

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA - Béjaia

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Sciences Alimentaires
Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire



Réf :.....

Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Thème

**Enrichissement de l'huile de soja en
polyphénols et caroténoïdes extraits de
*Cucurbita Moschata***

Présenté par :

SASSI Keltoum & HAMOUICHE Sarra

Soutenu le : **23 Juin 2018**

Devant le jury composé de :

Mr Mokrani A.

MCB

Président

Mme Merzouk H.

MAA

Encadreur

Mme Bouali N.

MAA

Examineur

Année universitaire : 2017 / 2018

Remerciements

Tout d'abord nous remercions le Bon Dieu de nous avoir donné la santé, la volonté, et la patience pour réaliser ce travail.

Nous adressons en particulier nos remerciements à notre promotrice **Mme. Merzouk Hafida** qui nous a fait un grand honneur en dirigeant ce travail ainsi qu'en nous guidant tout au long de sa réalisation. Nous vous remercions de votre bienveillance et votre confiance. Veuillez trouver ici le témoignage de nos remerciements les plus sincères.

Un grand Merci à **Mr. Bahiren M**, Directeur de service Contrôle Qualité de complexe agroalimentaire Cevital SPA, pour nous avoir accepté au niveau de son laboratoire, également pour nous avoir fait partager sa culture scientifique.

Nous remercions sincèrement **Mr. Zaidi Lyes**, Responsable de Contrôle Qualité de laboratoire de raffinerie d'huile de complexe agroalimentaire Cevital SPA, pour nous avoir guidé, soutenu et motivé tout au long de ce travail. Nous le remercions aussi pour ses précieux conseils.

Nous remercions également **Mr. Hadjal Samir**, Directeur adjoint de service recherche et développement et **Mr. Alliane Khellaf**, Ingénieur de recherche et développement de complexe agroalimentaire Cevital SPA.

Aux membres de jury :

Nous exprimons notre reconnaissance à **Mr. Mokrani A**, pour avoir présidé le jury lors de la soutenance, ainsi qu'à **Mme. Bouali N**, qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Enfin, Nous exprimons notre reconnaissance envers toutes les personnes qui de près ou de loin nous ont soutenu et contribué ainsi à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère Mère qui ma tout donné. Qui a toujours été la pour moi. J'espère qu'elle trouvera dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mon cher Papa qui a veillé toujours sur moi avec tous ces conseils et ces encouragements Merci papa.

A mes chers frères : Massinissa, Djilali et Sofiane

A la mémoire de ma grand-mère maternelle que dieu l'accueil de son vaste paradis

A ma binôme Sarah et sa famille

A mon chère amie Nassima

A tous mes camarades de la promotion « Qualité des produits et sécurité alimentaire »

Sarah

Dédicace

Je Dédie ce travail à :

Mes chers parents pour leur amour, soutien et encouragements durant toutes mes années d'études, que Dieu les protège.

La mémoire de ma grande mère maternelle Djedjiga, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Mes soeurs et mon frère Rayane.

Ma binôme Sarra et sa famille.

Mon chère amie Celia et sa famille.

Ma promotion « Master II Qualité des produits et sécurité alimentaire ».

Sarah

Liste des abréviations

°C : Degré celsius.

g : Gramme.

mg : Milligramme.

ml : Millilitre.

µl : Microlitre.

mm : Millimètre.

nm : Nanomètre.

N : Normal.

Mol : Mole.

ppm : Partie par million.

Max : Maximum.

Cat : Carotenoids.

Poly : Polyphénols.

TBHQ : Tertiary-butyl-hydro-quinone.

BHT : Butyl-Hydroxy-Tolène.

meq O₂/kg : Milliéquivalent d'oxygène par kilogramme.

DPPH : 2,2'-diphényl-1-picrylhydrazyle.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	Quelques fruits de la famille des cucurbitacées.	2
Figure 2	Description morphologique de l'espèce <i>Cucurbita Moschata</i> .	3
Figure 3	Le soja.	6
Figure 4	Consommation mondial des huiles végétales en 2016/2017.	9
Figure 5	Mécanisme réactionnel de l'auto-oxydation des lipides.	12
Figure 6	Principaux caroténoïdes.	14
Figure 7	Squelette de base des flavonoïdes.	16
Figure 8	Structure chimique de quelques acides phénoliques.	17
Figure 9	Stabilisation du radical phénolique par mésomérie.	18
Figure 10	Citrouille utilisée pour cette étude.	19
Figure 11	Principe du dosage de la capacité de piégeage des radicaux DPPH.	22
Figure 12	Réaction du MDA-TBA.	28
Figure 13	Pourcentages d'inhibition du radical DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées de l'extrait sec des polyphénols.	31
Figure 14	Evolution de l'indice de peroxyde de l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène synthétique.	34
Figure 15	Evolution de l'indice de peroxyde de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ.	35
Figure 16	Evolution de l'extinction spécifique (E_{232}) de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ.	36
Figure 17	Evolution de l'extinction spécifique (E_{232}) de l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène.	37
Figure 18	Evolution de l'extinction spécifique (E_{268}) de l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène.	38
Figure 19	Evolution de l'extinction spécifique (E_{268}) de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ.	38
Figure 20	Evolution de la formation des manolaldéhydes dans l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène.	39
Figure 21	Evolution de la formation des manolaldéhydes dans l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ.	40

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau (I)	Composition de fruit de citrouille	5
Tableau (II)	Composition nutritionnelle de la graine de soja	7
Tableau (III)	Composition en acide gras de l'huile de soja	7
Tableau (IV)	Compositions moyennes de l'huile brute de soja	8
Tableau (V)	Caractéristiques physico-chimique de l'huile de soja	8
Tableau (VI)	Différentes étapes de raffinage de l'huile de soja, les traitements appliqués et les produits éliminés ou réduits au cours de raffinage	10
Tableau (VII)	Mécanismes d'oxydation des lipides	11
Tableau (VIII)	Paramètres physico-chimiques de <i>Cucurbita Moschata</i>	29
Tableau (IX)	Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile de soja raffinée	32
Tableau (X)	Composition en acides gras (%) de l'huile de soja	33

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction.....1

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la citrouille

I.1. Généralités sur l'espèce <i>Cucurbita Moschata</i>	2
I.1.1. Description morphologique.....	3
I.1.2. Classification botanique.....	4
I.1.3. Propriétés nutritionnelles.....	4

Chapitre II : Généralités sur l'huile de soja

II.1. Origine.....	6
II.2. Composition.....	7
II.3. Propriétés.....	8
II.4. Production mondiale.....	9
II.5. Raffinage.....	9

Chapitre III : Oxydation des lipides et antioxydants

III.1. Oxydations des lipides.....	11
III.1.1. Auto-oxydation.....	11
III.1.2. Oxydation par l'oxygène singulet.....	13
III.1.3. Oxydation enzymatique.....	13
III.2. Antioxydants.....	13
III.2.1. Caroténoïdes.....	13
III.2.2. Polyphénols.....	15
III.2.2.1. Flavonoïdes.....	16

III.2.2.2 Acides phénoliques.....	16
III.2.2.3 Mécanisme d'action des antioxydants phénoliques.....	17

IV. Matériels et Méthodes

IV.1. Caractérisation de la citrouille.....	19
IV.1.1. Préparation du matériel végétal.....	19
IV.1.2. Détermination des cendres.....	19
IV.1.3. Détermination de la teneur en eau.....	20
IV.1.4. Détermination de l'extrait sec soluble.....	20
IV.1.5. Détermination du potentiel d'hydrogène.....	20
IV.1.6. Extraction des polyphénols.....	21
IV.1.7. Dosage des polyphénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu.....	21
IV.1.8. Extraction des caroténoïdes.....	21
IV.1.9. Dosage des caroténoïdes.....	22
IV.1.10. Evaluation de l'activité antioxydante par le test au DPPH.....	22
IV.2. Caractérisation de l'huile de soja.....	23
IV.2.1. Analyses physico-chimiques de l'huile de soja.....	23
IV.2.1.1. Mesure de la couleur.....	23
IV.2.1.2. Mesure de la densité relative à 20°C.....	23
IV.2.1.3. Mesure de la teneur en eau.....	24
IV.2.1.4. Mesure de l'acidité.....	24
IV.2.1.5. Dosage des acides gras par chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	25
IV.2.2. Enrichissement de l'huile de soja.....	25
IV.2.3. Test de stabilité oxydative d'huile de soja à l'étuve ou test de schaal.....	26
IV.2.3.1. Mesure de l'indice de peroxyde.....	26
IV.2.3.2. : Mesure de l'extinction spécifique en lumière ultraviolet.....	27
IV.2.3.3. Test à l'acide thiobarbiturique (TBA).....	27

V. Résultats et discussions

V.1. Paramètres physico-chimiques de la citrouille.....	29
V.1.1. Teneur en cendres.....	29
V.1.2. Teneur en eau.....	29
V.1.3. Degré Brix.....	30
V.1.4. Potentiel d'hydrogène.....	30
V.1.5. Dosage des polyphénols totaux.....	30
V.1.6. Dosage des caroténoïdes.....	31
V.1.7. Activité anti-radicalaire (DPPH).....	31
V.2. Paramètres physico-chimiques de l'huile de soja.....	32
V.2.1. Stabilité oxydative de l'huile de soja.....	34
V.2.1.1. Indice de peroxyde (IP).....	34
V.2.1.2. Extinction spécifique en UV.....	36
V.2.1.3. Test à l'acide thiobarbiturique (TBA).....	39
Conclusion.....	41

Références bibliographiques

Annexes

INTRODUCTION

Les huiles au cours du stockage subissent de nombreuses transformations sous l'action de la lumière, de l'oxygène et des températures élevées. Ces changements sont en général provoqués par diverses réactions chimiques dont l'oxydation qui affecte les acides gras insaturés présents dans les huiles particulièrement sensibles à l'oxydation (Parmentier et al., 2008).

L'huile de soja est une source riche en acides gras polyinsaturés, sa structure la rend très sensible à l'oxydation qui est l'une des plus importantes manifestations à l'origine du vieillissement des produits alimentaires. Les dégradations oxydatives affectent les qualités nutritionnelles et sensorielles des aliments et peuvent avoir des répercussions sur la santé du consommateur. Les agents oxydants sont des espèces réactives de l'oxygène, des enzymes tels que la lipoxygénase et les ions métalliques qui concourent tous à la formation des radicaux libres (Berset, 2006). Ces derniers sont hautement réactifs et forment des peroxydes et des hydroperoxydes qui à la fin de l'oxydation se divisent en plus petits composés organiques tels que les aldéhydes, les cétones et les alcools. Ces composés donnent l'odeur et la saveur de rance qui caractérisent l'huile de soja oxydée. Le rancissement oxydative est un problème majeur associée au raffinage, au stockage et à l'utilisation de l'huile de soja (Hammond et al., 2005).

Les antioxydants sont des substances qui sont capables de supprimer, retarder ou empêcher les processus d'oxydation. Les antioxydants de synthèse sont de moins en moins utilisés dans les denrées alimentaires en raison de problèmes toxicologiques et cancérogènes, les antioxydants naturels leur étant préférés. De nombreuses études portent sur la recherche de molécules naturelles ayant des propriétés antioxydantes. Ainsi les sources d'antioxydants naturels sont nombreuses et variées (Pszczola, 2001).

La citrouille est riche en nutriments et composés bioactifs tels que les composés phénoliques, les flavonoïdes et les vitamines (vitamine A, vitamine B2, vitamine C et vitamine E) qui agissent comme des antioxydants (Tamer et al., 2010).

Ce travail a pour objectif d'étudier l'impact des antioxydants phénoliques et des caroténoïdes extraits à partir de *Cucurbita Moschata* sur la stabilité oxydative de l'huile de soja au cours du stockage et la possibilité de substituer les antioxydants synthétiques en industries agroalimentaires.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur la citrouille

Les citrouilles, qui sont les fruits de différentes espèces du genre *Cucurbita*, sont cultivées dans le monde entier pour leur pulpe et leurs graines destinées à l'alimentation humaine, soit pour la consommation directe, soit pour la préparation d'autres aliments tels que sirops, gelées, confitures et purées. Selon les estimations de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la production mondiale de citrouilles dépassait 20 millions de tonnes en 2007, notamment en Chine, en Inde, en Russie, aux États-Unis et en Égypte (FAOstat, 2008).

La famille des cucurbitacées comprend plus de 900 espèces, les fruits de ces espèces sont une source précieuse de composants biologiquement actifs. L'origine de ces plantes est l'Amérique du sud mais elles peuvent aussi croître dans des zones à climat chaud. La citrouille appartient au genre *Cucurbita*, famille des cucurbitacées, ce genre comprend cinq espèces : *Cucurbita maxima*, *Cucurbita moschata*, *Cucurbita pepo*, *Cucurbita ficifolia* et *cucurbita transformis* (Petkova et Antova, 2015)



Figure 1 : Quelques fruits de la famille des cucurbitacées (anonyme 1)

Sur le plan économiques, il y a trois espèces de *Cucurbita* qui sont les plus importantes, à savoir, *C. pepo* L., *C. maxima* Duchesne, et *C. moschata* Duchesne. Elles ont des adaptations climatiques différentes et elles sont largement distribuées dans les régions agricoles du monde entier (Wu et al., 2007).

I.1. Généralités sur l'espèce *Cucurbita Moschata*

L'espèce *Cucurbita Moschata* ou courge musqué de Provence souvent appelée courge d'hiver ou citrouille a été très essentielle dans l'alimentation des communautés rurales et de certaines zones urbaines des pays latins, et d'autres parties du monde. *C moschata* est consommée comme légume et elle est cultivé pour ses jeunes pousses, ses fleurs comestibles et surtout pour ses fruits. Ce cultivar est extrêmement variable dans la morphologie de ces fruits

et ses graines, cela rend difficile la description et la classification taxonomique du légume (Jacobo-Valenzuela et al., 2011).

De nombreuses utilisations culinaires de cette culture, soit comme légume, soit comme ingrédient de préparation des aliments, comme les tartes, les ragouts et le pain ont été rapporté (Pinho et al., 2011 ; Doymaz, 2007).

Cucurbita moschata a été aussi utilisée dans la médecine traditionnelle pour ses activités antidiabétique, antihypertensive, anti-tumorale, immunomodulatrice, anti-bactérienne, anti-cholestérolémique et anti-inflammatoire (fu et al., 2006).

I.1.1. Description morphologique

Plante herbacée annuelle, très ramifiée, grimpant par des vrilles latérales à 3-4 ramifications ; tiges anguleuses à angles obtus, très coureuses. Feuilles alternes, simples, sans stipules ; pétiole de 9 à 24 cm de long, cannelé ; limbe à contour largement ovale, Fleurs solitaires, unisexuées, régulières, de 10 à 20 cm de diamètre, jaune citron à orange foncé, sépales libres (Grubben et Denton, 2004).

Fruit ; grosse baie globuleuse à ovoïde ou cylindrique, pesant jusqu'à 10 kg, avec une grande variété de couleurs, souvent couverte de taches vertes et de stries grises, avec de petites protubérances verruqueuses; chair jaune à orange, graines nombreuses; pédoncule du fruit élargi à l'apex. Graines obovoïdes, aplaties, de 1 à 2 cm × 0,5 à 1 cm, habituellement blancs ou fauves, parfois foncées, à surface lisse ou un peu rugueuse et à bord proéminent. (Grubben et Denton, 2004).

La figure 2 représente la description morphologique de l'espèce *Cucurbita Moschata* :



Figure 2 : Description morphologique de l'espèce *Cucurbita Moschata*, a) tige, b) feuilles, c) fleur, d) pédoncule, e) fruit, f) graines (anonyme 2)

I.1.2. Classification botanique

Cucurbita moschata est une espèce très polymorphe, peu de temps après que Duchesne l'ait nommée et décrite en 1786, les botanistes commençaient à débâtre sur sa classification, à l'époque *C.moschata* était classé sous *cucurbita pepo* L ou *cucurbita maxima* Duchesne. La complexité et l'exhaustivité des schémas de classification infra spécifiques pour *C.moschata* ont eu tendance à augmenter progressivement au cours des 150 dernières années ; les taxonomistes se sont appuyés initialement sur le germoplasme dérivé pour un rang géographique limité et l'ont classé en fonction de la taille et de la forme du fruit ; avec le temps, plus de germoplasme a été collecté, évalué et comparé à ceux-ci et à d'autres caractéristiques (Andres, 2004).

Taxonomie de l'espèce *Cucurbita moschata* selon (Ghedira et Goetz, 2013).

- Règne :** Végétal.
- Division :** Trachéophytes (plantes vasculaires).
- Subdivision :** Spermatophytes.
- Infradivision :** Angiospermae (plantes à fleurs)
- Classe :** Magnoliopsida.
- Superordre :** Rosanae.
- Ordre :** Cucurbitales.
- Famille :** Cucurbitaceae.
- Genre :** Cucurbita.
- Espèce :** Cucurbita moschata.

I.1.3. Propriétés nutritionnelles

Selon Tamer et al. (2010) *Cucurbita moschata* est riche en nutriments et composants bioactifs comme les composés phénoliques, les flavonoïdes, les vitamines comme la vitamine C et E, l'alpha tocophérol, les acides aminés, les hydrates de carbones et les minéraux en particulier le potassium et une grande quantité de fibres.

