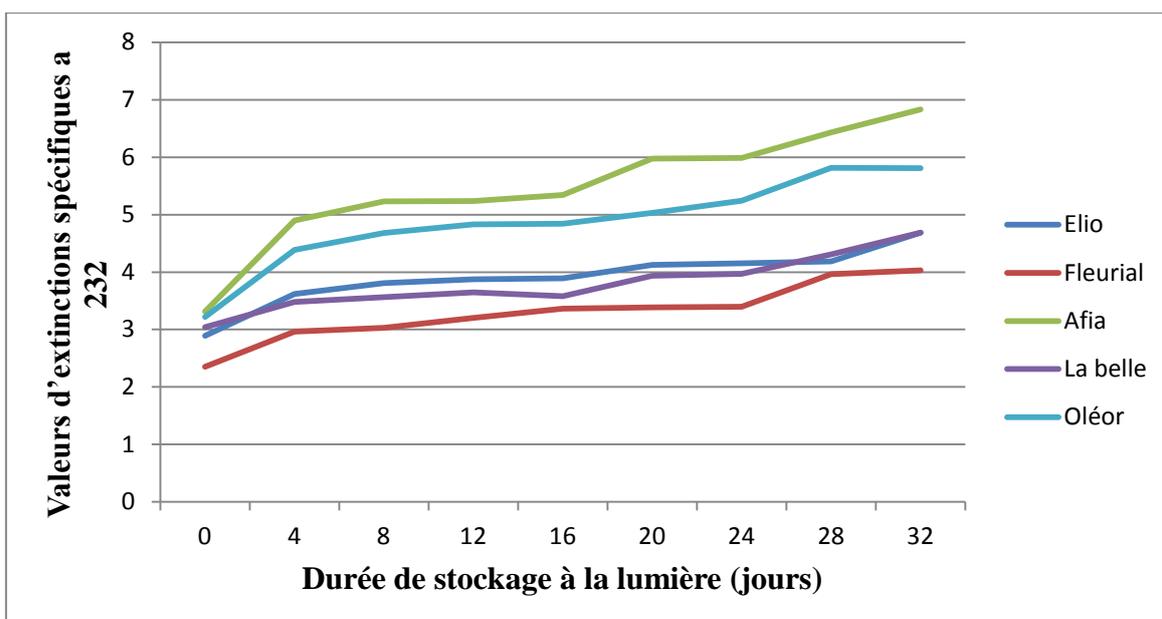


Figure 9: Evolution des valeurs d’extinctions spécifiques a 232 nm des échantillons d’huile alimentaire en fonction de la durée de stockage à la lumière.

Après stockage à la lumière:

L’absorbance dans l’ultraviolet est un moyen d’évaluation de l’état de conservation de l’huile. c’est également un indicateur sur l’oxydation par surexposition de l’huile à l’air et aussi à la lumière et comme nos échantillons sont exposé a la lumière, on peut dire que : tous les échantillons d’huile ont évolués d’une manière significative , elle passe de 2.89 et 3.044 a 4.686 pour les deux échantillon **Elio** et **La belle** ,elle atteint une valeur de 4.032 pour l’échantillon **Fleurial** , tandis que les deux échantillons **Afia** et **Oléor** atteins des valeurs 6.832 et 5.806 respectivement, ces résultats concordent aux résultats obtenue pour l’indice de peroxyde (la présence des hydroperoxydes que ce traduit par une forte absorbance à 232 nm).

*D*ans le souci d'évaluer la qualité des huiles consommées en Algérie ; que nous avons entrepris ce travail ; dont l'objectif principal était d'étudier la stabilité oxydative des huiles que nous consommons, Nous avons tenté de vérifier la sensibilité de nos échantillons d'huiles à la lumière en observant les variations de leurs indices d'acide et de peroxydes pendant une durée de stockage de 32 jours.

Pour ce faire, cinq échantillons d'huiles alimentaires commercialisés dans le marché algérien (Elio, Fleurial, Afia, La belle, Oléor), ont été analysés :

- Sur le plan de l'acidité tous les échantillons analysés, ayant une acidité qui y'a augmenté d'une manière significative sous l'influence de la lumière indiquant l'hydrolyse de triglycérides.
- les indices de peroxydes obtenus montrent d'une manière générale des variations dans le sens d'une augmentation avec la durée de stockage à la lumière indiquant donc un début d'oxydation de nos échantillons ; ou l'oxydation d'une huile dépend en grande partie de la nature des acides gras constitutifs. plus une huile est riche en acides gras insaturés, plus elle devient sensible à l'oxydation. cette réaction est favorisée par la lumière.

