

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 des Sciences Alimentaires
Spécialité : Sciences des corps gras



Réf :.....

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

MASTER

Thème

**Amélioration de la stabilité oxydative des
huiles raffinées**

Présenté par :

CHIDAH Basma & DJEZZAR Samira

Soutenu le : **21 septembre 2021**

Devant le jury composé de :

Mme. LEHOUCHE Rahima
M. TAMENDJARI Abderezak
Mme. SOUFI Ouahiba

MCB Président
Professeur Encadreur
MCA Examineur

Année universitaire : 2020/ 2021

Remerciement

Nous remercions, en premier lieu ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage et de nous avoir aidé à mener ce modeste travail à terme.

Nous tenons à présenter nos très sincères remerciements à notre encadreur Monsieur TAMENDJARI Abderezak, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de nous encadrer dans ce travail, nous le remercions encore pour l'aide et pour les conseils précieux qu'il nous a fournis, pour ses encouragements et la confiance qu'il nous a accordés.

Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble des membres du jury : Madame LEHOUCHE Rahima qui a bien accepté de présider le jury et à Madame SOUFI Ouahiba pour l'honneur qu'elle nous fait d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury. Nous les remercions aussi pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce mémoire,

Pour finir, nous adressons nos remerciements les plus distingués à nos familles et nos amis pour leur aide morale et leur soutien et toute personne qui nous a aidés de près ou de loin à la réalisation de ce modeste projet de fin d'étude de master

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents Ahmad et Samia

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous, Vous n'avez jamais cessés de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études Je vous remercie du fond du cœur pour tout l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours. Puisse le tout puissant vous donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour.

A ma très chères grande sœur Leila, son mari Aziz et leurs trois filles Elina , Kamilia et Dalia

Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur, merci d'être une source d'appui et de motivation, je n'oublierai jamais le soutien que vous m'avez toujours apporté. Merci à Elina , Kamilia et Dalia qui nous procurent la joie et le bonheur.

A mes très chers frères Samir et Mabrouk,

Je vous suis très reconnaissante, merci pour votre soutien et votre aide précieuse.

A ma très chère sœur Feriel

Merci d'être toujours là pour moi et à mes côtés, merci pour ton amour, soutien et Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent.

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

A tous mes amies e qui m'ont toujours soutenu Lyliia, Samhia , Samira .

Vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter.

Basma.

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail et ma profonde gratitude :

A ceux qui sont mon exemple dans la vie, qui m'ont donné de l'amour ; de la tendresse et de la force, mes très chères parents ; que Dieu vous Protège et vous procure bonheur, santé et longue vie.

A mes adorables frères Hafid, Moussa, Adél

A ma très chère soeur Sihem et son mari Massi

A mon chère fiancé fetah qui est toujours a mes côtés

A Mes cousins et cousines.

À Celle avec qui j'ai partagé mon travail «Basma chidah» et sa famille

A mes très chères amis (es) en particulier sihem ,farida, Lylia ,Samhia ,et à tous ceux qui me sont chers.

A toute la promotion science des corps gras2021

Samira .

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction 1

Chapitre I : Les huiles végétales

I.	Composition des huiles végétales	2
I.1.	La fraction saponifiable	2
I.1.1.	Les glycérides	2
I.1.1.a.	Les triglycérides	2
I.1.1.b.	Glycérides partiels	3
I.1.2.	Les acides gras	3
I.1.2.a.	Les acides gras saturés (AGS)	4
I.1.2.b.	Les acides gras mono-insaturés (AGMI)	4
I.1.2.c.	Les acides gras polyinsaturés(AGPI)	4
I.1.3.	Composition en acides gras des huiles	5
I.1.4.	Les phosphatides	6
I.2.	La fraction insaponifiable	7
I.2.1.	Les hydrocarbures	7
I.2.2.	Les stérols	7
I.2.3.	Les pigments colorés	8
I.2.3.a.	Les chlorophylles	8
I.2.3.b.	Les caroténoïdes	8
I.2.4.	Les tocophérols	9
I.2.5.	Les cires	10
II.	Raffinage des huiles	10
II.1.	Les étapes de raffinage	10
II.2.	Composés éliminés au cours du raffinage	12

Chapitre II : L'oxydation

I.	Définition de l'oxydation.....	13
II.	Facteurs influençant l'oxydation	13
III.	Mécanisme de l'oxydation des lipides.....	14
III.1.	Auto-oxydation.....	14
III.2.	Photo-oxydation	16
III.3.	Oxydation enzymatique :	17
IV.	La cinétique de l'oxydation des lipides :	18
V.	Les Produits formés au cours de l'oxydation des lipides	18
V.1.	Produits primaires de la réaction d'oxydation.....	18
V.2.	Produits secondaires d'oxydations	19
VI.	Effets de l'oxydation sur les huiles.....	19
VII.	Méthodes de détermination de l'état d'oxydation et évaluation oxydative des huiles	19
VII.1.	Méthodes de détermination de l'état d'oxydation des lipides	19
VII.2.	Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des huiles	21

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

I.	Les antioxydants	26
I.1.	Définition	26
I.2.	Mécanisme d'action des antioxydants	26
I.3.	Rôles biologiques	27
II.	Différents antioxydants.....	28
II.1.	Antioxydants synthétiques.....	28
II.2.	Antioxydants naturels	29
III.	Amélioration de la stabilité oxydative des huiles	32
III.1.	Application d'antioxydants naturels	32
III.1.1.	Huile de soja	35
III.1.2.	Huile de tournesol.....	36
III.1.3.	Huiles d'olive (HOVE, raffinée).....	38