Cucurbita Moschata est une excellente source de vitamine A et des caroténoïdes telles que la β et α carotène, la β cryptoxanthine, la lutéine, la zeaxanthine qui contribuent à ses propriétés antioxydantes revendiquées (Wood, 1999).

Bien que ce soit un aliment faible en gras, *Cucurbita Moschata* contient des graisses saines sous la forme d'acide α linoléique et oméga 3 qui sont très bénéfiques pour la santé et que le corps ne peut pas synthétiser naturellement (Mateljan, 2007).

La composition de fruit de courge par 100g de partie comestible (67% du fruit, soit la chaire pelée grossièrement sans les graines) est représentée dans le tableau I.

Tableau I : Composition de fruit de citrouille (Holland et al., 1991).

Nutriments	Quantité
Eau	95,0g
Protéines	0,7g
Lipides	0,2g
Glucides totaux :	2,2g
Fibres	1,0g
Sels minéraux :	
Calcium	29mg
Phosphore	19mg
Fer	0,4mg
Vitamines :	
Thiamine	0,16mg
Riboflavine	0,03mg
Folate	10 μ g
Acide ascorbique	14mg
β-carotène	450 μ g
Calories	13kcal (55kJ)

II. Généralités sur l'huile de soja

L'huile de soja est une huile naturelle extraite des graines de soja entières (Nations Unies CNUCED, 2016). Elle est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Elle est recommandée pour les assaisonnements (Cossut et al., 2002).

II.1. Origine

Le soja (*Glycine max*), originaire d'Asie, dont la culture industrielle s'est étendue aux Etats-Unis, Europe et au Brésil, est une légumineuse herbacée annuelle, de la famille des Fabacées, de genre *Glycine* (Alias et al., 2008).

La figure 3 représente le soja :

- La plante est entièrement revêtue de poiles fins, gris ou bruns. Elle a un port érigé et sa hauteur varie de 60 à 110Cm.
- Les feuilles sont trifoliées et rappellent la forme générale des feuilles de haricot.
- Les fleurs, en forme de papillon et de couleur mauve, blanche ou pourpre.
- Les fruits sont des gousses velues de couleur foncée à maturité.
- Les graines variées sous forme sphériques à allongées et plates, de couleur jaune, verte, brune ou noire.

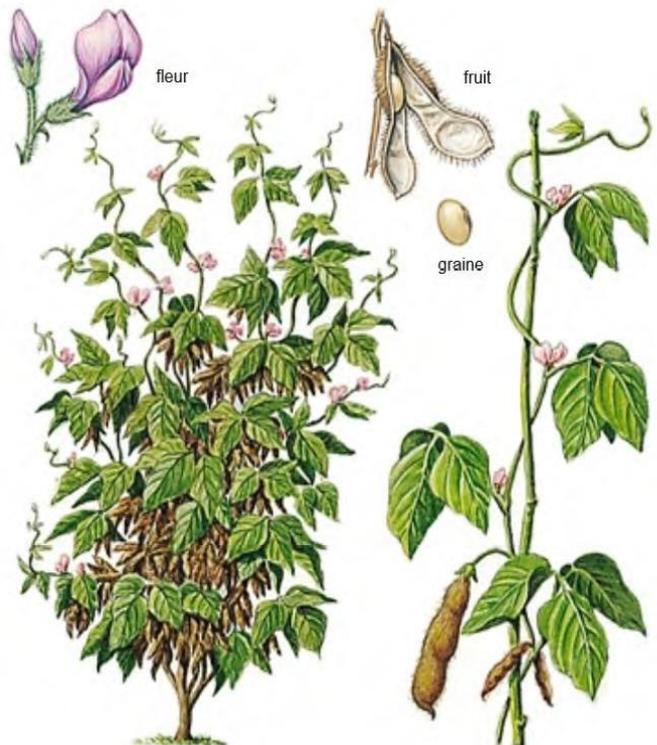


Figure 3 : Le soja (Archives Larousse).

Le soja est un constituant majeur dans l'alimentation humaine et animale, très riche en protéines (40%) et huile (20%). Cette richesse en huile et protéines ont fait du soja l'oléoprotéagineux le plus produit au monde (280millions de tonnes) (Guerreiro, 2014).

Outre la présence intéressante de protéines, lipides et glucides, la graine de soja contient les vitamines liposolubles A,D,E,K et particulièrement riche en vitamine B et en minéraux mais aussi en micronutriments tels que les isoflavones, les saponines, les stérols, les phytates et les inhibiteurs de protéases qui apportent au soja des propriétés préventives, prouvées ou à l'étude, à l'égard de certaines pathologies (Hubert, 2006).

La composition nutritionnelle de la graine de soja est représentée dans le tableau II :

Tableau II : Composition nutritionnelle de la graine de soja (eau 8%, Matière sèche 91,4%) (Lecerf et Fressin, 1995).

Constituants	Protéines	Lipides	Glucides	Minéraux
Poids total (%)	34,3	18,7	31,6	4,5
Poids sec (%)	40-45	17-22	38,4	5,1

II.2. Composition

L'huile de soja est une huile très digeste de grande qualité qui possède de la vitamine A, E, K et des phytostérols (Labat, 2013). C'est surtout une huile alpha-linolénique qui contient une majorité d'acides gras essentiels polyinsaturés (58%) dont Oméga 3 (5%) et Oméga 6 (48%), avec peu d'acides gras saturés (15%) et mono-insaturés (26%) (Büchler, 2013).

Le tableau III représente la composition en acides gras de l'huile de soja :

Tableau III : Composition en acide gras de l'huile de soja (Pouzet, 1992).

Types d'acides gras	Pourcentage (%)
Acide myristique (C14:0)	< 0,2
Acide palmitique (C16:0)	8 - 13
Acide palmitoléique (C16:1)	< 0,2
Acide stéarique (C18:0)	2 – 5
Acide oléique (C18:1)	17 – 26
Acide linoléique (C18:2)	50 – 62
Acide linolénique(C 18:3)	4 – 10
Acide arachidique (C20:0)	< 1,2
Acide gadoléique (C20:1)	< 0,4
Acide béhénique (C22:0)	< 0,5

L'huile brute de soja est définie en termes d'humidité, impuretés, teneur en phospholipides, en acides gras libres et aussi en termes de couleur, caractéristiques d'oxydation et de traces métalliques (Platon, 1988).

Le tableau IV représente la composition moyenne de l'huile brute de soja :

Tableau IV : Compositions moyennes de l'huile brute de soja (Pyrde, 1980).

Constituants	Teneurs
Triglycérides	95 – 97%
Phosphatides	1,5 – 2,5%
Matières insaponifiables	1,6%
Stérols	0,33%
Tocophérols	0,15 – 0,21%
Hydrocarbures	0,3 – 0,7%
Fer	1 – 3ppm
Cuivre	0,003 – 0,005 ppm

II.3. Propriétés

Les principales constantes physiques et chimiques de l'huile de soja sont représentées dans le tableau V :

Tableau V : Caractéristiques physico-chimique de l'huile de soja (Pouzet, 1992).

Densité relative (20C°)	0,921 – 0,924
Viscosité (20C°)	53 – 58
Indice de réfraction (%)	1,473 – 1,477
Indice de saponification (mg KOH/g huile)	125 – 128
Indice d'iode (g/100g d'huiles)	188 – 195

L'huile de soja peut être une bonne remplaçante de l'huile d'olive, qui devrait avoir un effet préventif sur les maladies cardiovasculaires (INP, 2012). Grâce à sa richesse en lécithine, l'huile de soja peut supporter une chaleur allant jusqu'à 177-200°C. Cette richesse, qui a une action hypocholestérolémiante la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales. On la recommande aux personnes nerveuses et aux diabétiques (Cossut et al., 2002).

II.4. Production mondiale

La production mondiale de l'huile de soja a atteint 43.18 millions de tonnes en 2012/2013 (CTA, 2013). L'offre d'huile de soja est beaucoup plus diversifiée géographiquement compte tenu de la répartition des capacités de trituration. L'Argentine, le Brésil, l'Union européenne et les États-Unis sont les principaux fournisseurs d'huile de soja à l'échelle mondiale (Dabat, 2001). L'huile de soja est la plus consommée mondialement en 2016/2017 (Afidol, 2012).

La figure 4 représente la consommation mondiale des huiles végétales en 2016/2017 :

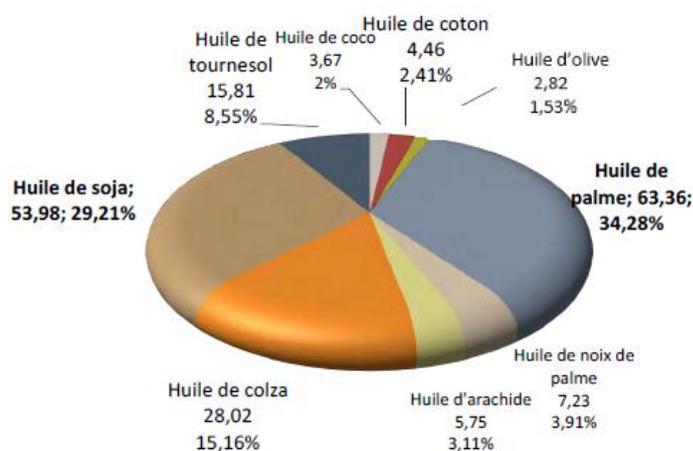


Figure 4 : Consommation mondiale des huiles végétales en 2016/2017.

II.5. Raffinage

L'huile de soja brute extraite des graines de soja nécessite, pour obtenir une huile comestible, le passage obligatoire par le traitement de raffinage, et en ce qui concerne les huiles fluides et en particulier l'huile de soja, le traitement le plus sûr pour l'obtention d'une bonne qualité est le traitement chimique (Platon, 1988).

L'opération de raffinage de l'huile de soja a pour objectif principal de maintenir ou améliorer les caractères organoleptiques et la stabilité des corps gras et comprend différentes étapes : démulcination, désacidification, décoloration, désodorisation. L'huile obtenue a une saveur (goût et odeur) neutre et une coloration peu intense. Cependant ce raffinage induit parallèlement une perte plus ou moins importante de composés ayant un intérêt biologique tels que la vitamine E (perte de 15 à 20 %), les phytostérols et les polyphénols (Labat, 2013).

Le tableau VI résume le procédé de raffinage de l'huile de soja :

Tableau VI : Différentes étapes de raffinage de l'huile de soja, les traitements appliqués et les produits éliminés ou réduits au cours de raffinage (Platon, 1988).

Etapes	Opérations	Produits éliminés/réduits
Démucilagination	Traitement de l'huile brute par l'eau chauffée acidulée (acide phosphorique).	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination partielle des produits hydratables non huileuses, essentiellement glucides et protéines. • Elimination partielle des lipides non glycéridiques hydratables tels que phospholipides. • Elimination partielle de la chlorophylle.
Neutralisation	Traitement avec la soude, puis lavage, séparation par centrifugation, séchage sous vide.	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination des acides gras libres et autres produits tels que les résines. Elimination des phospholipides résiduels. • Réduction des composés protidiques.
Décoloration	Traitement de l'huile neutralisée par une adsorption de la terre décolorante active ou charbon actif, blanchiment sous vide 100°C pendant 30min, refroidissement, puis filtration.	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination des caroténoïdes. • Elimination de la chlorophylle et ses produits de décomposition. • Elimination d'agents toxiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques extraits (si on utilise le charbon actif en quantité).
Désodorisation	Traitement de l'huile décolorée à la vapeur sous pression réduite 150-180°C.	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination d'acides gras libres, produits de décomposition des peroxydes, principes colorants et leurs produits de décomposition. • Réduction des stérols et esters de stérols. • Réduction des tocophérols. • Elimination complète des résidus de pesticides et mycotoxines.

III. Oxydation des lipides et antioxydants

III.1. Oxydations des lipides

L'oxydation des lipides peut réduire la qualité nutritionnelle et organoleptique par apparition des saveurs et odeurs souvent qualifiées de rance et modification de la texture et la couleur des aliments, également par génération des composés déconseillés en santé humaine (Villière et Genot, 2006).

La réaction d'oxydation des lipides est initiée entre les lipides les plus souvent polyinsaturés et l'oxygène. Durant celle-ci, plusieurs réactions de décompositions et de polymérisations interviennent simultanément conduisant à la formation d'un mélange complexe de produits de réaction : aldéhydes, cétones, alcools, hydrocarbures et polymères responsables des caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques (rancissement) des produits gras oxydés (Jeantet et al., 2008).

L'oxydation des lipides peut s'effectuer suivant différents mécanismes (tableau VII) :

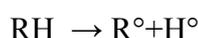
Tableau VII : Mécanismes d'oxydation des lipides (Graille, 2003).

Type d'oxydation	Lipides oxydés	Catalyseurs	Agent oxydant	Prévention
Auto-oxydation	Tous les lipides insaturés	Métaux lourds, radicaux libres	Oxygène triplet	Antioxydants
Oxydation enzymatique	Lipides polyinsaturés	Lyoxogénase	Oxygène triplet	Inactivation des enzymes
Oxydation due à l'oxygène singulet	Tous les lipides insaturés	Molécules photosensibles	Oxygène Singulet	Piégeurs d'oxygène singulet

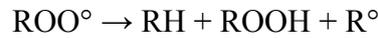
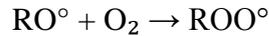
III.1.1. Auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides est une réaction radicalaire en chaîne généralement schématisée en 3 étapes (figure 5) :

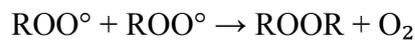
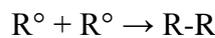
- **Initiation** : les réactions d'initiation consistent à la formation d'un radical libre R' par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne d'acides gras généralement non saturés (Cuvelier et Maillard, 2012).



- **2. Propagation** : Le radical R[•] réagit avec l'oxygène dissous dans la phase lipidique, l'interaction conduit à la formation d'un radical peroxy ROO[•] qui capte un proton sur une autre d'acide gras formant un hydroperoxyde ROOH et un autre radical R[•] (Graile, 2003).



- **3. Terminaison** : les espèces radicalaires réagissent entre elles pour donner des espèces non radicalaires qui sont également susceptibles de se décomposer et de donner naissance à d'autres produits secondaires (Villière et Genot, 2006).



Le mécanisme réactionnel de l'auto-oxydation des lipides est schématisé dans la figure 5 :

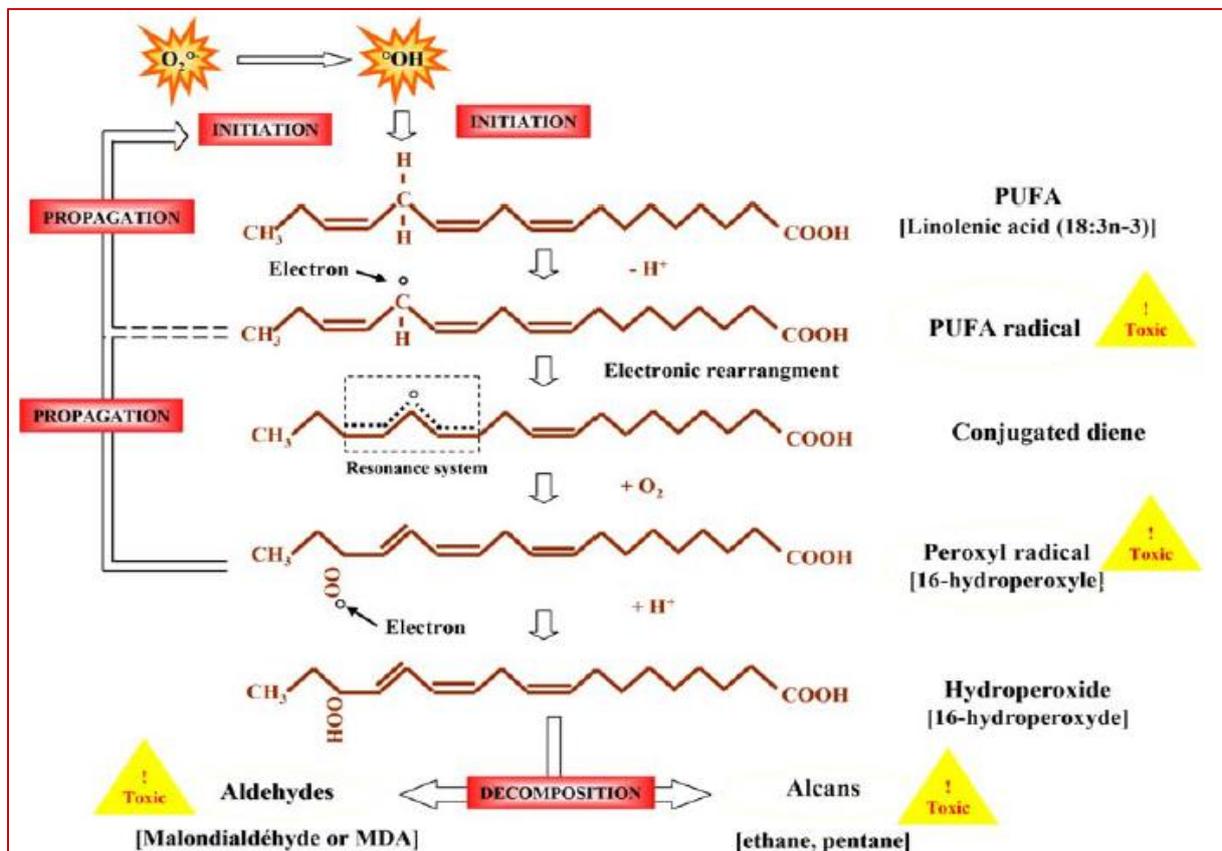


Figure 5 : Mécanisme réactionnel de l'auto-oxydation des lipides (Jeuge et al., 2012).