*D'*après nos résultats, on constate la sensibilité accrue de nos huiles à l'oxydation ; il faut rappeler que l'oxydation est un phénomène spontané, donc inévitable dans l'absolu, mais dont la cinétique de l'apparition peut être ralentie ou accélérée dans l'effet de différents paramètres :

-la température

-la présence de la lumière UV

Ces paramètres devraient être pris en considération afin d'assurer une meilleure conservation des huiles alimentaires et minimiser le risque des détériorations oxydatives, à ce titre, nous recommandons de :

-conserver les huiles dans un endroit frais et à l'abri de la lumière et de la chaleur

- éviter les variations de températures qui nuisent à son goût.

- due a la sensibilité des acides gras polyinsaturés a l'oxydation on recommande l'utilisation des huiles contenant de acide linoléique (2 doubles liaisons) ou oléique (1 double liaison) pour friture, tandis que les huiles contenant 2% d'acide linoléique (3 doubles liaisons) pour assaisonnement.

*Références
bibliographiques*

- [1]:**Cuvelier ME., Maillard MN., 2012.** Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *OCL*,**19(2) : 125-132**
- [2]:**Anonymea (2010).** http://www.nat-pro.be/-nat-pro/pdf/2010/10_30.pdf (TATY LAWER: nature progress Belgique).
- [3]:**Kessous C., 1987.** Biochimie structurale, *édition OPU*. p **9-42**
- [4]:**Raisonnier A.,** Lipides et lipoprotéines, Objectifs au cours de Biochimie PCEM2Biochimie Métabolique et Régulations 2003-2004.
- [5]:L'huile d'olive, son intérêt nutritionnel, ses utilisations en pharmacie et en cosmétique ; thèse de doctorat soutenue par Stéphanie HENRY le 26 septembre 2003 ; université Henri Poincaré - NANCY 1 ; faculté de pharmacie.
- [6]:**Lavoisier, Paris.** Lipides et corps gras alimentaires, édition technique et alimentaire.
- [7]: Généralités corps gras.V.01 / 2002 Fiche d'information.
- [8]:**Yaacoub. R.,** Impact nutritionnel et sanitaire de la torréfaction des fruits et graines oléagineux ; Intérêt de la fluorescence comme outil de contrôle des composés néoformés ; thèse de doctorat; N° 2009AGPT 0048: Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro paris tech).
- [9]: **Joaqin Velasco., Carmen Dobarganes., 2002.** Oxydative stability of virgin olive oil.*Eur.J.Lipidsc Technol.***104 661-676.**
- [10]:**St Angelo J A ., 1996.** Lipid oxidation in foods. *Critical reviews in food science and nutrition*, **36(3), 175-224.**
- [11]:**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*, **2004, Vol. 11N°6 Novembre-Décembre, 415-418.**
- [12]:**Yaacoub. R., 2009.** Impact nutritionnel et sanitaire de la torréfaction des fruits et graines oléagineux ; l'intérêt de la fluorescence comme outil de contrôle des composés néoformés ; thèse de doctorat; N° 2009 AGPT 0048; Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro paris tech).

- [13]:Wolff. J.P (1968). In: Manuel d'analyse des corps gras ; Azoulay éditeur,Paris.
- [14]:Rialland J P., 1972. « Proposition d'amélioration du test accéléré d'oxydation. Application aux suifs de boeuf » ; *Rev. Fse Corps Gras 1* : 37-42.
- [15]:CODEX ALIMENTAIRES ., 1992. Annexe V, avant-projet de norme pour les huiles les portant un nom scientifique.
- [16]:BAUD P., 1951.Traité de chimie industrielle : industries organiques. Tome III.4^{ème} Edition revue et complétée. Masson et Cie Editeurs. Paris P 6.
- [17]:NJUSSA M., 1999. Etude des propriétés physico-chimiques des huiles végétales camerounaises. Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du D.I.P.E.S.II, 50 P.
- [18]:Anonyme c .,2005. huile de canola : l'art de consommer peu de gras saturé. <http://www.ats> .(13 -04-2014)
- [19]:USDA., 2007. Service agricole étranger « EU 27 production mondiale des principales huiles végétales».
- [20]:FAO/OMS ., 1993. Les graisses et huiles dans la nutrition humaine : Rapport d'une commission mixte d'experts, Romme 19-26 Oct 1993.
- [21]:NDEYE A. K., 2001. Etude de la composition chimique et de la qualité d'huiles végétales artisanales consommées aux SENEGAL. Thèse pour l'obtention du grade de docteur en pharmacie.
- [22]:KARLESKIND A., WOLFF J. P., 1992. Manuel des corps gras. Techniques et documentation, paris, Lavoisier, pp 789-1579.
- [23]: FAO 2005. Déclaration de rome sur la sécurité alimentaire mondiale. Rapport sur le Sommet mondiale de l'alimentation du 27 mai 2005. Rome-Italie.
- [24]: CODEX STAN 17-1981. critères de qualité . Couleur, saveur et texture
Couleur- Page 2
- [25]: CODEX STANDARD., 1981. General standard for edible fats and oils not covered by individual standandard.