III.1.4.	Autres huiles	38
III.2.	Amélioration de la stabilité oxydative de l'huile par mélange d'huile.....	40
III.2.1.	Présentation de quelques huiles	40
III.2.2.	Quelques mélanges	40
III.2.2.a.	Mélange avec le son de riz	40
III.2.2.b.	Mélange avec l'huile de sésame	41
III.2.2.c.	Mélange avec l'huile d'olive	42
III.2.2.d.	Mélange avec l'huile de tomate :	43
III.2.2.e.	Mélange d'huile non raffinées.....	44
III.3.	Amélioration par des plantes aromatiques (Les huiles essentielles)	45
III.4.	Amélioration de la stabilité oxydative de l'huile par encapsulation d'huiles végétales.....	46
	Conclusion	48

Références bibliographiques

Résumé

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Triglycéride Mixte	2
Figure 2 : Formule chimique de quelques acides gras	3
Figure 3 : L'acide Oléique $C_{18}: 1\omega_9$	4
Figure 4 : L'acide Linoléique $C_{18}: 2\omega_6$	4
Figure 5 : L'acide α -Linoléique $C_{18}: 3\omega_3$	5
Figure 6 : Structure de quelques glycéropholipides	7
Figure 7 : Structure chimique de squalène	7
Figure 1 : Les différentes étapes de raffinage des huiles végétales	11
Figure 9 : Représentation simple du processus d'initiation de l'oxydation des lipides	15
Figure 10 : Mécanisme d'initiation de la peroxydase des lipides par l'activité lipoxygénasique.....	17
Figure 11 : Représentation simplifiée de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés	18
Figure 12 : Appareil de mesure de stabilité oxydative (test de Rancimat).....	21
Figure 13 : Temps d'induction à l'oxydation en heure déterminé par le Rancimat	22
Figure 14 : Action préventive des antioxydants	26
Figure 15 : Structure chimique des principaux antioxydants synthétiques	28
Figure 16 : Principaux composés naturels possédant des propriétés antioxydantes	29
Figure 17 : Effet de la dose d'OLE ajoutée à l'huile de soja sur l'augmentation de la période d'induction (h) avec le Rancimat.....	35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Le pourcentage d'acide gras insaturé de quelques huiles végétales.....	6
Tableau II : Phytostérols constituant dans l'huile végétale (mg/100 g)	8
Tableau III: Composant de la vitamine E dans différentes huiles.....	9
Tableau IV : Composés éliminés durant le raffinage	12
Tableau V : Les facteurs favorisant l'oxydation	14
Tableau VI : Les mécanismes d'oxydation des lipides	14
Tableau VII: Méthodes d'évaluations de l'état d'oxydation des huiles	20
Tableau VIII : Résumé des tests de mesure (test de schaal) de quelques études publiées sur la stabilité à l'oxydation de plusieurs huiles	24
Tableau IX : Résumé des tests de mesure (test de rancimat) de quelques études publiées sur la stabilité à l'oxydation de plusieurs huiles	25
Tableau X : Exemples des méthodes d'extraction d'antioxydants caroténoïdes	31
Tableau XI : Exemples des méthodes d'extraction d'antioxydants phénoliques	32
Tableau XII: Antioxydants naturels ajoutés aux huiles : Type d'extrait, en huile et stabilité thermique à l'oxydation	33
La suite de Tableau XII : Antioxydants naturels ajoutés aux huiles : Type d'extrait, en huile et stabilité thermique à l'oxydation	34
Tableau XIII : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile de son de riz.....	41
Tableau XIV: Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile de sésame.....	42
Tableau XV : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile d'olive.....	43
Tableau XVI : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile de tomate.....	44

Liste d'abréviation :

AGPI : Acides gras polyinsaturés

AGMI : Acides gras mono-insaturés

AGS : Acides gras saturés

A.V : Indice d'acide (acidity value)

BHA : Hydroxyanisole butylé (butylated hydroxy anisole)

BHT : Hydroxytoluène butylé (butylated hydroxyl toluene)

EVOO : Huile d'olive extra-vierge (extra virgin olive oil)

FSO : Huile de graines de lin (flaxseed oil)

KHO : L'huile de coque de Kolkhoung (*Pistacia khinjuk*) (kolkhoung hell oil)

MOO : Huile de moringa (moringa oil)

OFE : Extrait d'olive (olive fruit extract)

OLE : Extraits de feuilles d'olivier (olive leaves extract)

OLEN : Extrait de feuilles d'olivier encapsulé dans des nano-émulsions primaires Eau/Huile (OLE encapsulated in primary W/O nano-emulsions)

OLENWP : Extrait de feuilles d'olivier en Eau/Huile /Emulsions stabilisées par mélange de concentré de protéine de lactosérum-pectine (OLE in W/O/W emulsions stabilized by mixture of whey protein concentrate-pectin)

OLEW : Extrait de feuilles d'olivier en Eau/Huile/Emulsions stabilisées par WPC seul (OLE in W/O/W emulsions stabilized by WPC alone)

OO: Huile d'olive (olive oil)

OPE : Extrait de grignons d'olive (olive pomace extract)