PUFA : Polyunsaturated fatty acid.

III.1.2. Oxydation par l'oxygène singulet

Le mécanisme d'oxydation des lipides par l'oxygène singulet diffère significativement de principe radicalaire précédemment décrit. L'oxygène singulet réagit directement sur les carbones insaturés des doubles liaisons par réaction d'addition, induisant un déplacement et un changement de conformation de la double liaison de *cis* à *trans* avec formation d'hydroperoxydes sans formation d'intermédiaire radicalaire (Jeantet et al., 2008).

III.1.3. Oxydation enzymatique

L'oxydation de la matière grasse peut aussi provenir de la présence des lipoxygénases (linoleic acid oxygen oxydoréductase : EC. 1.13.11.12) au sein de la matière première que l'on retrouve aussi bien dans les plantes (oxydation de l'acide linoléique et de l'acide linoléique) que chez les animaux. Les réactions conduisent à l'apparition rapide de mélanges en proportions variables de 13- et de 9-hydroperoxydes selon l'origine des lipoxygénases, en suivant un processus analogue à celui de l'auto-oxydation (CSS, 2011).

III.2. Antioxydants

Certaines molécules naturellement présentes dans les aliments exercent une action antioxydante sur les lipides soit en limitant la propagation des radicaux libres, soit par un contrôle de l'activité des catalyseurs de l'oxydation (Jeantet et al., 2008). On entend par "Antioxydant" toute substance qui, présente à faible concentration comparée à celle du substrat oxydable, retarde ou prévient d'une manière significative l'oxydation de ce substrat (Bertoli et al., 2010).

III.2.1. Caroténoïdes

Les caroténoïdes constituent une imposante famille de pigments de nature terpénoïde ; sont généralement des tétraterpénoïdes (C₄₀) dont la couleur varie du jaune au rouge orangé (absorption de la lumière entre 400 et 550 nm.). Ils sont synthétisés par les plantes et les micro-organismes photosynthétiques comme les algues, les champignons et les bactéries (Nancy et Teyler, 2010).

Les caroténoïdes sont des composés liposolubles formés à partir d'unité isoprène, ils forment de longues chaînes carbonées constituées de nombreuses doubles liaisons conjuguées, et peuvent subir des modifications comme une cyclisation au cours de leur synthèse (Rao, 2007).

Dans la nature plus de 600 caroténoïdes sont isolés et caractérisés à partir des sources naturelles (Pflander, 1992). Une soixantaine possède une activité provitaminique A, notamment, l'alpha, le bêta et le gamma-carotène ainsi que la cryptoxanthine. Chimiquement, ils dérivent de l'enchaînement de huit unités isopréniques qui s'organisent en un hydrocarbure acyclique en $C_{40}H_{50}$. Ils agissent en piègeurs de photons et transmettent l'énergie aux chlorophylles. De plus, ils assurent une protection à la cellule contre les formes agressives de l'oxygène formées au cours de l'irradiation. (Nicol et Maudet, 2000).

Dans les légumes et fruits les caroténoïdes les plus répandus sont le lycopène, la luteïne, le β et α carotène et le β cryptoxanthine (Maiani et al., 2009).

La pulpe de citrouille contient de grandes quantités de caroténoïdes, pigments qui donnent aux fleurs, aux feuilles et aux fruits une coloration allant du jaune au rouge (Oliver et Palou, 2000).

La figure 6 représente les principaux caroténoïdes :

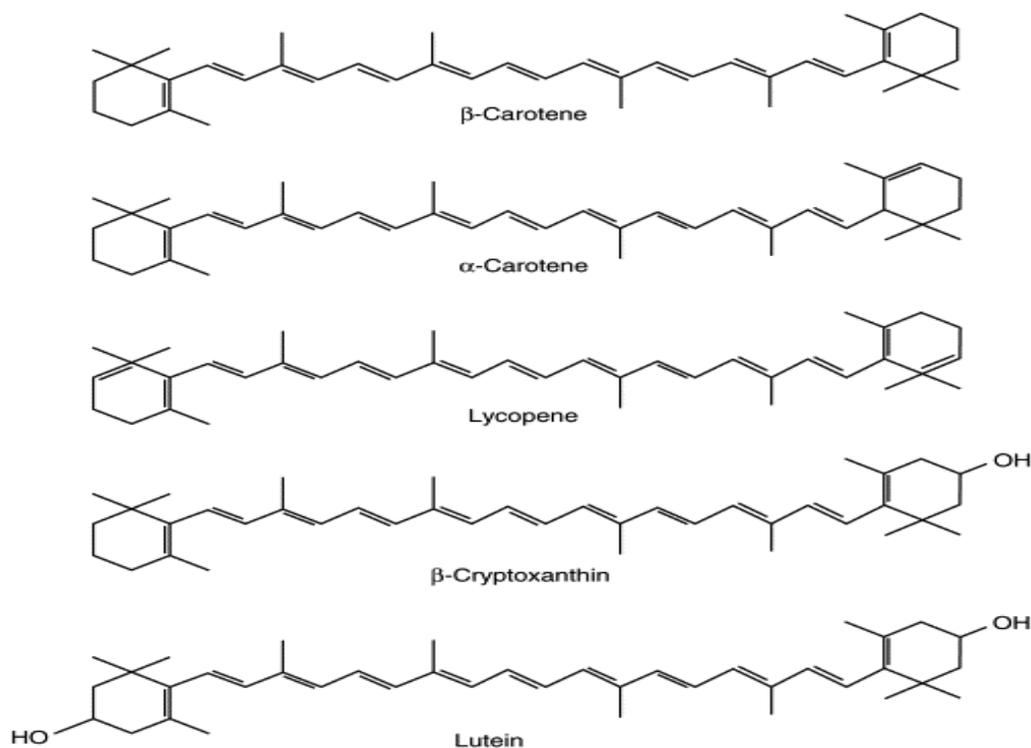


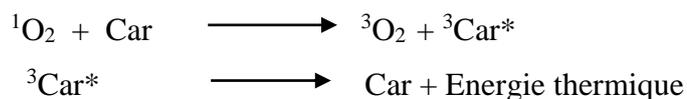
Figure 6 : Principaux caroténoïdes (Rao et al., 2006).

III.2.1.1. Mécanisme d'action des caroténoïdes

L'activité antioxydante des caroténoïdes repose essentiellement sur le piégeage de l'anion superoxyde ou des radicaux peroxydes, le mécanisme principal est le phénomène de « quenching physique » dans la phase lipidique entre un caroténoïde et $O_2^{\cdot-}$ ou un 1O_2 entraînant un transfert d'énergie à partir de ce dernier vers le caroténoïde, il en résulte du dioxygène triplet et un caroténoïde triplet excité, qui sera capable de dissiper cette énergie et retrouver son état initial (Stahl et Sies, 1993).

Cette propriété des caroténoïdes est liée à leur chaîne carbonée polyinsaturée de structure conjuguée, plus cette chaîne est longue plus la dissipation de l'énergie sera facilitée. Conférant ainsi un fort potentiel antioxydant, cette activité protectrice est très importante pour les plantes, elle leur permet de lutter contre le stress oxydatif, dans des conditions particulières de pression partielle en oxygène élevée, les caroténoïdes peuvent avoir une action pro-oxydante (Rahman, 2007).

Les réactions de phénomène de Quenching (Stahl et Sies, 1993) :



(1O_2 : Oxygène singulet, C: Caroténoïde, $^3C^*$: Caroténoïde triplet excité, 3O_2 : Oxygène triplet).

III.2.2. Polyphénols

C'est une classe de molécules très riche en composés caractérisés par la présence d'un ou plusieurs cycles aromatiques. Plus de 8000 structures sont connues. Cette famille de métabolites secondaires est la plus répandue parmi les végétaux (Bravo, 1998).

Les polyphénols sont des structures chimiques qui comportent au moins un cycle aromatique portant un ou plusieurs groupements hydroxyles (Obied, 2013). La particularité de ces composés phénoliques réside dans cette structure associant cycles aromatiques et groupement hydroxyles car la présence de doubles liaisons conjuguées rend labile les atomes d'hydrogène du groupement OH (Vermerris et Nicholson, 2006).

III.2.2.1. Flavonoïdes

Ce groupe est de loin le plus important, comptant plus de 5000 molécules décrites à ce jour. Il se caractérise par la présence de 3 cycles au sein de sa structure. Il s'agit de 2 cycles aromatiques (A et B), liés entre eux par une chaîne de 3 carbones formant l'hétérocycle oxygéné (C) (figure 7). Dans la nature, la plupart de ces composés se trouvent sous forme de glycosides (Tsao, 2010).

La figure 7 représente le squelette de base des flavonoïdes :

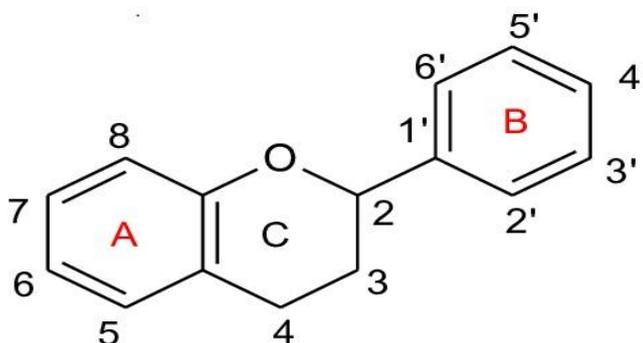


Figure 7 : Squelette de base des flavonoïdes (Abedini, 2013).

III.2.2.2. Acides phénoliques

On distingue deux classes appartenant à cette sous-famille. Les dérivés d'acide benzoïque et les dérivés d'acide cinnamique. Les acides hydroxybenzoïques sont à la base de structures complexes comme les tanins hydrolysables (manach et al., 2004). Les acides hydroxycinnamiques sont plus abondants que les acides hydroxybenzoïques. Ils sont principalement composés d'acide coumarique, caféique, férulique et sinapique. L'acide caféique se combine avec l'acide quinique pour former l'acide chlorogénique, que l'on retrouve dans de très nombreux fruits et à forte concentration dans le café (El Gharras, 2009).

La figure 8 représente la structure chimique de quelques acides phénoliques :

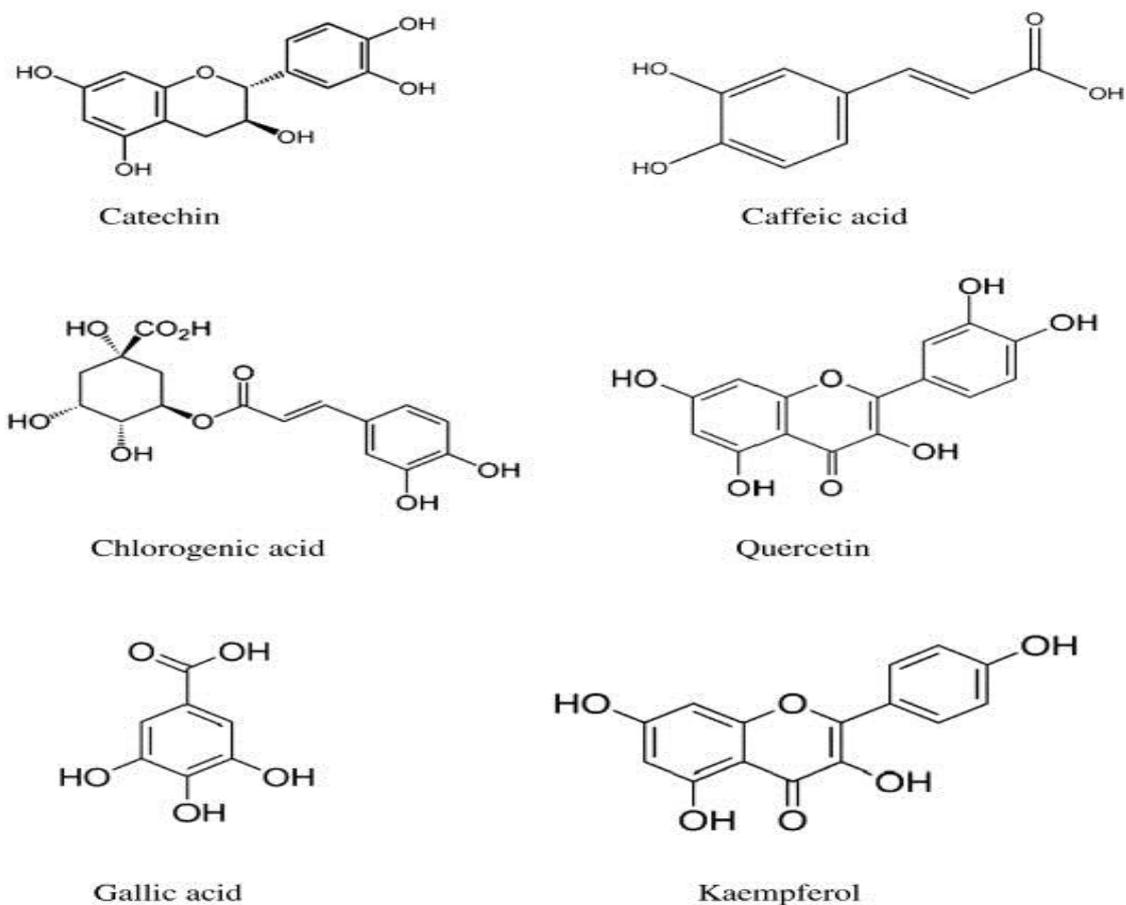
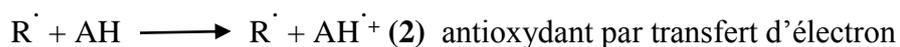
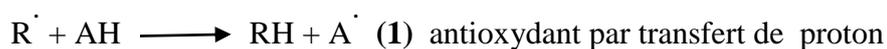


Figure 8 : Structure chimique de quelques acides phénoliques (Ozidal et al., 2013).

III.2.2.3 Mécanisme d'action des antioxydants phénoliques

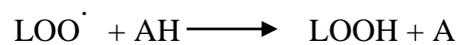
Les polyphénols agissent généralement par deux mécanismes réactionnels, soit par des réactions de transfert d'électrons soit de transfert de protons (Tsao, 2010).



R^{\cdot} : Radical ; AH : Antioxydant

L'activité antioxydante des composés phénoliques est attribuée à leurs structures hautement conjuguées liées à des groupements hydroxyles ce qui induit la présence d'atomes d'hydrogènes labiles (Tsao, 2010).

La perte d'un hydrogène : proton + électron engendre la formation d'un radical fortement stabilisé par la délocalisation des électrons autour du cycle aromatique (mésomérie) (figure 9), cette réactivité chimique confère aux composés phénoliques leur caractère antioxydant en cédant un hydrogène aux peroxydes lipidiques LOO^\cdot , ils les stabilisent sous forme d'hydroperoxyde LOOH et bloquent les réactions de propagation de la chaîne d'oxydation (Berset, 2006).



Les polyphénols peuvent aussi inhiber les oxydations de façon indirecte, en désactivant l'oxygène singulet qui est un oxydant très puissant des acides gras insaturés ou en chélatant les métaux de transition (Fe^{2+} , Cu^+) qui accélèrent fortement l'oxydation des lipides (Berset, 2006).

La figure 9 représente la Stabilisation du radical phénolique par mésomérie :

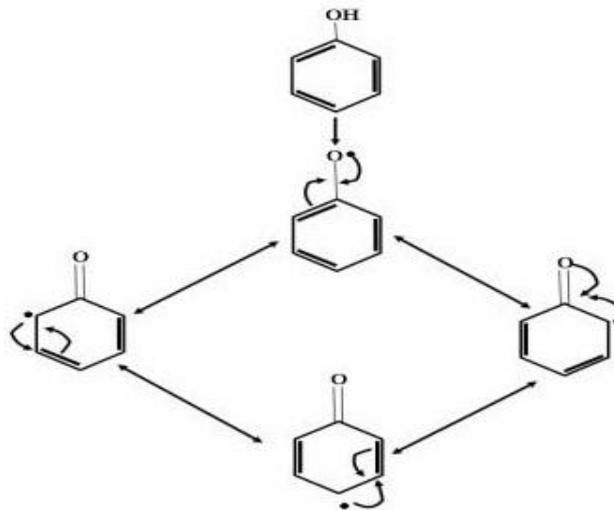


Figure 9 : Stabilisation du radical phénolique par mésomérie (Berset, 2006).

MATERIEL ET METHODES

IV.1. Caractérisation de la citrouille

IV.1.1. Préparation du matériel végétal

La figure 10 représente la citrouille utilisée pour cette étude :



Figure 10 : Citrouille utilisée pour cette étude.