- [26] : **Anonyme., 2010.** http://www.mediaco.com/dictionnaire_definition/rancissement/1. (24-04-2014)
- [27] : **RAHMANI., M., 2007.** Les techniques de laboratoire N°2 janvier-fevrier 2007
- [28] : **MAMBAP S. R., 1989.** Etude chimique et valorisation des graines de soja. Mémoire de fin d'études. ENS
- [29] : **DJOM J. H., 1993.** Suivi de la palmisterie du processus de fabrication de l'huile
- [30] : **TATY ., 2010.** Nature progrès Belgique.
- [31]: **LIHAMI G., SUKRU B., AHMET A., MAHMASTAS, M.EMIN and BUUKOKUROGLU ., 2004.** In vitro antioxidant properties of morphine. *Journal. Pharmacology Research* 49 :59-66.
- [32]: **SABYSACHI B., JHARNA BHATTACHARYYA and ASOKE G.DUTTA., 2005.** oxidant induced injur of erythrocyte-role of green tea leaf and ascorbic acid *Journal. Molecular and cellular biochemistry* Vol. 276 P: 205-210.
- [33]: **VELIOGLU Y.S., MAZZA G., GAO L. and OOMAH BD., 1998.** Antioxidant activity and total phenolic in select fruits, vegetales, and grain products. *Journal agriculture food chemistry.* 46, 4113-4117
- [34]: **MACHE N. P., 2010.** Evaluation des activités Antioxydantes des Extraits Aqueux de Quelques Epices de l'OUEST – CAMEROUN. Mémoire présenté en vue de l'obtention
- [35]: **ESTERBAUER H., 1993.** Cytotoxicit and genotoxicity of lipid-oxydation products. *am.J.clin.nuta.57 (suppl), 779S-786S.*
- [36]: **Anonyme g ., 2005.** http://www.gov.fr/food_documentaire/daj/guide/gpem/graisses/graisses.pdf 08 /12/2005 (02-06-2014)

- [37]:DOROGANES H. D., MARQUEEZ-Ruiz.G.,2003. Oxidized fats in food.curr.opin.clin.nutr.metab.care6(2), p157-163.
- [38]:PRIOR R.L. and HUANG D., 2005.The chemistry behind antioxidant capacity assays.
- [39]:Venukumar M.R., Latha M.S., 2002. Antioxidant effect of *Coscinium fenestratum* in carbon tetrachloride treated rats. *Indian Journal of Physiology and Pharmacology* 46, 223-228.
- [40]:AGBOR.A.G., OBEN.J.E. and NGONGANG.J.Y ., 2003. Comparative analysis of the *in vitro* antioxydant activity of white and black peper. **journal. Nutrition Research** 26 p: 659-663.
- [41]: HARRIS E., 1992. Regulation of antioxidant enzyme.*J.fased*.p:2675-2683.
- [42]:WASSMANN K. and Nickenig G., 2004. Modulation of oxidant and anti-oxidant enzyme expression and function in vascular cells hypertension, **44(4): p381-386.**
- [43]: LEMARCHAND P., 2008. Biologie cellulaire.
- [44]:MUTHA R., PARAMASIVAN M., RATHINASAMY G., AND R.MACHADRAN MURUGESAN ., 2004. Free radical scavenging efficiency of a few naturally occurring flavonoidess : A comparative study. *Journal Agriculture Food chemistry* 52,7389-7384.
- [45]:WEBER C., Bysted A., Holmer G., 1997. Coenzyme Q10 in the diet daily intake and relative bioavailability. *Mol Aspects Med* 18(Suppl):S251 S254.
- [46] :Conseil oléicole international (COI) ; 2003 ; Normes internationales applicables aux huiles d'olives et aux huiles de grignon d'olives ; COI/ T 15/NC N°3.