P.V : Indice de peroxyde (peroxide value)

RBO : Huile de son de riz (rice bran oil)

ROO: Huile d'olive raffiné (refined olive oil)

SBO : Huile de soja raffiné (soybean oil)

SEO : Huiles de sésame (sesame oil)

SFO : Huile de Tournesol (sunflower oil)

TBHQ : La tert-butyl hydroquinone (tertiary butyl hydroquinone)

TLE : Extrait riche en lycopène de tomate (tomato lycopene-rich extract)

USM , UHO : Matières insaponifiables de l'huile de coque de Kolkhoung
(unsaponifiable matter of kolkhoung hell oil)

VS : Versus (par opposition à, contre, en face de)

A red scroll graphic with a dark red border and rounded corners. The scroll is unrolled, showing a white background in the center. The word "Introduction" is written in a black, cursive font on the white background.

Introduction

Introduction :

Les huiles et graisses végétales jouent un rôle majeur dans notre alimentation; nous les consommons directement sous forme d'huile raffinée ou vierge, ou bien indirectement via de nombreux produits de l'industrie agroalimentaire (**Pages-XatrtA-Pares, 2008**).

L'oxydation des lipides est l'une des principales causes de détérioration de la qualité des produits dans l'industrie alimentaire, en particulier ceux riches en acides gras polyinsaturés (AGPI) tels que les huiles de graines comestibles (**Ramadan et Wahdan, 2012**). En plus des saveurs et des arômes indésirables, l'oxydation des acides gras réduit la qualité nutritionnelle des aliments et peut conduire au développement de composés toxiques (**Mazaheri et al., 2019**).

L'oxydation des lipides se produit dans des conditions aérobies et peut être catalysée par divers facteurs tels que la température, la lumière, les enzymes et les métaux de transition. Ces facteurs peuvent se produire pendant l'élaboration ou le stockage du produit. Ces réactions d'oxydation provoquent des changements irréversibles du goût, la flaveur, la couleur, la texture des produits, ce qui entraîne la réduction de la durée de vie du produit (**Rahmani, 2007**).

De nombreuses stratégies peuvent être utilisées pour augmenter la stabilité à l'oxydation de l'huile pendant le traitement et le stockage (**Grosshagauer et al., 2019**). L'hydroxytoluène butylé (BHT) et l'hydroxyanisole butylé (BHA), mais aussi la tertibutylhydroquinone (TBHQ) et le gallate de propyle sont des exemples courants d'antioxydants synthétiques utilisés dans l'industrie des huiles végétales pour retarder les réactions d'oxydation (**Carocho et Ferreira, 2013**). De nos jours, en raison de leurs effets néfastes possibles sur la santé humaine, il existe une tendance à remplacer les antioxydants synthétiques par des composés naturels (**Kaseke et al., 2021**).

De nombreuses matières végétales, telles que les fruits et légumes ainsi que les herbes et les épices, représentent des sources précieuses d'antioxydants. Ces dernières années, les déchets issus de l'agriculture et des procédés industriels agroalimentaires se sont révélés être des sources intéressantes pour la récupération de composés bioactifs (**Kaseke et al., 2021**). D'autres méthodes peuvent être également utilisées : mélange d'huile, encapsulation...

L'objectif de notre mémoire est la recherche des meilleures méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles raffinées, d'où cette recherche bibliographique qui inclut la composition des huiles végétales, les mécanismes d'oxydation des lipides et les différentes méthodes d'amélioration de la stabilité oxydatives des huiles.

A horizontal red scroll graphic with rounded ends and a slight shadow, containing the chapter title.

Chapitre I

Chapitre I : Les huiles végétales

I. Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont riches en acides gras insaturés. Elles sont essentiellement constituées de deux fractions : fraction saponifiable et fraction insaponifiable.

I.1. La fraction saponifiable

Selon **Jeantet *et al.* (2006)**, cette fraction est un mélange constitués majoritairement de triglycérides et en minorité des acides gras libre et glycérides partiels.

I.1.1. Les glycérides :

Les glycérides sont des esters d'acides gras se divise en trois types de substance. (mon-glycérides), deux (di-glycérides) ou trois (triglycérides).

I.1.1.a. Les triglycérides

Un triglycéride est un produit ester obtenu à partir d'une molécule de glycérol et de trois molécules d'acides gras (**Seniha Guner *et al.* 2006**). Ce sont les constituants essentiels des huiles raffinées, elles représentent 98 à 99%.

La figure 1 montre un exemple de triglycéride mixte formé de la base glycérol (à gauche) et de 3 acides gras (de haut en bas : acide palmitique C 16:0, acide oléique C 18:1 ω9 et acide α-linolénique C18:3 ω3).

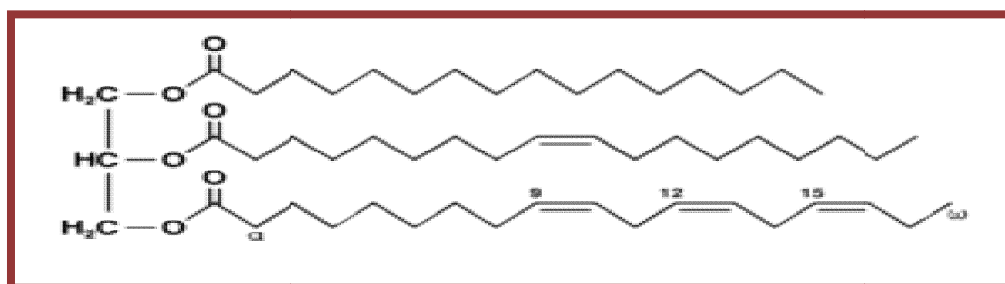


Figure 1: Triglycéride Mixte (**Metrohm, 2020**).