Le matériel végétal utilisé dans notre travail est la citrouille (*cucurbita moschata*). Le fruit pèse environ 10 kg, il a été récolté en décembre 2017 de la région d'Amizour.

Le fruit a été lavé avec de l'eau, puis pelé et coupé en petits morceaux et mixé jusqu'à obtention d'une purée. Cette dernière a été conservée dans un congélateur (- 4 ° C) jusqu'à son utilisation.

IV.1.2. Détermination des cendres

Le dosage des cendres est basé sur la destruction de toute matière organique sous l'effet de température élevée ($500 \pm 25 \text{ C}^\circ$) (Linden, 1981).

2 g de courge fraîche ont été introduit dans des creusets précédemment pesés. La calcination a été effectuée pendant 5 h à $525 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un four à moufle, puis les creusets sont pesés après refroidissement dans un dessiccateur.

On exprime la matière organique par la formule suivante :

$$\text{MO \%} = (\text{M}_1 - \text{M}_2 / \text{P}) \times 100$$

La teneur en cendre (cd) est calculée comme suit : $\text{Cd} = 100 - \text{MO\%}$

MO : matière organique en % ;

M1 : masse des creusets + prise d'essai ;

M2 : masse des creusets + cendres ;

P : masse de la prise d'essai.

IV.1.3. Détermination de la teneur en eau

La méthode la plus courante pour déterminer la teneur en eau (humidité) des matériaux est la dessiccation à 103 ± 2 °C dans une étuve à la pression atmosphérique jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

2g de courge fraîche découpés en petits morceaux ont été pesés dans des creusets propres. Ensuite ils ont été introduits dans l'étuve à 103 ± 2 °C jusqu'au poids constant. Les creusets sont d'abord refroidis dans un dessiccateur avant toute pesée. (AOAC, 2002).

La teneur en eau est déterminée selon la formule suivante :

$$H\% = \frac{(M_i - M_f)}{P} \times 100$$

H : Humidité (%) ;

M_i : Masse du creuset + échantillon avant séchage (g) ;

M_f : Masse du creuset + échantillon après séchage (g) ;

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

IV.1.4. Détermination de degré Brix

Le réfractomètre est d'abord étalonné avec de l'eau distillée. Puis une quantité homogénéisée de l'échantillon est déposée sur la lentille. La valeur de Brix est lue directement sur le réfractomètre.

IV.1.5. Détermination du potentiel d'hydrogène

La mesure de pH est basée sur la différence du potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence plongées dans le produit. Cette détermination est réalisée à l'aide d'un pH mètre.

Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampons à des pH standards connus. La sonde du pH-mètre est immergée dans l'échantillon et la valeur du pH affiché est lue directement sur le pH-mètre.

IV.1.6. Extraction des polyphénols

L'extraction par solvants est habituellement employée pour récupérer un composant d'un solide ou d'un liquide. L'échantillon entre en contact avec le solvant qui dissout les corps susceptible d'être dissous.

10g de purée de courge auquel 200ml d'acétone ont été ajouté puis le mélange a été déposé sur une plaque agitatrice pendant 1h. L'opération a été répétée trois fois jusqu'à décoloration complète du mélange. Ce dernier a été filtré avec un papier filtre et introduit dans une ampoule à décompter pour séparer les 2 phases. L'extrait a été lavé avec l'hexane, ensuite il a été soumis à une centrifugation à 5000 tr/min pendant 10 min, l'extrait a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

IV.1.7. Dosage des polyphénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu

Le réactif de folin-Ciocalteu qui est un mélange de l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), est réduit en présence de polyphénols en un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration bleue produite possède une absorbance maximale aux environs de 765 nm, elle est proportionnelle au taux de composés phénoliques présents dans l'extrait (Ribéreau-gayon et al., 1982).

0.1g d'extrait sec obtenu a été reconstitué avec l'éthanol aqueux (80%). 800 μ l de carbonate de sodium, 200 μ l d'extrait reconstitué de polyphénols et 1ml du réactif de Folin dilué (1/10) ont été ajouté, le mélange a été soumis à une centrifugation (3000 tr/min) pendant 10 min. L'absorbance est mesurée à 765nm (Negi et al., 2003).

IV.1.8. Extraction des caroténoïdes

Les caroténoïdes ont été extraits et quantifier selon la méthode de Sass-Kiss *et al.* (2005). 50g de purée de courge auquel un mélange de solvant : hexane, acétone, éthanol (2 : 1 : 1) a été ajouté. Une agitation pendant 30n min a été effectuée, l'extrait a été filtré avec un papier filtre, le résidu récupéré a été soumis a 2 autres extractions successives. L'extrait obtenu a été ensuite saponifié avec 60 ml de KOH, les 2 phases obtenues ont été séparé dans une ampoule à décanté, après séparation, l'extrait a été lavé avec 60ml d'eau distillé et séparer avec 30 ml d'hexane, ensuite La partie huileuse a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

IV.1.9. Dosage des caroténoïdes

1g de purée de courge auquel 8ml d'hexane, 4ml d'acétone, 4ml d'éthanol (2V/V/V) ont été ajoutés. Le mélange a été agité au vortex, puis lecture de l'absorbance à 450nm.

IV.1.10. Evaluation de l'activité antioxydante par le test au DPPH

Le DPPH, un radical libre de couleur violette, est réduit en un composé de couleur jaune en présence de composés anti-radicalaires, la réduction du radical libre DPPH° (2,2'-diphényl-1-picryl hydrazyl) par un antioxydant peut être suivie par spectrométrie UV-Visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 515 nm provoquée par les antioxydants (Molyneux, 2004).

La figure 11 représente le principe du dosage de la capacité de piégeage des radicaux DPPH (Teixeira et al., 2013).

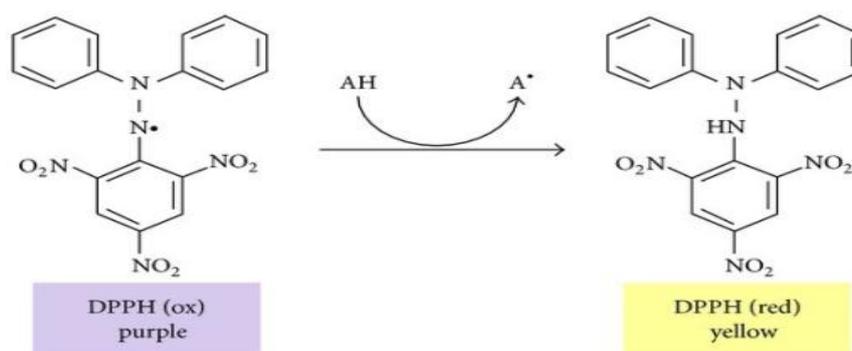


Figure 11 : Principe du dosage de la capacité de piégeage des radicaux DPPH (Teixeira et al., 2013).

Dans des tubes on a introduit 250 µl de l'extrait et 1,5 ml de la solution méthanolique de DPPH, après agitation, les tubes sont placés à l'obscurité à température ambiante pendant 30 minutes. La lecture a été effectuée par la mesure de l'absorbance à 515 nm.

Les résultats sont exprimés en tant qu'activité anti-radicalaire ou l'inhibition des radicaux libres en pourcentages (I %) en utilisant la formule suivante :

$$I \% = [(A_C - A_E) / A_C] \times 100$$

I % : Pourcentage d'inhibition des radicaux libres ;

A_C : Absorbance du Contrôle négatif ;

A_E : Absorbance de l'échantillon (Velazquez et al. 2003).

IV.2. Caractérisation d'huile de soja

IV.2.1. Analyses physico-chimiques d'huile de soja

L'huile de soja raffinée a fait l'objet d'un ensemble d'analyses physico-chimiques au niveau du laboratoire raffinerie du complexe agro-alimentaire Cevital afin de vérifier sa qualité avant l'enrichissement.

IV.2.1.1. Mesure de la couleur (ISO 15305 : 1998)

La couleur joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité d'une huile, elle est souvent liée à sa maturité, à la mise en œuvre approprié ou défectueux d'un traitement technologique ou de mauvaises conditions d'entreposage ou un début de détérioration.

La couleur de la lumière transmise au travers d'une épaisseur connue de corps gras liquide est comparée à la couleur de la lumière émise par la même source et transmise à travers des étalons chromatiques en verre. La couleur est déterminée à l'aide d'un appareil appelé colorimètre « LOVIBOND ».

L'échantillon d'huile à analyser a été filtré puis chauffé à 60°C. La cuve de Lovibond a été remplie au trait indiqué de l'huile chauffée à 60°C, la couleur de l'huile a été mesurée.

La couleur est exprimée en nombre d'unités rouge (R) et jaune (J).

IV.2.1.2. Mesure de la densité relative à 20°C (Méthode conventionnelle)

La densité relative à 20°C d'une huile est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de cette huile par la masse de même volume d'eau à 20°C. Elle est exprimée en kilogrammes par litre (numériquement équivalent à des grammes par millilitre).

Dans une éprouvette, 200ml d'huile ont été ajoutés, un densimètre et un thermomètre ont été plongés dans l'éprouvette. La valeur de la densité a été lue sur le densimètre après stabilisation et la température au moment de la lecture a été lue sur le thermomètre.

La densité relative à 20°C est exprimée comme suit :

$$DT' \text{ (g/ml)} = DT + 0.00069 (T - T')$$

DT' : Densité de l'huile à 20°C (g/ml) ;

DT : Densité de l'huile lue sur le densimètre à la température de mesure (g/ml) ;

T : Température de l'huile au moment de la lecture (°C) ;

T' : Température de 20°C ;

0.00069 : Coefficient de correction.

IV.2.1.3. Mesure de la teneur en eau (ISO 662, 1998)

C'est la perte en masse subite par l'échantillon après chauffage à 103°C ± 2°C exprimée en pourcentage en masse. Il consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à élimination complète de l'eau puis détermination de la perte de masse.

Une masse de 2g d'huile à analyser a été pesée dans un bécher préalablement séché et refroidi dans un dessiccateur puis pesé (P₀). Le bécher a été mis dans l'étuve pendant une heure à 103°C puis refroidi dans un dessiccateur et pesé (P₁). La pesée, les opérations de séchage et refroidissement ont été refaites toutes les 15 minutes jusqu'au poids constant.

La teneur en humidité est calculée selon la formule suivante :

$$\mathbf{H (\%)} = \frac{(P_0 - P_1) \times 100}{M}$$

H (%) : Pourcentage en humidité ;

P₀ : Poids du bécher avec la matière grasse avant étuvage (g) ;

P₁ : Poids du bécher avec la matière grasse après étuvage (g) ;

M : Masse de la prise d'essai (g).

IV.2.1.4. Mesure de l'acidité (ISO 660, 1996)

L'acidité est la teneur en acides gras libres déterminée dans un corps gras exprimée en pourcentage en masse. Il consiste à mettre en solution d'une prise d'essai dans de l'éthanol chaud, puis titrer avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

Dans un erlenmeyer contenant 10g d'huile, 100ml d'alcool additionnés avec quelques gouttes de phénolphtaléine comme indicateur coloré ont été ajoutés. Le mélange a été agité puis chauffé jusqu'à ébullition. Un titrage a été effectué avec une solution de NaOH de 0.1N jusqu'au virage de la couleur vers le rose.

L'acidité est exprimée comme suit :

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{N \times V \times M}{10 \times P}$$

N : Normalité de NaOH ;

V : Volume dépensé pour le titrage (ml) ;

M : Masse molaire de l'acide gras retenu (g/mol) ;

P : Prise d'essai (g).

IV.2.1.5. Dosage des acides gras par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les esters méthyliques d'acides gras sont préparés à partir de la matière grasse, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire. Les acides gras sont identifiés en fonction de leurs temps de rétention. Leur taux est déterminé par le rapport entre l'aire des pics correspondants et la somme des aires des pics de tous les acides gras (COI, 2001).

La méthylation a été faite par la méthode décrite par Patumi et al. (2003). C'est une méthode simple, rapide et ne demande qu'une petite quantité de matière grasse. Elle fait appel à un traitement par l'hydroxyde de potassium (KOH) méthanolique 2M et de l'hexane.

0.3g d'huile ont été ajoutés à 4ml d'hexane et 400µl de la solution KOH méthanolique 2M. Le mélange a été agité pendant une minute et décanté. La phase hexanique contenant les acides gras méthylés a été séparée puis analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

IV.2.2. Enrichissement d'huile de soja

L'enrichissement de l'huile de soja a été réalisé à l'échelle du laboratoire, au niveau de laboratoire central du complexe agro-alimentaire Cevital comme suit : Deux concentrations de 75 et 100ppm de l'extrait phénolique et caroténoïdes de *C. moschata* et d'antioxydants synthétiques de β-carotène et de TBHQ ont été ajoutés à l'huile de soja (huile raffinée sans antioxydants).

Chaque concentration a été dissoute dans 1g d'huile sous agitation mécanique pendant quelques minutes pour une dispersion uniforme, puis additionnée au volume total de l'huile.

IV.2.3. Test de stabilité oxydative d'huile de soja à l'étuve ou test de schaal

Le test de schaal est la méthode la plus rapide d'évaluation de la stabilité oxydative des corps gras. Il consiste à accélérer l'oxydation de la matière grasse dans une étuve à une température élevée (65°C) (Grettie et al., 2010).

Tous les échantillons enrichis (8 échantillons), plus un échantillon témoin négatif d'huile de soja ont été placés dans une série de flacons en verre opaques sans bouchon, et stockés dans une étuve à une température fixe de 65°C.

Le suivi de l'oxydation a été effectué par la mesure de l'indice de peroxyde, l'extinction spécifique en lumière ultraviolet et le test à l'acide thiobarbiturique sur des prélèvements réalisés une fois par semaine pendant quatre semaines.

IV.2.3.1. Mesure de l'indice de peroxyde (ISO 3960, 2007)

L'indice de peroxyde représente la quantité de substances de l'échantillon généralement exprimé en milliéquivalents (meq) d'oxygène actif par kilogramme d'huile qui oxyde l'iodure de potassium dans des conditions spécifiées.

Il consiste à dissoudre l'échantillon d'essai dans de chloroforme et de l'acide acétique, puis ajouter l'iodure de potassium. Déterminer visuellement l'iode libéré par les peroxydes, à l'aide d'un indicateur à l'amidon et d'une solution étalon de thiosulfate de sodium. Déterminer visuellement la fin du titrage.

Dans un flacon contenant 5g de la prise d'essai, 12ml de chloroforme et 18ml d'acide acétique ont été ajoutés, le mélange a été agité pour dissoudre, puis 1ml de la solution aqueuse saturée d'iodure de potassium a été ajouté tout en agitant. Le flacon a été bouché et agité pendant 1min et laissé à l'abri de la lumière pendant une autre minute à température ambiante. Ensuite, 75 ml d'eau distillée ont été ajoutés. Après agitation, quelques gouttes d'empois d'amidon ont été ajoutés, un titrage a été effectué avec une solution de thiosulfate de sodium de 0,01N jusqu'au virage du bleu à l'incolore. Un essai à blanc a été effectué dans les mêmes conditions.

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

$$\text{IP (méq O}_2\text{/kg)} = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 1000}{M}$$

IP : Indice de peroxyde (méq O₂/kg) ;

V₀ : Volume de thiosulfate de sodium en ml utilisé pour le blanc ;

V₁ : Volume de thiosulfate de sodium en ml utilisé pour l'essai ;

N : Normalité de thiosulfate de sodium ;

M : Masse de la prise d'essai en gramme.

IV.2.3.2. Mesure de l'extinction spécifique en lumière ultraviolet

L'absorbance dans l'UV ou l'examen spectrophotométrique dans l'ultraviolet renseigne sur la présence de formes diènes et/ou triènes conjugués, Les hydroperoxydes absorbent la lumière au voisinage de 232 nm, et les dicétones et les cétones insaturées sous forme des produits secondaires d'oxydation absorbent la lumière vers 270 nm, (Elamrani et al., 2010).

Il s'agit de mesurer par spectrométrie, dans un domaine spécifié de longueur d'onde dans l'ultraviolet, de l'absorbance d'un échantillon en solution. Calcul de l'absorbance en à une concentration de 1g pour 100ml dans une cuve de 10mm d'épaisseur (ISO 3656, 2002).

Dans un tube à essai contenant 0.1 à 0.2g d'huile, 10 ml d'iso-octane ont été ajoutés. Après agitation, l'absorbance a été mesurée dans l'ultraviolet à des longueurs d'ondes de 232 et 268 nm (ISO 3656, 2002).

L'extinction spécifique d'une solution d'huile et donnée par la formule suivante :

$$E_{1\text{cm}}(\lambda) = A(\lambda) / w$$

E : Extinction spécifique ;

A_(λ) : Absorbance à la longueur d'onde λ ;

w : Concentration en gramme pour 100ml, de l'échantillon pour essai dans la solution d'essai.