Chapitre I : Les huiles végétales

I.1.1.b. Glycérides partiels

L'acylation du glycérol par 1 acide ou 2 acides gras (le même ou différents) seulement conduit à des glycérides partiels : monoacylglycérols (ou mono glycérides) et diacylglycérols (di glycérides) présents en très faibles quantités (**Poisson et Narce, 2003**).

I.1.2. Les acides gras

Sont les constituants principaux des lipides. La figure 2 donne quelques exemples des acides gras. On trouve ainsi des acides gras à chaînes courtes (AGCC : 4 à 6 atomes de C), moyennes (AGML : 8 à 12 C), longues (AGCL : 14 à 18 C) et très longues (AGCTL : 20 C ou plus) (**Cuvellier et Maillard, 2012**).

Acide gras	Nom systématique	Structure x:y	Formule
Laurique	dodécanoïque	12:0	C12H24O2
myristique	tétradécanoïque	14:0	C14H28O2
Palmitique	Hexadécanoïque	16:0	C16H32O2
Stéarique	Octadécanoïque	18:0	C18H36O2
Arachidique	Eicosanoïque	20:0	C20H40O2
Béhénique	docosanoïque	22:0	C22H44O2
Lignocérique	tétracosanoïque	24:0	C24H48O2
Oléique	cis-9-octadécénoïque	18:1	C18H34O2
Linoïque	cis-9, cis-12-	18:2	C18H32O2
	Octadécadiénoïque		
Linoléique	cis-9, cis-12, cis-15-	18:3	C18H30O2
	Octadécatriénoïque		
Érucique	cis-13-Docosénoïque	22:1	C22H42O2

Figure 2: Formule chimique de quelques acides gras (**Alam et Rahman, 2013**)

Chapitre I : Les huiles végétales

Les acides gras se divisent en trois catégories :

I.1.2.a. Les acides gras saturés (AGS)

Ne contenant aucune double liaison (saturation) et ont pour formule chimique générale : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-COOH}$. Acide palmitique et l'acide stéarique sont les plus représentatifs.

I.1.2.b. Les acides gras mono-insaturés (AGMI)

Contenant une seule double liaison (insaturations).

La figure 3 montre un exemple de l'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (ω_9) ce qui s'écrit $\text{C}_{18}:1\omega_9$.

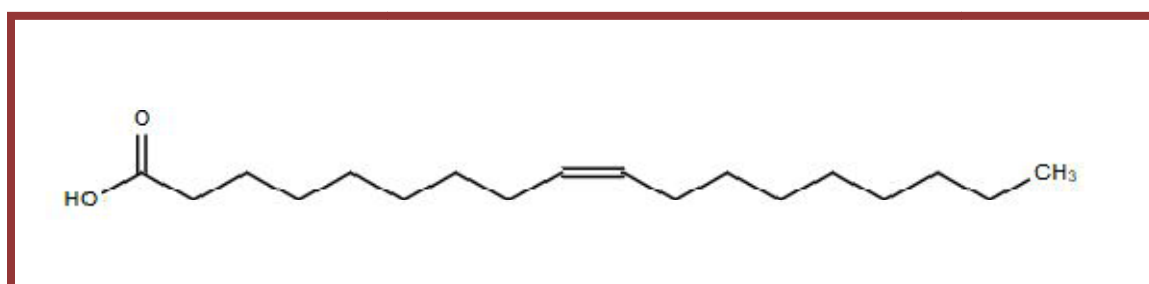


Figure 2 :L'acide oléique $\text{C}_{18}:1\omega_9$ (Yeboah *et al.*, 2020)

I.1.2.c. Les acides gras polyinsaturés (AGPI)

D'après Saini (2017), les AGPI contenant deux, trois (voire plus) doubles liaisons (insaturations). Il existe deux familles d'acides gras polyinsaturés essentiels, nommés n-3 (ou oméga-3) et n-6 (ou oméga-6) par rapport à la position de la dernière double liaison et à C terminale. Deux acides gras sont à l'origine de ces familles. Il s'agit de l'acide α -linoléique, le précurseur des oméga-3 et l'acide linoléique qui est le précurseur de la famille des oméga-6. Ces deux acides gras sont indispensables car ils ne sont pas synthétisés par l'organisme ; seule l'alimentation peut nous les fournir.

❖ Acide linoléique $\text{C}_{18}:2\omega_6$ (figure 4).

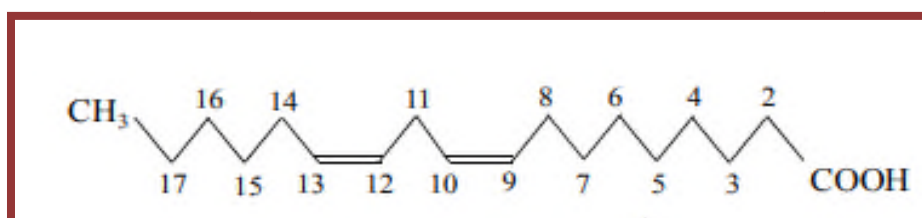


Figure 4 : L'acide linoléique $\text{C}_{18}:2\omega_6$ (Pascale, 2011)

Chapitre I : Les huiles végétales

- ❖ Acide linoléique $C_{18} : 3\omega_3$ (figure 5).