IV.2.3.3 Test à l'acide thiobarbiturique (TBA)

Le test de l'acide thiobarbiturique (TBA) est une mesure d'un complexe coloré issu de la réaction de malondialdéhyde (MDA) qui provient de l'oxydation des acides gras insaturés et le TBA. Ce complexe coloré présentant un maximum d'absorbance à 532nm résulterait de la condensation de deux moles de TBA et d'une mole de malondialdéhyde (Figure 12). L'évolution de l'absorbance est proportionnelle à la formation de MDA (Laguerre et al., 2007).

La figure 12 représente la réaction du manolaldéhyde avec l'acide thiobarbiturique :

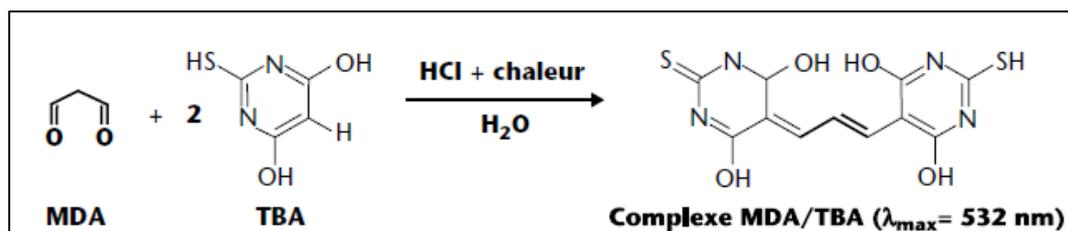


Figure 12 : Réaction du MDA-TBA (Laguerre et al., 2007).

Dans un bécher, 375mg de TBA, 10g d'acide trichloroacétique (TCA), 0.01g de BHT, 25ml d'acide chlorhydrique (HCL) 1N et 50ml d'eau distillée ont été introduit. La solution obtenue a été chauffée à 40°C dans un bain marie jusqu'à dissolution complète du TBA, puis transféré dans une fiole de 100ml et le volume complété à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Dans un tube à essai contenant 1ml d'huile, 4ml de la solution de TBA ont été ajouté. Le tube à essai a été fermé et chauffé à 100°C pendant 15min, puis refroidi dans un bain d'eau froide pendant 30min en laissant les tubes ouverts pour permettre l'évacuation des gaz formés lors de la réaction. L'absorbance du surnageant a été mesuré à une longueur d'onde de 532nm (Yagi, 1976).

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Paramètres physico-chimiques de la citrouille

Les résultats trouvés pour les différents paramètres sont représentés dans le tableau VIII :

Tableau VIII : Paramètres physico-chimiques de *Cucurbita Moschata*.

Paramètres	résultats
Teneur en cendre	0,41%
pH	5,62
Teneur en eau	93,38%
Teneur en matière sèche	6,62%
Extrait soluble (°Brix)	7
Caroténoïdes µg/100g	6420
Polyphénols totaux mg GAE/100g	964,4
Activité antioxydante IC50 (DPPH)	110,67mg/ml.

V.1.1. Teneur en cendres

Le résultat obtenu pour *C.Moschata* est de 0,41% et est proche de celui trouvé par Jacobo-Valenzuela et al., (2008) qui est de 0,57% mais il est inférieur à 0,81% rapporté par Jacobo-Valenzuela et al., (2011) et à 1,05% trouvé par Sharma et al. (2018) pour la même espèce.

La variation de la teneur en cendres peut s'expliquer par la provenance géographique des échantillons et les conditions climatiques.

V.1.2. Teneur en eau

La détermination de la teneur en eau est importante car elle permet de connaître la teneur en matière sèche de la pulpe de la citrouille étudiée. D'après les résultats présentés dans le tableau VIII, le taux de matière sèche est de 6,62% et la teneur en eau de l'espèce *Cucurbita moschata* est de 93,38 %, cette valeur est similaire à l'intervalle 89.61- 92.89 donné par Jacobo-Valenzuela et al.,(2011) et légèrement supérieur à celle trouvée par Muzzaffar et al., (2016) qui es de 90.15 % .

Cette variation de la teneur en eau est peut être due aussi aux différentes conditions environnementales: Exposition aux différentes conditions pédoclimatiques et répartition géographique (Ruiz-Rodriquez et al., 2011).

V.1.3. Degré Brix

Selon les résultats indiqués dans le tableau VIII, le degré Brix obtenu est de 7. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue par Zhou et al.,(2017) qui est de 4,4 °Brix et également incluse dans l'intervalle 5.40–11.00 rapportée par Aguilar-Gutiérrez et al. (2009) et Jacobo-Valenzuela et al. (2008).

V.1.4. Potentiel d'hydrogène

Si on se réfère aux travaux de Muzzafer et al. (2016), qui ont trouvé une valeur de pH de 4,51 pour le même fruit, on constate qu'elle est inférieure au résultat que nous avons obtenu (5,62). Sharma et al.2018 ont trouvé un pH de 7,16, cependant, ce résultat est inclus dans l'intervalle 5.40-6.40 donné par Jacobo-Valenzuela et al. (2011).

D'après Messaid, (2008), les différences notées sont tributaires d'un grand nombre de facteurs tels que la région, les conditions climatiques et l'état de maturation du fruit.

V.1.5. Dosage des polyphénols totaux

Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100g de matière végétale sèche (mg GAE/100g), en utilisant l'équation de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique.

La teneur en polyphénols totaux dans *C.moschata* est supérieure à celle trouvée par Jacobo-Valenzuela et al. (2008) qui est de 476.6mg GAE/100g et supérieur à la teneur trouvée dans la citrouille étudiée par Deng et al. (2013) qui est d'une valeur de 716mg GAE/100g.

Des études réalisées par Pedneault et al. (2001) et Giddey. (1982) ont montré que les facteurs extrinsèques (géographiques et climatiques), les facteurs génétiques, mais également le degré de maturation du fruit et la durée de stockage ont une forte influence sur le contenu en polyphénols.

V.1.6. Dosage des caroténoïdes

La teneur en caroténoïdes totaux dans notre échantillon est proche de 7714.7 µg/100g trouvée par Ellong et al. (2015), notre résultat est nettement inférieur au résultat obtenu par Tamer et al. (2010) qui est de 25,55 mg/100g.

En général les résultats obtenus s'accordent avec ceux obtenus par d'autres auteurs sur la teneur en caroténoïdes dans *cucurbita moschata*, bien qu'il faut tenir compte de la variabilité des teneurs selon certains facteurs tels que le climat, la position géographique, la variété et l'état de maturité du produit (Gonzalez et al., 2002).

V.1.7. Activité anti-radicalaire (DPPH)

La figure 13 représente le pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées de l'extrait sec des polyphénols :

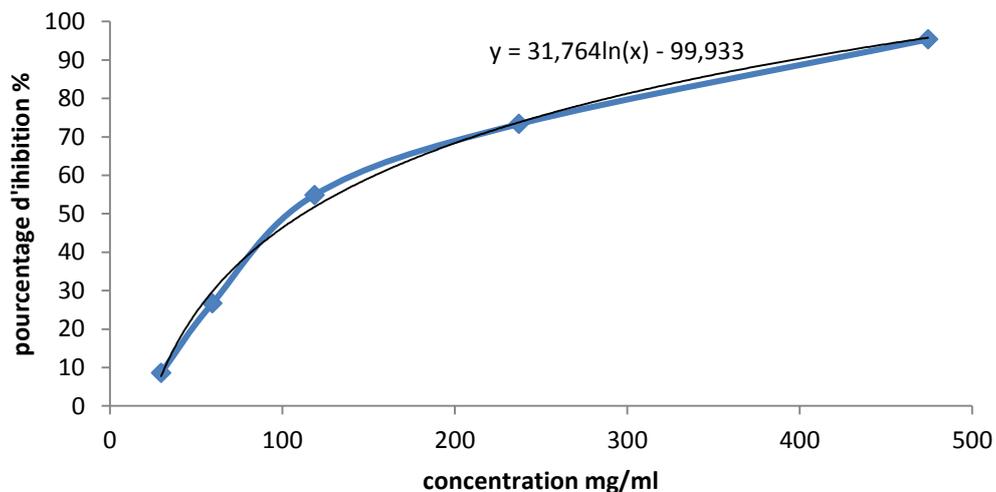


Figure 13 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées de l'extrait sec des polyphénols.

La mesure de l'absorbance (ou densité optique DO) a été effectuée par spectrophotométrie à 515nm. A partir des valeurs obtenues, nous avons calculé les pourcentages d'inhibition en utilisant la formule donnée dans la partie matériel et méthodes. Les valeurs obtenues ont permis de tracer la courbe (figure 13), qui représente

la variation du pourcentage d'inhibition en fonction des concentrations de l'extrait phénolique.

La capacité antioxydante de l'extrait a été déterminée à partir des concentrations qui inhibent 50% du radical libre DPPH. L'IC50 et l'activité antioxydante de l'extrait testé sont inversement proportionnels (Prakash et al. 2007).

La concentration correspondante à 50 % d'inhibition (IC50) a été déterminée graphiquement. La valeur d'IC50 de l'extrait correspond à celle rapportée par Giménez et al, (2014)

V.2. Paramètres physico-chimiques de l'huile de soja

Le contrôle physico-chimique a pour objectif de garantir un produit de qualité conforme aux exigences de l'entreprise.

Les résultats obtenus lors de détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja raffinée sont résumés dans le tableau IX :

Tableau IX : Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile de soja raffinée.

Résultats et Normes	Résultats	Normes d'entreprise
Analyses		
Couleur (5P _{1/4}) R/J	R 0.9 / J 7.9	R 1.2 / J 12
Densité relative à 20°C (g/ml)	0.920	0.919 - 0.925
Humidité (%)	0	0.2 Max
Acidité (%)	0.005	0.12Max

La mesure de la couleur, qui est un caractère de qualité est exprimée en terme d'unité rouge et jaune. Cette mesure indique que l'échantillon d'huile étudiée présente un nombre d'unités de jaune (0.9) et rouge (7.9) inférieur aux normes de l'entreprise.

La densité d'une huile nous renseigne sur sa pureté. Elle dépend de la composition chimique des huiles et de la température (Karleskind, 1992). La densité relative à 20°C est de 0.920g/ml. Cette valeur est conforme à la norme de l'entreprise.

Le résultat de la mesure de la teneur en eau ou de l'humidité d'huile de soja est inférieur à la norme.

La valeur de l'acidité de l'huile de soja est de 0.005 % (d'acide oléique) inférieure à la norme de l'entreprise.

D'après le tableau IX nous remarquons que tous les résultats des caractéristiques physico-chimiques de l'huile de soja obtenus sont conformes aux normes internes de l'entreprise.

- **Dosage des acides gras par CPG**

La stabilité oxydative des huiles dépendra en particulier de leur teneur et de leur composition en acides gras insaturés (AGI). Ainsi, les huiles les plus insaturées seront les moins stables à l'oxydation, et ce d'autant plus que le nombre de doubles liaisons sur les acides gras est élevé (Cuvelier et Maillard, 2012). La teneur en acides gras insaturés de l'huile de soja étant très élevée, et la présence d'acide linoléique qui est très sensible à l'oxydation en quantité appréciable fait donc de l'huile de soja une huile très sensible à l'oxydation (Platon, 1988).

La teneur en acides gras de l'huile de soja est mentionnée dans le tableau X :

Tableau X : Composition en acides gras (%) de l'huile de soja.

Type d'AG	C16 : 0	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3
Teneur en AG (%)	10.91	4.24	23.74	52.37	6.91
Norme de Codex STAN 210- 1999.	8 - 13.5	2 - 5.4	17 - 30	48 - 59	4.5 – 11

Les acides gras majoritaires présents dans l'huile de soja sont : acide linoléique (C18:2 ω6) 52.37%, acide oléique (C18:1 ω9) 23.74%, acide palmitique (C16:0) 10.91%, acide α-linolénique (C18:3 ω3) 6.91% et l'acide stéarique (C18:0) 4.24%.

D'après le tableau X, la composition en acides gras de l'huile de soja est conforme à celle signalée par le Codex Alimentarius (Codex STAN 210-1999).

V.3. Stabilité oxydative de l'huile de soja

La stabilité oxydative de l'huile de soja est évaluée par le test de Schaal. Ce test rend compte de l'altération des corps gras par oxydation, inconvénient majeur touchant essentiellement les acides gras insaturés (Karleskind, 1992). L'évolution de l'état d'oxydation est mesurée par l'indice de peroxyde, l'extinction spécifique à 232 et 268 nm et le test à l'acide thiobarbiturique.

V.3.1. Indice de peroxyde (IP)

L'évolution de l'indice de peroxyde est représentée dans la figure 14 :

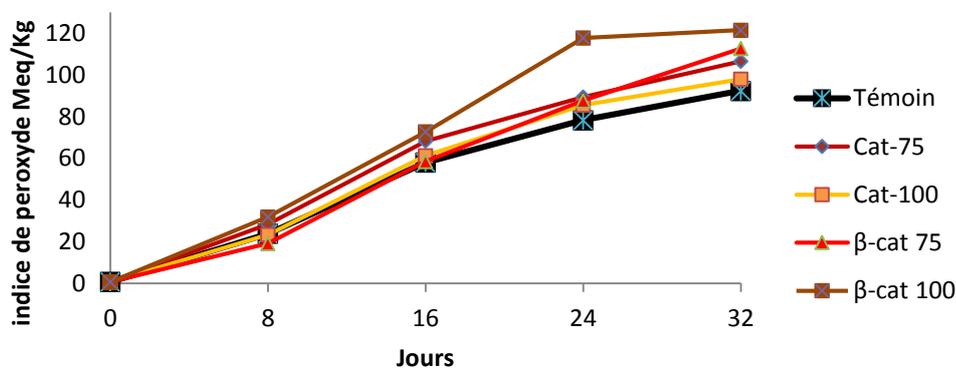


Figure 14 : Evolution de l'indice de peroxyde de l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène synthétique au cours du stockage à 65°C.

La figure 14 montre une augmentation continue et significative de l'indice de peroxyde de l'huile de soja en fonction du temps pour tous les échantillons, ceci explique l'influence significative de la durée de stockage sur les résultats. Cette augmentation est attribuée à la formation des hydroperoxydes (produits primaires d'oxydation).

La valeur initiale de l'indice de peroxyde de l'huile de soja témoin est de 0.79 meqO₂ /kg, il augmente rapidement durant les 24 jours de stockage.

L'indice de peroxyde atteindra un maximum pendant la phase de propagation, puis diminuera lors de la phase de terminaison pour laquelle la cinétique de décomposition des hydroperoxydes est plus importante que celle de leur formation (Laguerre et al., 2007).

Lee et Min. (1998), ont trouvé que les caroténoïdes et les β -carotènes réduisent l'oxydation de l'huile de soja aux concentrations testées. Cependant, durant le chauffage ils deviennent pro-oxydants en conséquence de leur dégradation thermique.

La figure 15 représente l'évolution de l'indice de peroxyde pour de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ :

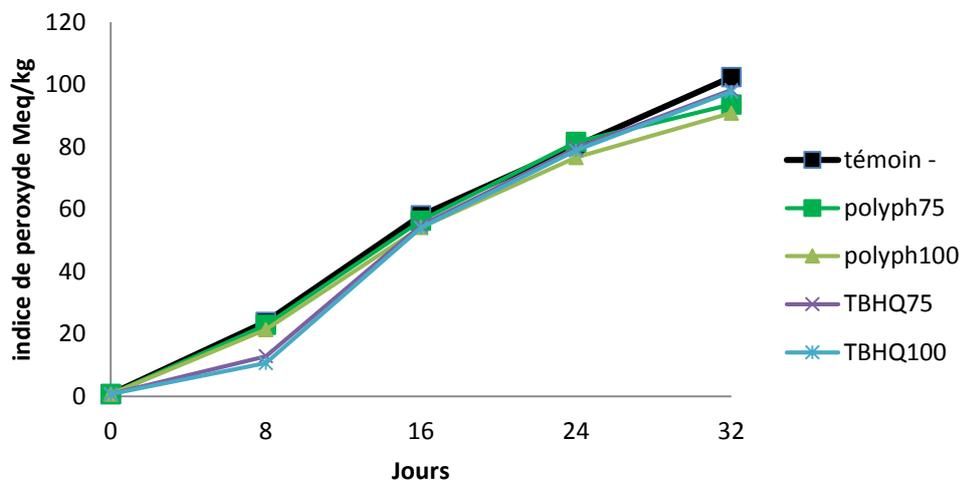


Figure 15 : Evolution de l'indice de peroxyde pour de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ.

Au début du chauffage, l'huile de soja témoin signale une nette augmentation de l'indice de peroxyde par rapport aux autres huiles enrichies en polyphénols et en TBHQ. En effet, l'huile de soja sans additifs (témoin) présente le plus haut indice de peroxyde qui atteint 23,93 MéqO₂/Kg au cours de la première semaine (figure 15).

On remarque que les échantillons enrichis en polyphénols 75 et 100ppm ont atteints des valeurs respectives de 22,92 et 21,47 MéqO₂/Kg qui sont inférieures au témoin. A la fin du stockage, l'échantillon témoin atteint 102,4 MeqO₂/kg. Une augmentation très accentuée de son indice de peroxyde initial est constatée.

L'évolution de cet indice suit relativement un rythme moins accentué que celui du témoin.