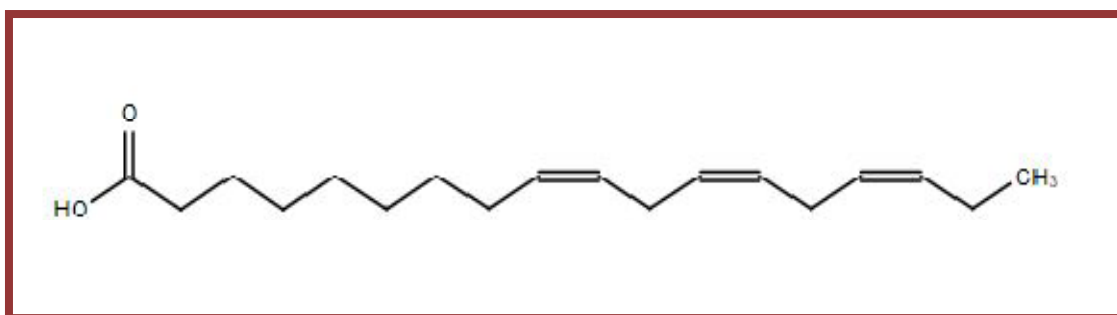


Figure 5 : L'acide α -linoléique $C_{18} : 3\omega_3$ (Yeboah *et al.*, 2020)

I.1.3. Composition en acides gras des huiles

Selon Lecerf (2011), parmi les huiles les plus courantes, on distingue :

- **Les huiles à forte teneur en acide linoléique (oméga 6)**, parmi lesquelles on retrouve les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de carthame...
- **Les huiles à teneur élevée en acide alpha-linolénique (oméga 3)**, comprenant les huiles de noix, de colza, de germe de blé, de soja, de pépin de cassis...
- **Les huiles à teneur élevée en acide oléique (oméga 9)**, et notamment l'huile d'olive, d'arachide, de sésame, de colza... Certaines sont donc à la fois riches en acide linoléique et en acide alpha-linolénique (soja), ou en acide oléique et en acide alpha-linolénique (colza).
- **Les huiles à teneur élevée en acides gras saturés**, dont l'huile de palme, de palmiste, de coprah, de karité, ou encore de cacao.

Le tableau ci-dessous (I) résume le pourcentage en acides gras de quelques huiles végétales (Yeboah *et al.*, 2020).

Chapitre I : Les huiles végétales

Tableau I: e pourcentage d'acide gras de quelques huiles végétales (Yeboah *et al.*, 2020)

Huile	Nom botanique	AGS%	AGMI%	AGPI%	% Total AGI (AGMI+AGPI)
Palmiste	<i>Elaeis guineensis</i>	52,1-85,01	14,6-38,6	2,4-11,6	17,0-50,2
Tournesol	<i>Helianthus annuus</i>	8,8-11,3	21,1-30,0	59,0-70,0	80,1-100
Soja	<i>Glycine max</i>	10,40-18,70	17,70-26,10	55,30-66,60	73,0-92,7
Colza	<i>Brassica napus</i>	7,2-8,6	58,5-68,0	24,7-33,9	83,2-101,9
Olive	<i>Olea europaea</i>	13,2-16,0	73,0-83,0	5,1-13,0	78,1-96 ,0
Noisette	<i>Corylus avellana</i>	6,30-16,7	55,0-60,1	14,8-33,4	69,8-93,5
Pistache	<i>Pistacia atlantica</i>	9,3-28,0	8,56-49,57	6,42-36,62	14,98-86,19

I.1.4. Les phosphatides

Les phosphatides ou les phospholipides sont des composés minoritaires (figure 6) que l'on trouve dans certaines huiles brutes. Il s'agit de composés constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en position 1 et 2 par des acides gras et en 3 par un phosphate qui peut être lui-même estérifié soit par un amino-alcool soit par un polyol (Juan et Garrido , 1999).

Chapitre I : Les huiles végétales

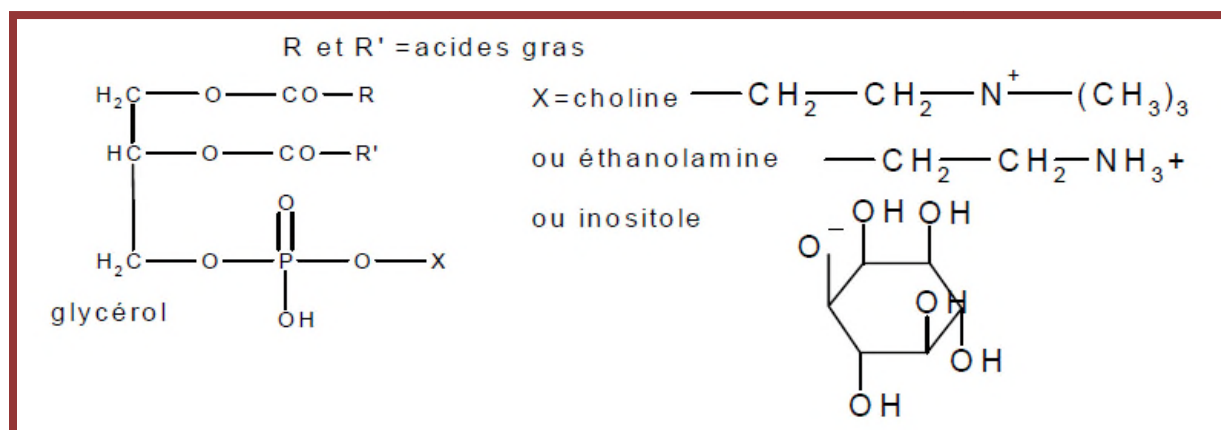


Figure 3: Structure de quelques glycérophospholipides (Aboiron et Hameury, 2004)

I.2. La fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale est composée des constituants qui ne participent pas à la réaction de saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin. Elle représente en général une teneur de 0,2 à 2%, comprend : les hydrocarbures, les stérols, les pigments colorés, les tocophérols, les alcools terpéniques, les composés phénoliques, les cires.

I.2.1. Les hydrocarbures

Ce sont des chaînes carboniques linéaires ou cycliques, saturés ou insaturés. L'insaponifiable des lipides naturels contient toujours une petite quantité d'hydrocarbures divers : des hydrocarbures aliphatiques saturés ou insaturés, des hydrocarbures d'origines terpénique (Denise, 1992).

La figure 7 représente un exemple d'hydrocarbure le squalène.

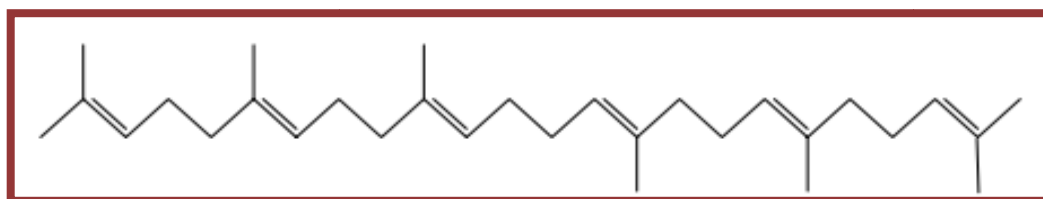


Figure 7 : Structure chimique de squalène (Verleyen, 2002).

I.2.2. Les stérols

Les stérols végétaux ou phytostérols sont des composés cycliques, naturellement présents en faible quantité dans les huiles végétales (Denise, 1992).

Chapitre I : Les huiles végétales

Le tableau ci-dessous représente les quantités phytostérols dans quelques huiles végétales (mg/100 g).

Tableau II : Phytostérols constituant dans l'huile végétale (mg/100 g) (Yeboah et al. 2020)

Huile	β -Sitostérol	Stigmastérol	Campestérol	Cholestérol	δ 5-Avenasterol	δ 7-Avenasterol	δ 7-Stigmastérol	Total phytosterol
Sésame	2730-14251	330-854	1-7	-	404-1542	44-1281	13-1886	4506-18957
Tournesol	950-3000	200-400	140-450	-	nd-200	50-250	180-500	2440-4550
soja	990-2210	290-690	350-830	-	40-150	20-170	30-90	1840-4090
Colza	1489-3340	9-38	1145-2655	19-65	101-382	1,0	ns	3267-7213
Olive	1545-1851	16-26	59-62	0,11-0.29	158-214	8-14	1-4	1800-2300
Noisette	1052-1666	10-18	44-87	nd	41-65	6-11	7-17	1458-1956
Noix	974,09-1494,5	2,98-5,78	45,98-88,02	4,05- 6,33	40,84-83,89	1,00-2,60	1,88- 8,60	1085,60-1573,63

ns-non signalé, nd-non détecté.

I.2.3. Les pigments colorés

On trouve deux principaux pigments dans les huiles qui sont les chlorophylles et les caroténoïdes.

I.2.3.a. Les chlorophylles

Les chlorophylles sont des pigments verts des végétaux, jouent un rôle fondamental dans la photosynthèse. Elles sont liposolubles, notamment du fait de la présence de la chaîne phytyle (Poisson et Narce, 2003). On les trouve sous forme a et b.

I.2.3.b. Les caroténoïdes

Ce sont des tétra-terpènes provenant de l'évolution du lycopersène. Hydrocarbure a huit doubles liaisons non conjuguée à quarante atomes de carbone. Ils contribuent à la coloration des huiles végétales (Denise, 1992).

Chapitre I : Les huiles végétales

I.2.4. Les tocophérols

Les tocophérols sont relativement abondants dans les huiles végétales brutes dont ils sont les protecteurs naturels. Les teneurs généralement varient de 200 à 1400ppm. Une partie disparaît au cours du raffinage surtout lors de la désodorisation. Lorsqu'ils sont estérifiés, ils possèdent une activité vitaminique E (**Denise, 1992**).