Par rapport à l'huile de soja enrichie en TBHQ (75 et 100 ppm) une nette réduction de l'indice de peroxyde a été constatée. On suggère que cette différence entre les polyphénols et le TBHQ est probablement due à la pureté du TBHQ. Ceci démontre que l'enrichissement de l'huile végétale par les polyphénols semble améliorer la stabilité oxydative de l'huile raffinée, cette même explication a été avancée par d'autres études confirmant que les polyphénols augmentent la stabilité des huiles (Servili et al., 2002).

Les polyphénols d'origine naturelle sont caractérisés par une capacité antioxydante comparable au TBHQ, et peuvent le remplacer en agroalimentaire selon une utilisation rationnelle qui n'implique pas de risques sur la santé humaine (Gharby et al., 2014).

V.3.2. Extinction spécifique en UV

La figure 16 représente l'évolution de l'extinction spécifique E_{232} de l'huile de soja enrichie en TBHQ et polyphénols :

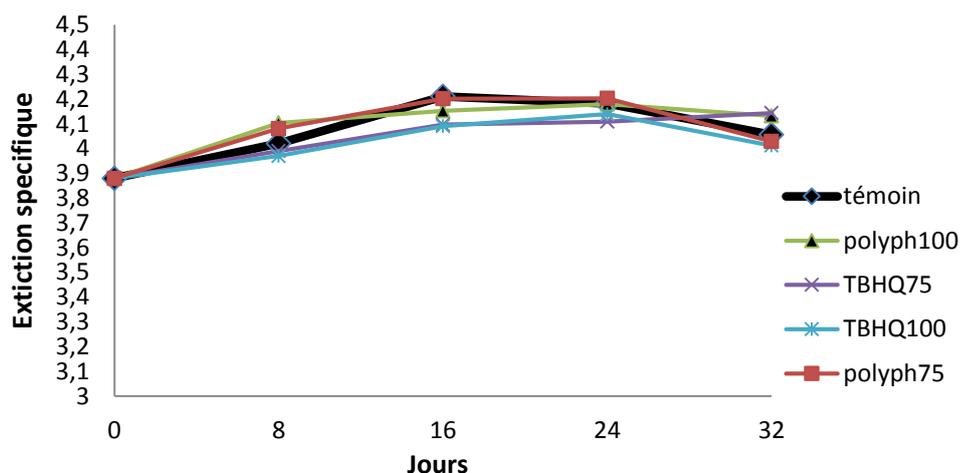


Figure 16 : Evolution de l'extinction spécifique E_{232} de l'huile de soja enrichie en TBHQ et polyphénols.

Le spectre UV fournit des informations sur l'état d'oxydation des huiles. En effet, les produits d'oxydation des huiles ayant un spectre caractéristique dans l'UV ainsi que les hydroperoxydes linoléiques et les acides gras oxydés qui sont des diènes résultant de la décomposition des peroxydes présentent une bande d'absorption au voisinage de 232 nm (Gharbi et al., 2015).

Farmer et Sutton. (2002) ont indiqué que l'augmentation de l'absorption due à la formation des diènes conjugués est proportionnelle à la prise de l'oxygène et à la formation des peroxydes pendant la première étape d'oxydation.

L'extinction E_{232} de l'huile témoin à augmenter pendant 24 jours. Au-delà, on constate une diminution de l' E_{232} qui a atteint une valeur de 4,056.

L'huile de soja enrichie en polyphénols 75 et 100 ppm ont donné des valeurs inférieures à celle du témoin. Cela peut s'expliquer par l'effet antioxydant des polyphénols sur la formation des composés primaires d'oxydation.

Pour l'huile de soja enrichie en TBHQ 75 et 100 ppm, les valeurs du coefficient d'extinction ont atteint 4,139 respectivement. Par rapport aux huiles enrichies en polyphénols, les valeurs obtenues sont légèrement inférieures. Cette différence est peut être liée à la pureté du TBHQ.

L'huile de soja enrichie en différentes concentrations de TBHQ et polyphénols ont subi une phase d'évolution linéaire pendant toute la période de stockage. Le coefficient d'extinction est passé par 2 phases (Figure 16), la première correspond à l'oxydation initiale qui a commencé au début du chauffage jusqu'au 24^{ème} jour de stockage; pendant ce temps, nous avons remarqué que l'E₂₃₂ est devenu plus intense pour l'huile témoin, puis une légère diminution à la fin du stockage. On suggère que cela est vraisemblablement dû à la dégradation des diènes et à la formation de produits secondaires d'oxydation.

La figure 17 représente l'évolution de l'extinction spécifique E₂₃₂ de l'huile de soja enrichie en β -carotène synthétique et caroténoïdes :

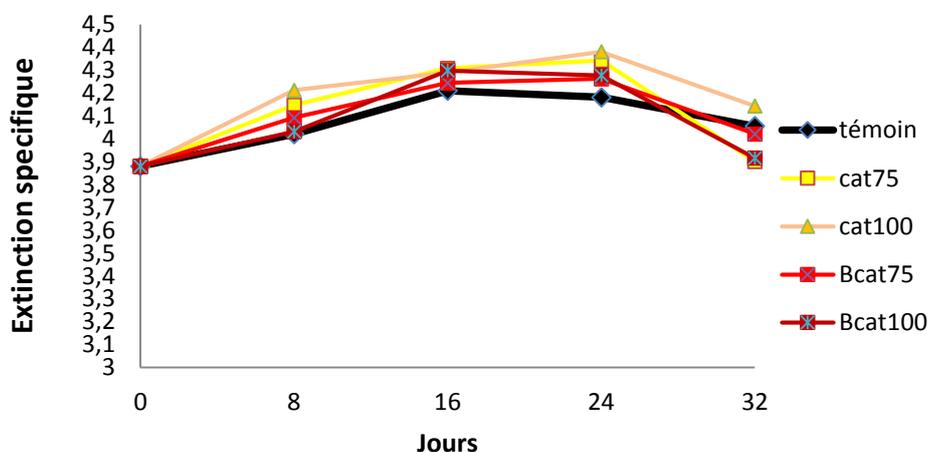


Figure 17: Evolution de l'extinction spécifique E₂₃₂ de l'huile de soja enrichie en β -carotène synthétique et caroténoïdes.

Les diènes formés au cours de la première semaine de chauffage à 65°C dans l'huile enrichie en caroténoïdes 75 et 100 ppm sont nettement supérieures à l'huile témoin. Les échantillons enrichis en β -carotène 75 et 100 ppm évoluent de la même façon que l'échantillon témoin au cours de la 1^{ère} semaine de chauffage.

L'évolution de la formation des diènes conjugués de l'huile de soja enrichie en caroténoïdes de la courge 75, 100 ppm, montre une différence par rapport au témoin.

Des échantillons d'huile de soja contenant 75, 100ppm de β -carotène stockés dans l'obscurité à 65 °C ont montré que les valeurs des diènes formés sont plus élevées par rapport au témoin. Selon Steenson et Min. (2000), ces résultats indiquent que pendant l'auto-oxydation de l'huile de soja les produits de dégradation thermique des caroténoïdes et du β -carotène agissent comme pro-oxydant.

Les figures 18, 19 représentent l'évolution de l'extinction spécifique E_{268} de l'huile de soja enrichie en caroténoïdes, β -carotène et en polyphénols, TBHQ respectivement :

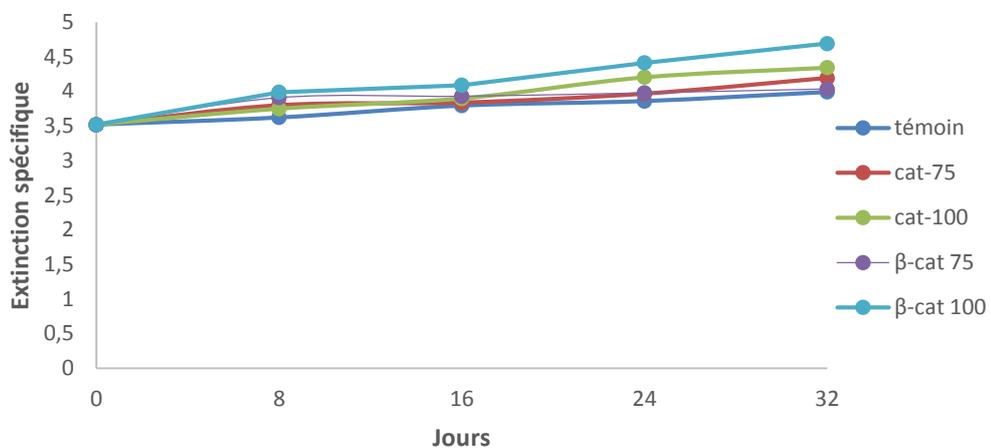


Figure 18 : Evolution de l'extinction spécifique E_{268} de l'huile de soja enrichie en β -carotène synthétique et caroténoïdes.

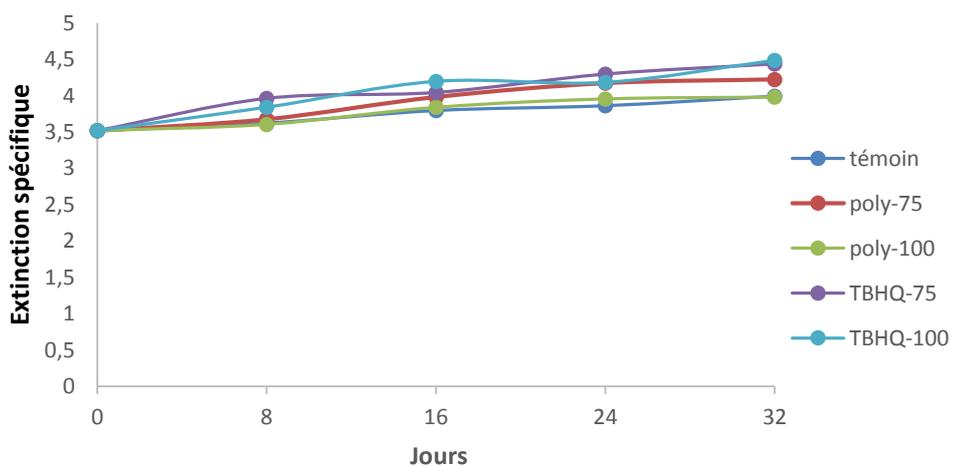


Figure 19: Evolution de l'extinction spécifique E_{268} de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ

D'après les figures 18 et 19, l'extinction spécifique à 268nm de tous les échantillons ont tendance à augmenter. Ce qui explique que la formation des produits secondaires d'oxydation (analysés par l'absorption E_{268}) a augmenté légèrement durant toute la période de stockage à 65°C pour tous les échantillons étudiés.

Cette faible augmentation est observée pour tous les échantillons étudiés, on peut dire que le taux de formation des produits secondaires d'oxydation n'a pas changé entre les échantillons étudiés (Figure 18 et 19). Les résultats obtenus sont proches de ceux de Gharby et al. (2013) qui ont suggéré que les antioxydants n'interviennent pas dans la phase secondaire d'oxydation (dégradation des hydroperoxydes).

Plus l'extinction spécifique à 232nm est forte, plus le corps gras est peroxydé, plus celle à 268nm est forte, plus le corps gras est riche en produits secondaires d'oxydation (Wolff, 1991).

V.3.3. Test à l'acide thiobarbiturique

La figure 20 représente l'évolution de la formation de MDA dans l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène synthétique :

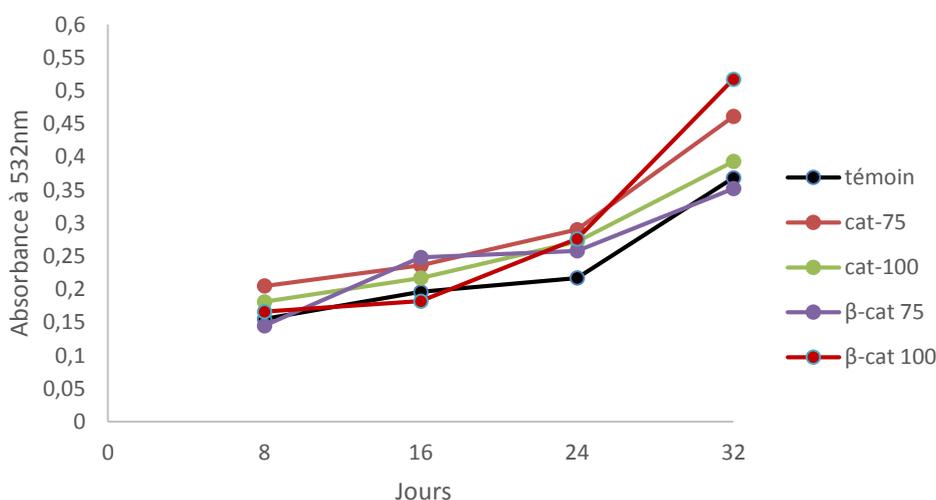


Figure 20: Evolution de la formation des MDA dans l'huile de soja enrichie en caroténoïdes et β -carotène synthétique.

Au cours des premières semaines de chauffage à 65°C, on constate que l'évolution de l'absorbance à 532nm correspondant à la formation des MDA pour l'huile témoin suit

un rythme lent jusqu'à la dernière semaine. Une nette augmentation de l'absorbance est observée, cela s'explique par la dégradation des composés primaires et la formation des composés secondaires d'oxydation.

Pour l'huile de soja enrichie en différentes concentrations de caroténoïdes et de β -carotène synthétique, une évolution progressive et accélérée de l'absorbance par rapport au témoin au cours des premières semaines de chauffage a été constatée. À la fin du stockage, la formation des MDA est plus accentuée par rapport au témoin, cela est probablement dû à l'activité pro-oxydante des caroténoïdes qui accélèrent la décomposition des produits primaires et leur transformation en produits secondaires.

La figure 21 représente l'évolution de la formation des MDA de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ :

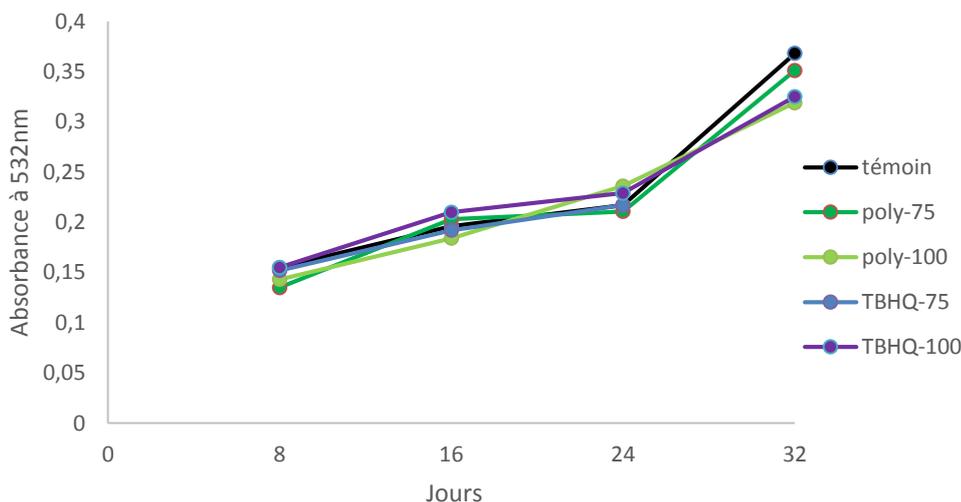


Figure 21: Evolution de la formation des MDA de l'huile de soja enrichie en polyphénols et TBHQ.

La formation des produits secondaires d'oxydation (analysés par l'absorption à 532 nm) pour l'échantillon enrichi en polyphénols et TBHQ augmente légèrement durant les trois premières semaines. Au bout de la dernière semaine, on remarque une augmentation accélérée pour tous les échantillons.

Finalement, on peut dire que le taux de formation des produits secondaires d'oxydation n'a pas significativement changé pour les différentes huiles (Figure 21), ceci suggère que les antioxydants phénoliques n'interviennent pas au cours de la phase secondaire d'oxydation.

CONCLUSION

Pour répondre aux exigences à la fois de la technologie industrielle et de la santé publique un bon antioxydant alimentaire doit être efficace à faible concentration, facile à incorporer dans le produit, résistant aux traitements thermiques, ne pas modifier sensorialement l'aliment et ne présente aucun risque toxique pour le consommateur.

Dans cette étude, les polyphénols et les caroténoïdes ont été extraits à partir de *Cucurbita moschata* afin d'étudier leur efficacité en tant qu'antioxydant naturel.

La première étape de cette étude consiste à caractériser *C.moschata* par le dosage des polyphénols et caroténoïdes, puis étudier l'activité antioxydante de l'extrait phénolique à l'aide de test de piégeage du radical DPPH. La deuxième étape consiste à incorporer l'huile de soja par des antioxydants naturels et synthétiques puis étudier l'évolution de l'oxydation de cette huile durant un stockage accéléré à 65°C.

La caractérisation du matériel végétal montre que :

- La courge étudiée a une teneur de 964,4 mg GAE/100g en polyphénols, et riche en caroténoïdes (6420µg/100g).
- L'extrait phénolique a une activité antioxydante importante exprimée en terme de concentration inhibitrice de 50% des radicaux ($IC_{50} = 110,08$ mg/ml).