Les quantités de tocophérols et tocotriénols de quelques huiles végétales sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III : Composant de la vitamine E dans différentes huiles (**Yeboah et al., 2020**)

Huile	Tocophérols				Tocotriénols	
	α -(μg)	β -(μg)	γ -(μg)	δ -(μg)	α -(μg)	β -(μg)
Palmiste	36,2-44	58,3-248	3,1-257	53,4	1088,8	796,8
Tournesol	92,7-368	4,64-21,7	0,53-19,3	0,3-0,93	0,11-1,1	-
Colza	153-256	nd	396-474	9,8-19	0,4	-
Olive	33-219	0,6-10,2	0,1-11,9	0,7-22	nd-3,1	nd-0,7
Noisette	87-336,40	2-28	5-47	0,3-4,5	nd-1,4	nd-1,1
Noix	4,28- 12,81	0,57- 3,24	162- 358	16,76- 44,73	-	-

- non détecté.

I.2.5. Les cires

Il s'agit d'esters d'acides gras (20 à 28 carbones) et alcools gras à longues chaînes (22 à 30 atomes de carbone), présents naturellement dans les huiles de tournesol, de carthame, de coton, de maïs, de son riz, de grignon d'olive. A l'état pur ces substances ont un point de fusion supérieur à 70°C mais, dissoutes dans l'huile, elles commencent à précipiter à partir de 40 °C donnant au produit un aspect trouble et floconneux ; toutefois, pour que la cristallisation soit complète il faut maintenir l'huile pendant plusieurs heures bien au-dessous de 6 °C (**Denise, 1992**).

II. Raffinage des huiles

L'objectif principal du raffinage d'une huile est de réduire son contenu en éléments mineurs non triglycéridiques (phospholipides, métaux, acides gras libres, savons, pigments, produits d'oxydation...) qui ont un effet néfaste sur sa qualité en termes de stabilité oxydative. Il convient par ailleurs de ne pas endommager la fraction triglycéridique (polymérisation, trans-isomérisation, etc.) et de conserver un maximum de constituants reconnus comme bénéfiques (tocophérols, tocotriénols, stérols, etc.). Le processus de raffinage comprend une série d'étapes distinctes qui peuvent s'opérer de deux manières différentes : le raffinage chimique et le raffinage physique. En raffinage chimique, les acides gras libres et la plupart des phospholipides et autres impuretés sont enlevés dans l'étape de neutralisation alcaline ; une étape séparée de dégommage n'est donc pas nécessaire. En raffinage physique, les acides gras libres sont éliminés par une distillation conjointe à la désodorisation ; une étape préalable de dégommage est en conséquence indispensable (**DeKock et al., 2005**).

II.1. Les étapes de raffinages

Les différentes étapes de raffinage sont données dans la figure 8 ci-dessous :