D'après l'étude de la stabilité oxydative de l'huile de soja au cours de stockage à 65°C, et les résultats de l'indice de peroxyde et les diènes conjugués obtenus, il paraît clairement que :

- L'huile de soja a subi une meilleure résistance à l'oxydation suite à l'ajout des polyphénols et de TBHQ. Ces polyphénols d'origine naturelle sont caractérisés par une capacité antioxydante remarquable, mais le TBHQ synthétique reste plus efficace en raison de sa pureté.
- Les caroténoïdes et le β -carotène sont très sensibles à la chaleur et se dégradent facilement durant un stockage à température élevée. Pour la suite de l'étude, il serait intéressant de reconduire ces essais, évaluer et comparer l'effet antioxydant des caroténoïdes extraits de *C.moshata* sur l'oxydation de l'huile de soja sous des conditions de stockage normales, ensuite le comparant à l'antioxydant synthétique (β -carotène).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abedini A, Phytochemical and biological evaluation of natural compounds of *Hyptis atrorubens* Poit. (Lamiaceae), selected by an antimicrobial screening of 42 plants - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/Structure-de-base-des-flavonoides_fig10_281534054 [accessed 27 May, 2018]

Aguilar-Gutiérrez, F., Zazueta-Morales, J. J., and Camacho-Hernández, I. L. Chemical, Physical, Functional and Nutritional Characterization of the Cehualca Pumpkin (*Cucurbita moschata* D.) cv Cehualca Integral. (2009). Master of Science and Food Technology, Faculty of Biological Chemistry Sciences, University Autonomous of Sinaloa.

Alais C., Linden G., Miclo L, 2008. Légumineuses-protéines, végétales-protéines d'organismes unicellulaires. In : Biochimie alimentaire. 6^e édition de l'abrégé. pp 146-159.

Andres, T.C. Diversity in tropical pumpkin (*Cucurbita moschata*): a review of infraspecific classifications. In: A. Lebeda & H.S. Paris, eds., Proceedings of Cucurbitaceae 2004, pp.107–112. Palacký Univ., Olomouc, Czech Republic.

Anonyme 1; <http://restos86.eklablog.com/photos-f15669/photo-5782991497> (page consulté le 25/05/2018)

Anonyme 2 ; <http://cucurbitophile.fr/var/2000/var.php#> dernière consultation (24/05/2018).

AOAC. Official Methods of Analysis. 17th Ed. Gaithersburg, USA. 2002. 480 p.

Azevedo-Meleiro, C. H., & Rodriguez-Amaya, D. B. Quantitative and qualitative differences in carotenoids composition among *Cucurbita moschata*, *Cucurbita maxima* and *Cucurbita pepo*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (2007), 55(10), 4027-4033.

Bauman H, Edwards S (2015). Food as Medicine: Butternut Squash (*Cucurbita moschata*, Cucurbitaceae) HerbalEGram: 12 (2).

Berset C. Antioxydant phénolique .structure, propriétés, sources végétales .in les polyphénols en agroalimentaire. Ed. Tec & Doc., 2006. Lavoisier p.265-294

Bertoli C., Laëtitia F., Fleith M., Lölinger J., Turini M, 2010. Les lipides. Principes de chimie des constituants et de la technologie des procédés. In : Science et technologie des aliments. pp 105-217.

Bezzala .A . Essai d'introduction de l'arganier dans la zone de M'doukel et évaluation de quelques paramètres de résistance à la sécheresse. Thèse de Magister en Sciences Agronomiques. Université El Hadj Lakhdar, Batna. 2005.p 106.

Bravo L., Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. Nutrition Reviews 1998, 56, 317-333.

Büchler E, 2013. Huiles et graisses. La brochure complète. Pister. pp 38.

Cossut J., Defrenne B., Desmedt C., Ferroul S., Garnet S., Roelstraete L., Vanuxeem M., Vidal D., 2002. Les corps gras : Entre tradition et modernité. Projet réalisé dans le cadre du DESS QUALIMAPA (Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires), Institut Agroalimentaire de Lille. Université des Sciences et Technologies de Lille, Institut d'Administration des Entreprises de Lille, pp 35.

CTA, 2013. Note de synthèse - mise à jour 2013: le secteur des oléagineux. (Agritrade. Le commerce ACP analysé et décrypté) Consulté le 03/05/2018. sur <http://agritrade.cta.int/>.

Cuvelier M.E., Maillard M.N., 2012. Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. OCL 2012 ; 19(2) : 125-132.

DABAT M. H, Li X, Lancon F, Ca-Calim C, Marché international du soja : des flux en profonde recomposition. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 8, Numéro 3, 191-8, Mai - Juin 2001, La filière.

Deng, Gui-Fang & xi, Lin & Xu, Xiang-Rong & Gao, Li-Li & Xie, Jie-Feng & Li, Hua-Bin. (2013). Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 vegetables. Journal of Functional Foods. 5. p260–266.

Doymaz I , The kinetics of forced convective air-drying of pumpkin slices in Journal of Food Engineering 79, (1), 2007, 243-248.

El Gharras, H. (2009), Polyphenols: food sources, properties and applications – a review. International Journal of Food Science & Technology, 44: 2512-2518.

Elong E.N, Billard C, Adenet S, Rochefort K. (2015) Polyphenols, Carotenoids, Vitamin C Content in Tropical Fruits and Vegetables and Impact of Processing Methods Food and Nutrition Sciences,6, 299-313.

FAOSTAT (2008). FAOSTAT Agricultural data: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>

Farmer E. H., Sutton D. A., 2002. Peroxidation in relation to oleifenic structure. In : Foods lipids ; chemistry, Nutrition and Biotechnology. pp 470.

Fu C, Shi H ,Quanhong L. (2006). A Review on Pharmacological Activities and Utilization Technologies of Pumpkin. Plant foods for human nutrition (Dordrecht, Netherlands). 61. p73-80.

Giddey C. Les produits à humidité intermédiaire : Cas particulier du problème de la conservation des produits à humidité intermédiaire .Ed.APRIA. Paris. 1982. pp : 21-28.

Gharby, S & Harhar H & Bouzoubaâ, Z & Elmadani, N & Charrouf, Z. (2015). The Effect of Storage Conditions and Roasting Kernels on Extra Virgin Argan Oil Quality. J. Mater. Environ. Sci.. 6. p254-263.

Gharby S., Harhar H., Bouzoubaa Z., Roudani Z., Chafchaoui I., Kartah B, Charrouf Z, 2013. Effet des Polyphénols extraits des margines sur la stabilité de l'huile de tournesol Sci. 5 (2) (2014) 464-469

Ghedira, K. & Goetz, P. Phytothérapie (2013) 11: 46.

Giménez M.C, Valenzuela G.M, Soro A.S, A.L Tauguinas, Gruszycki M.R, Cravzov A.L, Wirth A. (2014). Evaluation Polyphenol Content and Antioxidant Activity in Extracts of Cucurbita spp Open Access Library Journal, 1, 1-6.

Gonzalez, E & A Montenegro M & Nazareno M ,Mishima B. (2002). Carotenoid composition and vitamin A value of an Argentinean squash (Cucurbita moschata). Archivos latinoamericanos de nutrición. 51. 395-9.

Graille J, 2003. Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In : Lipides et corps gras alimentaires. Collection sciences & techniques agroalimentaires. Edition TEC & DOC. Lavoisier. pp 52-75.

Grubben,GJH et Denton O.A, (2004).Ressources végétales de l'Afrique tropicale 2.légumes [traduction de :Plant Ressources of tropical Africa 2. Vegetables. 2004].Fondation PROTA, Wageningen, Pays-Bas, p 301

Guerreiro L, 2014. Sélection du soja en France : les défis à relever. Colloque national soja-Toulouse.

Guillaume, D., Charrouf, Z., Gharby, S., Harhar, H., El Monfalouti, H., Kartah, B. E., Maata, N., Med. J, 2012. Nutrition metabolic. 5 (2012) 31–38.

Holland,B.,Unwin,I.D. & Buss,D.H.,1991 vegetables, herbs and spices.the fifth supplement to McCance & Widdowson's The Composition of Foods.4th Edition.Royal Society of Chemistry,combridge,united kingdom. pp163

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

InterNutrition Point, 2012. L'actualité de la biotechnologie végétale. No.131. pp 1.

ISO 15305, 1998. Norme international. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de la couleur Lovibond. Première édition 15-09-1998.

ISO 3656, 2002. Norme international. Corps gras d'origines animale et végétale – Détermination de l'absorbance dans l'ultraviolet, exprimée sous la forme d'extinction spécifique en lumière ultraviolette. Troisième édition 2002.

ISO 3960, 2007. Norme international. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice de peroxyde - Détermination avec point d'arrêt iodométrique. Quatrième édition 2007-07-15.

ISO 660, 1996. Norme international. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. Deuxième édition 1996-05-15.

ISO 662, 1998. Norme international. Corps gras d'origines animale et végétale – Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles. Deuxième édition 15-09-1998.

Jacobo-Valenzuela, N., Zazueta-Morales, J. J., Pérez-Castañeda, V., Camacho-Hernández, I. L., Gallegos-Infante, J. A., Rocha-Guzmán, N. E., & González-Laredo, R. F. (2008). Rediscovering Winter Squash (*Cucurbita moschata* D.) cv. Cehualca as a Magic Food in Sinaloa State. 3rd International Congress of Food Science and Food Biotechnology in Developing Countries. AMECA, p 475–478.

Jacobo-Valenzuela, N & Zazueta-Morales, J & Gallegos-Infante, J & Aguilar-Gutierrez, F & Camacho-Hernández, I & Rocha-Guzmán, N & González-Laredo, R. (2011). Chemical and Physicochemical Characterization of Winter Squash (*Cucurbita moschata* D.). *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 39. 34-40. 10.15835/nbha3915848.

Jeantet R., Croguennec T., Schuck P., Brulé G, 2008. Oxydation des lipides. In : Science des aliments. Edition TEC & DOC. Lavoisier. pp 96-120.

Jeuge S., Carlier M., Vendevre J. L., Nancy G, 2012. Ifip. Rapport d'étude. Pôle viandes et charcuteries. pp 1-43.

Kandlakunta, B., Rajendran, A., & Thingnganing, L. (2008). Carotene content of some common (cereals, pulses, vegetables, spices and condiments) and unconventional sources of plant origin. *Food Chemistry*, 106(1), p 85-89.

Karleskind A. coordinateur. Manuel des corps gras. Edition Tec et Doc. Paris.

Labat E, 2013. Le soja : Influence de sa consommation sur la santé humaine et conséquences de l'expansion de sa culture au niveau mondiale. Thèse de doctorat. Université de Toulouse III Paul Sabatier. Faculté des sciences pharmaceutiques. pp 22, 23.

Laguerre M., Lopez-Giraldo L. J., Lecomte J., Pina M., Villeneuve P, 2007. Outils d'évaluation in vitro de la capacité antioxydante. OCL VOL. 14 N° 5 SEPTEMBRE-OCTOBRE 2007. pp 278-292.

Lecerf, J. M., & Fressin, C. (1995). L'intérêt nutritionnel du soja. Nutrition clinique et métabolisme, 9(3), 137-144.

Lee EC, Min DB (1998) Quenching mechanism of b-carotene on the chlorophyll sensitized photo oxidation of soybean oil. J Food Sci 53:1894–1895

Li H.B., Cheng K.W., Wong C.C., Fan K.W., chen F., Tian Y. (2007) Evaluation of antioxidant capacity and total phenolic content of different fraction of selected microalgae. Food Chemistry, 102 : 771-776.

Linden.G, (1981).Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires: Principe des techniques d'analyse Vol.2 .Ed.Collection Science et Technique Agroalimentaire. Paris.434p

Maiani G ., Periago M.J ., Catasta G ., Toti E ., Goñi I ., Bysted A ., Granado-L.F ., Olmedilla Alonso B ., Knuthsen P ., Valoti M ., Böhm V ., Mayer-M.E ., Behnlian D ., Schlemmer U. (2009),Carotenoids: Actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. Molecular Nutrition & Food Research. 53. S194 - S218.

Manach C, Scalbert A, Morand C, Rémésy C, Jiménez L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability, the American Journal of Clinical Nutrition, 79(5):727-47

Mateljan G.(2007) The World's Healthiest Foods. Seattle, WA: George Mateljan Foundation Publishing;[en ligne] <http://www.whfoods.com/genpage.php?tname=foodspice&dbid=63> page consultée (le 27/04/2018)

Messaïd.H, Optimisation du processus d'immersion –réhydratation du système dates sèche-jus d'orange. Thèse de magistère en Génie Alimentaire .Université .M'hamed Bouguara. Boumerdés. 2008.74 p

Mínguez-Mosquera, M. I., Hornero-Méndez, D., & Pérez-Gálvez, A. (2002). Carotenoids and provitamin A in functional foods. In W. J. Hurst (Ed.), Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals (Vol. 1, pp. 101-158). Washington: CRC Press.

Michael Murray, N.D. & Joseph Pizzorno, N.D. with Lara Pizzorno, M.A (2005) The Encyclopedia of Healing Foods. New York, NY: Atria Books; 912p

Molyneux, P. 2004. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. Songklanakarin J. Sci. Technol., 26(2) : 211-219.

Murkovic, M. Zeb, A (2013). Pro-Oxidant Effects of β -Carotene during Thermal Oxidation of Edible Oils. (2013) Journal of the American Oil Chemists' Society 90: p 881-889 90. 10.1007/s11746-013-2221-4.

Muzzaffar S, Baba W.N, Nuzhat Nazir, Masoodi F.A., Bhat M ,Bazaz R, Effect of storage on physicochemical, microbial and antioxidant properties of pumpkin (*Cucurbita moschata*) cand., Cogent Food & Agriculture (2016), 1-13.

Nancy A. Moran & Tyler Jarvik. 2010. Lateral Transfer of Genes from Fungi Underlies Carotenoid Production in Aphids. Science 328 (5978): 624–627

Nations Unies CNUCED, 2016. New York et Genève. Soja. Un profil de produit de base par INFOCOMM. Fonds de la CNUCED pour l'information sur les marchés des produits de base agricoles. Conférence des nations unies sur le commerce et le développement. pp 1-25.

Negi, P. S., Jayaprakasha, G. K., & Jena, B. S. (2003). Antioxidant and antimutagenic activities of pomegranate peel extracts. *Food chemistry*, 80(3), 393-397.

Nicol M, Maudet M., 2000 Caroténoïdes et vitamine A. Actualités, Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 7, Numéro 3, OCL 2000 ; 7(3) : 266–270

Obied H K, Biography of biophenols: past, present and future, Functional Foods in Health and Disease 2013; 3(6):230-241

Oliver .J, Palou .A, Chromatographic determination of carotenoids in foods Journal of Chromatography A, 881 (2000), pp. 543-555

Ozdal.V, Capanoglu. E, Altay. F. (2013).A review on protein–phenolic interactions and associated changes in Food Research International, Vol 51, I 2, 954-970 pp

Parmentier M., Almeck K., Dandjouma ANDJOUMA A, Clergé TCHIEGANG, 2008. Evolution de quelques paramètres de qualité physico–chimique de l'huile de la pulpe des fruits de *Canarium schweinfurthii* au cours du stockage. International Journal of Biological and Chemical Sciences. Int. J. Biol. Chem. Sci. 2(3): 249-257.

Patumi M., Terenziani S., Ridolfi M., Fontanazza G, 2003. Effect of fruit stoning on olive oil quality. Journal of the American oil chemists. Society 80. pp 249-255.

Pedneault K., Leonharts A., Gosselin A., Ramputh A. et J.T. Arnason. Influence de la culture hydroponique de quelques plantes médicinales sur la croissance et la concentration en composés secondaires des organes végétaux. Texte de conférence. Canada. 2001. p: 1-5.

Petkova.Zh.Y , Antova .GA (2015) changes in the composition of pumpkin seeds (cucurbita moschata) during development and maturation. Grasas Aceites, 66 (1).

Pfander H, (1992), Carotenoids: An overview in Methods in Enzymology, Academic Press, 213, 3-13pp.

Pinho F.G.R, Henriques F , Barroca M.J (2011) Mass Transfer Coefficients for the Drying of Pumpkin (Cucurbita moschata) and Dried Product Quality. in: Food and Bioprocess Technology, 2012, 5 (1), 176-183pp

Platon J.F, 1988. Raffinage de l'huile de soja. American Soybean Association. pp 3-19.

Pouzet A, 1992. Sources et monographies des principaux corps gras. IN : Manuel des corps gras. Edition TEC et DOC. Lavoisier. pp 131-136.

Prakash, D., Upadhyay, G., Gupta, C., Pushpangadan, P. and Singh, K.K. (2012)Antioxidant and free radical scavenging activities of some promising wild edible fruits,International Food Research Journal 19 (3)p 1109-1116

Pryde, E. H, 1980. Composition of soybean oil. Handbook of soy oil processing and utilization, pp 13-31.

Pszczola, D. E. (2001). Antioxidants: from preserving food quality to quality of life. Food Technology, 55(6), p51–57.

Rahman K. (2007), studies on free radicals, antioxidants and co-factors, clinical interventions in Aging, vol 2.n°1.219-236 pp.

Rao A.V, Ray M.R., Rao L.G., Lycopene, Advances in Food and Nutrition Research,Academic Press,Volume 51,2006, p 99-164.

Ribereau- gayon, P., 1982. Notions générales sur les composés phénoliques, méthodes générales d'étude des composés phénoliques, In : « composés phénoliques des végétaux ». Ed. dunod, Paris.pp. 173- 201.

Rice-Evans C.A., Miller N.J., Bolwell P.G., Bramley P.M., Pridham J.B. (1995) The relative antioxidant activities of plant derived polyphenolic flavonoids. Free Radical Research 22, 375 383.

Rodriguez-Amaya D.B, Kimura M. , Godoy H.T, Amaya-Farfan J. Updated Brazilian database on food carotenoids: Factors affecting carotenoid composition
Journal of Food Composition and Analysis, 21 (2008), pp. 445-463

Ruiz-Rodriguez B-M, Morales P. et Fernandez-Ruiz V. (2011) Valorization of wild strawberry-tree fruits (*Arbutus unedo* L.) through nutritional assessment and natural production data .Food Research International. 44 ,1244-1253.

Sass-Kiss, A., Kiss, J., Milotay, P., Kerek, M. M., & Toth-Markus, M.,2005 . Differences in anthocyanin and carotenoid content of fruits and vegetables. Food Research International, 38(8-9), 1023-1029.

Servili, M. and Montedoro, G. (2002), Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 104: 602-613.

Sharma Anshu, Dhiman Anju K, Attri Surekha and Thakur Rajni Kant. Comparative evaluation of physico-chemical attributes of different portions of *C. moschata* and *C. maxima* species of pumpkin, International Journal of Chemical Studies 2018; 6(2): 3209-3213pp

Stahl W. et Sies H.1993, physical quenching of singlet oxygen and cis-trans isomerization of carotenoids, Annals of the New York academy of sciences, vol.691.N1 pp 10-19

Stenson, DF , Min DB., 2000. Effects of β -Carotene and Lycopene Thermal Degradation Products on the Oxidative Stability of Soybean Oil, Oil Chem Soc 77: p1153.

Sudhakar P, Singh J, Upadhyay A. K., D. Ram and Mathura R, (2003). Ascorbate and Carotenoid Content in an Indian Collection of Pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.exPoir). Cucurbit Genetics Cooperative Report 26:51-53 pp

Tamer C.E, İncedyi B, Parseker Y.S, Yonak S, Çopure O.U (2010), Evaluation of several Quality Criteria of Low Calorie Pumpkin Dessert: Not. Bot. Hort Agrobot. Cluj 38 (1) 2010, 76-80

Teixeira, J., Gaspar, A., Garrido, E. M., Garrido, J., & Borges, F. (2013). Hydroxycinnamic Acid Antioxidants: An Electrochemical Overview. BioMed Research International, 2013, 251754.

Tsao, R. (2010). Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. Nutrients, 2(12), p 1231–1246.

Valenzuela N , Maróstica-Junior R M, Zazueta-Morales J, Gallegos-Infante J A. (2011). Physicochemical, technological properties and health-benefits of Cucurbita moschata Duchense vs. Cehualca A Review. Food Research International - FOOD RES INT. 44. 2587-2593

Velazquez, E., Tournier, H.A., De Buschiazzo, P.M., Saavedra, G. et Schinella, G.R. 2003. Antioxidant activity of Paraguayan plant extracts. Fitoterapia, 74: 91 – 97

Vermerris W, Nicholson R, Phenolic Compound Biochemistry, Springer Netherlands, 2006 p.276

Villière A., Genot C, 2006. Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. Prix de thèse de L'AFECG. OCL VOL. 13 N° 2-3 Mars-juin 2006. pp 152-159.

Wolff J.P (1991). Analyse et dosage des lipides. In : Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires. Edition Tec et Doc. Lavoisier

Wood R, (1999). The New Whole Foods Encyclopedia: A Comprehensive Resource for Healthy Eating. Middlesex, England: Penguin Books Ltd; 464pp

Wu T, Zhou J , Zhang Y , Cao J. Characterization and inheritance of a bush-type in tropical pumpkin (Cucurbita moschata Duchesne), (2007), Scientia Horticulturae ,Vol 114 N°1 p.1-4

Zhou J , Wu T, Zhang Y , Cao J., 2007. Characterization and inheritance of a bush-type in tropical pumpkin (Cucurbita moschata Duchesne), Scientia Horticulturae ,Vol 114 N°1 p.1-4.

ANNEXES

Annexe I :



Fiche technique de huile alimentaire Soja fini

Description générale : L'huile de soja produite par Cevital Agro-industrie, est fabriquée à partir de l'huile de soja brute après neutralisation, décoloration et désodorisation.

Caractérisation organoleptique :

Odeur	Exempte d'odeur étrangère
Saveur	Exempte de saveur étrangère

Caractéristiques physico-chimiques :

Analyses	Unité	Normes	Méthodes d'essai
Acidité	%	0.12Max	ISO 660 Deuxième édition 1996-05-15
Indice de peroxyde	meq O ₂ /Kg d'huile	10 Max	ISO 3960 Quatrième édition 2007-07-15
Matières volatiles à 105°C	%	0.2 Max	ISO 662 Deuxième édition 1998-09-15
Impuretés insolubles	%	0.05 Max	ISO 663 Quatrième édition 2007-03-01
Oléate de sodium	%	0.005 Max	A.O.C.S Recommended Practice Cc 17-95 Changed 1995
Indice de réfraction à 40°C	n 40/D	1.466 - 1.470	ISO 6320 Quatrième édition 2000-03-15
Densité apparente à 20°C	g/ml	0.919 - 0.925	ISO 6883 Quatrième édition 2007-05-01
Couleur (5P et 1/4)	-	R 1.2 / J 12	ISO 15305 Première édition 1998-09-15
Fer (Fe)	mg/Kg	1.5 Max	A.O.C.S méthode off Ca 18b-91 (03)
Cuivre (Cu)	Mg/Kg	0.1 Max	A.O.C.S méthode off Ca 18b-91 (03)

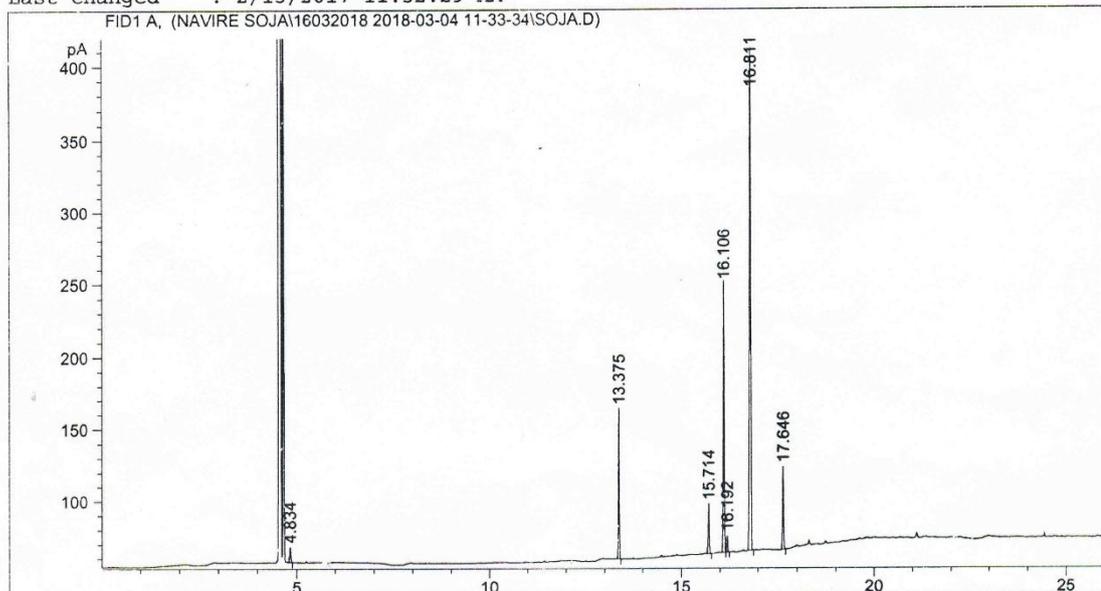
Annexe II : Profil en acides gras de l'huile de soja.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\NAVIRE SOJA\16032018 2018-03-04 11-33-34\SOJA.D
 Sample Name: HB SOJA DU 15032018

```

=====
Acq. Operator   :                               Seq. Line :    1
Acq. Instrument : Instrument 1                 Location  : Vial 101
Injection Date  : 3/4/2018 11:36:10 AM        Inj       :    1
                                                Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\NAVIRE SOJA\16032018 2018-03-04 11-33-34\AG1C.M
Last changed    : 10/23/2016 3:28:45 PM by louiza
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\COOLDOWN.M
Last changed    : 2/13/2017 11:52:29 AM
=====
  
```



```

=====
                          Area Percent Report
=====
  
```

```

Sorted By      :      Signal
Multiplier:    :      1.0000
Dilution:      :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area
1	4.834	BB	0.0315	20.94440	10.39976	1.30033
2	13.375	BB	0.0258	175.78542	103.73053	10.91359
3	15.714	BB	0.0324	68.38031	34.02128	4.24537
4	16.106	BV	0.0298	360.56254	184.72327	22.38568
5	16.192	VB	0.0296	21.94018	11.32058	1.36215
6	16.811	BB	0.0378	851.70276	344.90747	52.37774
7	17.646	BB	0.0307	111.36513	57.22094	6.91414

```
Totals :                               1610.70123  746.32383
```

Instrument 1 3/4/2018 1:22:31 PM

Annexe III: Indices de peroxydes (meqO₂/Kg) de l'huile de soja au cours stockage

Temps (jrs) Echantillons	0	8	16	24	32
Témoin	0,79	23,93	58,06	78,34	92,4
Cat-75	0,79	28,43	68,28	89,38	106,53
Cat-100	0,79	23,45	61,34	85,56	97,96
Poly-75	0,79	24,97	48,38	84,61	93,66
Poly-100	0,79	21,47	54,23	76,64	90,9
β-cat75	0,79	19,24	58,6	87,62	112,7
β-cat100	0,79	31,94	72,73	117,7	121,47
TBHQ-75	0,79	12,92	54,82	88,62	101,3
TBHQ-100	0,79	10,72	54,11	84,91	104,74

Annexe IV : Coefficients d'extinction spécifique à 232nm de l'huile de soja.

Temps (jrs) Echantillons	0	8	16	24	32
Témoin	3,88	4,0206	4,2108	4,182	4,056
cat75	3,88	4,148	4,309	4,343	3,90124
cat100	3,88	4,213	4,2904	4,381	4,144
polyph75	3,88	4,081	4,202	4,203	4,029
polyph100	3,88	4,104	4,1527	4,18	4,132
bcat75	3,88	4,0924	4,245	4,2629	4,0212
bcat100	3,88	4,03164	4,2991	4,278	3,9158
TBHQ75	3,88	3,99	4,0966	4,109	4,144
TBHQ100	3,88	3,97	4,091	4,139	4,012

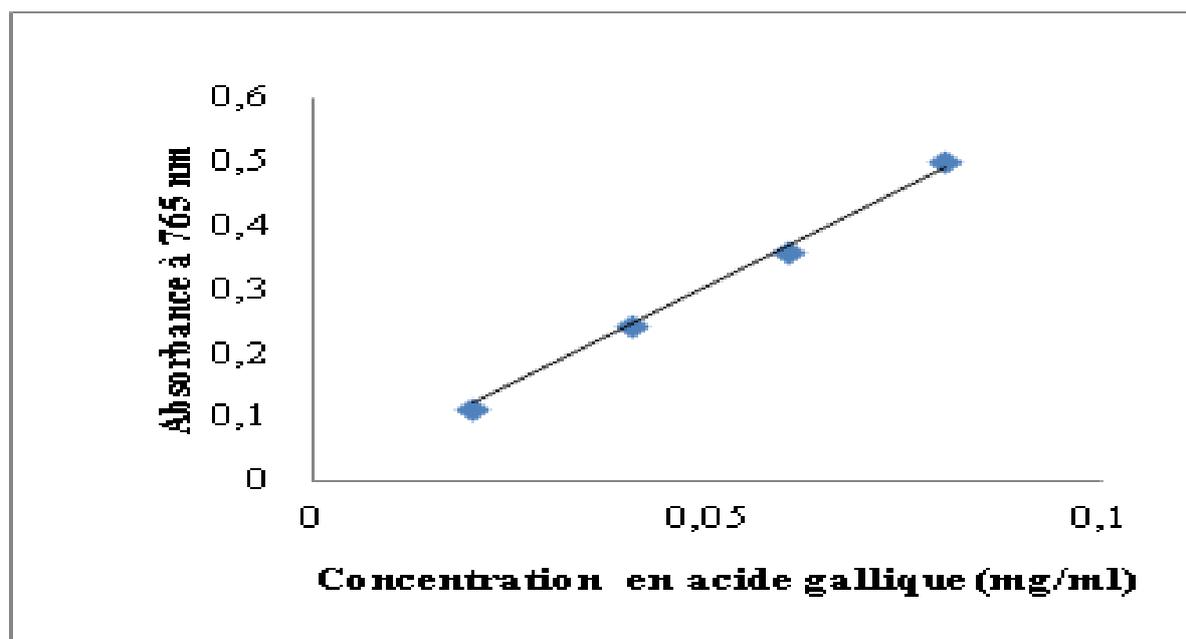
Tableau V: Coefficients d'extinction spécifique à 268nm de l'huile de soja.

Jours	0	8	16	24	32
Témoin	3.518	3.621	3.7947	3.860	3.992
Cat-75	3.518	3.798	3.83	3.96	4.192
Cat-100	3.518	3.749	3.896	4.2039	4.343
β-cat 75	3.518	3.908	3.928	3.977	4.033
β-cat 100	3.518	3.987	4.088	4.411	4.691
Poly-75	3.518	3.676	3.981	4.172	4.224
Poly-100	3.518	3.604	3.839	3.955	3.980
TBHQ-75	3.518	3.962	4.044	4.298	4.439
TBHQ-100	3.518	3.840	4.197	4.183	4.486

Annexe VI : Résultats d'absorbance à 532 nm de l'huile de soja.

jours	8	16	24	32
témoin	0,155	0,196	0,217	0,368
cat-75	0,205	0,236	0,29	0,461
cat-100	0,181	0,217	0,272	0,393
β -cat 75	0,145	0,248	0,258	0,352
β -cat 100	0,166	0,182	0,276	0,517
poly-75	0,135	0,203	0,258	0,351
poly-100	0,143	0,229	0,236	0,319
TBHQ-75	0,152	0,192	0,217	0,328
TBHQ-100	0,155	0,21	0,229	0,325

Annexe VII : Courbe d'étalonnage des polyphenols



Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité antioxydante des polyphénols et caroténoïdes extraits à partir de la courge «*Cucurbita moschata*» et leur possible valorisation en tant qu'antioxydants naturels. Leur activité a été comparée à celle d'antioxydants synthétique: le tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) et le β -carotène. Deux concentrations (75 et 100ppm) de chaque antioxydant ont été additionnées séparément à des échantillons d'huile de soja, et la stabilité de cette huile a été mesurée par oxydation accélérée aux conditions de stockage stimulé (test accéléré à 65°C) pendant 32 jours. L'évolution de l'état d'oxydation a été mesurée par l'indice de peroxyde (IP), l'extinction spécifique dans l'ultraviolet et le test à l'acide thiobarbiturique. L'extrait phénolique a révélé une activité antioxydante en utilisant le test au DPPH de 110,08 mg/ml, et les résultats obtenus ont montré que l'huile de soja traitée avec les polyphénols et le TBHQ ont subi une détérioration oxydative moins accentuée que celle du témoin (sans additifs), sachant que le TBHQ a donné une meilleure activité antioxydante. Tandis que l'huile de soja traitée avec les caroténoïdes et le β -carotène a subi une oxydation plus forte que celle du témoin, causée par la dégradation thermique de ces derniers qui réagissent comme des pro-oxydants.

Mots-clés : courge, huile de soja, oxydation, antioxydants, test accéléré.

Abstract

The aim of this work is to study the antioxidant capacity of polyphenols and carotenoids extracted from a squash «*Cucurbita moschata*» and the possibility to promote them as natural antioxidants. Their activity has been compared to that of synthetic antioxidants: Tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) and β -carotene. Two concentration (75 and 100ppm) of each antioxidant were separately added to samples of soybean oil. To quickly assess the effect of antioxidants on the stability of the oil, we conducted an accelerated oxidation under storage conditions in an oven (accelerated test at 65 ° C) for 32 days. The evolution of the oxidation state was measured by the peroxide (IP), specific extinction in the ultraviolet and thiobarbituric test. phenolic extract revealed antioxidant activity using the DPPH test of 110.08mg/ml and the results showed that the soybean oil containing polyphenols and TBHQ have undergone oxidative damage less pronounced than that of the reference (no additives) knowing that TBHQ has given a better antioxidant activity. While soybean oil containing carotenoids and β -carotene has undergone stronger oxidation than that of the reference caused by thermal degradation of carotenoids and β -carotene that react as pro-oxidants.

Keywords: squash, soybean oil, oxidation, antioxidants, accelerated test.