Chapitre I : Les huiles végétales

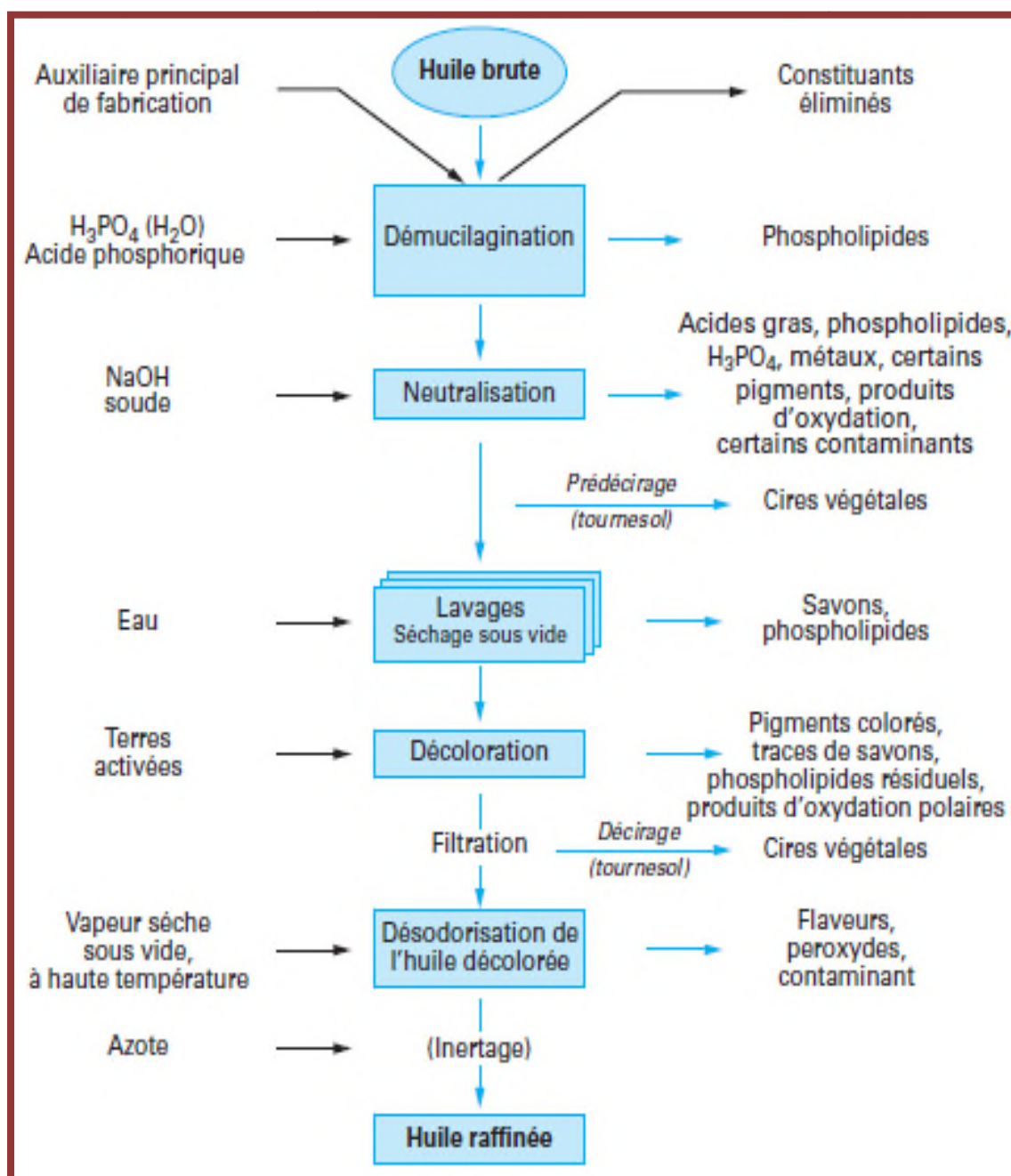


Figure 8: Les différentes étapes de raffinage des huiles végétales (Pagès-Xatart-Parès , 2008)

Chapitre I : Les huiles végétales

II.2. Composés éliminés au cours du raffinage

Les différents composés éliminés lors du raffinage sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1V: Composés éliminés durant le raffinage (Helme, 1984; Denise, 1992)

Opérations	Composants éliminés	Composants parasites introduits
❖ Stockage	-	Acides gras libres
❖ Dégommage	« Mucilages », phosphatides, glycolipides et composés protidiques. La chlorophylle est partiellement éliminée particulièrement lorsque l'acide phosphorique est utilisé.	Eau
❖ Neutralisation	Acides gras libres, phosphatides résiduels, composés de dégradation d'origine oxydative, composés métalliques, Gossypol (coton), aflatoxine (arachide), insecticides Organophosphorés.	Savon Eau
❖ Lavage	Savon, traces de soude, phosphatides résiduels	Eau
❖ Séchage	Eau	-
❖ Décoloration	Pigments (caroténoïdes, chlorophylles) essentiellement, Gossypol, savon, hydrocarbures polycycliques (si le traitement est réalisé au charbon actif)	Destruction des peroxydes et formation d'isomères à double liaisons conjuguées d'acides gras libres.
❖ Décirage Frigellisation	Cires et substances insolubles à basse température.	-
❖ Désodorisation	Acides gras libres, substances volatiles responsables de l'odeur et du goût, peroxydes, pigments et produits de leur dégradation, pesticides organochlorés et mycotoxines, stérols et tocophérols.	Formation d'isomères géométriques de dimères

A horizontal red scroll graphic with rounded corners and a slight shadow. The scroll is unrolled, showing the text "Chapitre II" in the center. The left and right edges of the scroll are slightly curled up, suggesting it is a page from a book.

Chapitre II

Chapitre II : L'oxydation

L'oxydation des lipides est un processus très complexe, qui comprend dès Lors de raffinage et au cours de la conservation, les huiles végétales subissent un problème majeur qu'est oxydation. Cette oxydation est à l' origine de la dégradation des propriétés sensorielles ; odeur, arôme et couleur et une perte de la valeur nutritionnelle des huiles (**Genot *et al.*, 2004**).

I. Définition de l'oxydation

Multiple mécanismes qui interagissent les uns avec les autres. Pour l'expliquer simplement, les acides gras insaturés réagissent avec l'oxygène moléculaire via un mécanisme radicalaire. Dérivés de cette réaction, deshydro-peroxydes sont produits qui sont considérés comme les premiers produits d'oxydations. Contrairement à d'autres produits dérivés des lipides, les hydroperoxydes sont inodores et n'apportent aucun arôme. Cependant, ces composés sont très instables, de sorte qu'ils se décomposent rapidement, ce qui entraîne un grand nombre de composés secondaires qui comprennent des hydrocarbures, des aldéhydes, des cétones, des alcools, des esters, et des acides libres (**Domínguez *et al.*, 2019**).

II. Facteurs influençant l'oxydation

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

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'oxydation des lipides (tableau V), Ils peuvent être classés en :

- ❖ **Facteurs intrinsèques** : Composition en acides gras des lipides, présence d'espèces pro-oxydantes (ions métalliques, enzymes) ou d'antioxydants naturels(Tocophérols).
- ❖ **Facteurs extrinsèques** : Température, lumière, pression partielle en oxygène, présence de pro-oxydants exogènes.

Chapitre II : L'oxydation

Tableau V: Les facteurs favorisant l'oxydation (Multon, 2002)

Facteurs internes	Facteurs externes
Nature de la matière grasse (acides gras libre)	Oxygène
Insaturation (nombre et position)	Température
Dispersion (augmentant la surface d'échange avec O ₂)	
Activité de l'eau > 0,3 (favorisant l'oxydation enzymatique et l'activité des métaux)	Lumière (radiation UV ou ionisation)
Enzymes (lipase, lipoxygénase)	
Pigment (catalysant la photo-oxydation)	
Métaux de transition (fer, cuivre)	

III. Mécanisme de l'oxydation des lipides

L'oxydation des lipides peut s'effectuer suivant différents mécanismes (tableau VI). Cependant, les compositions des produits de la réaction sont quasiment les mêmes et indépendantes du mécanisme (Pokorny, 2003).

Tableau VI: Les mécanismes d'oxydation des lipides (Pokorny, 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	lipoxygénase	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. Auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides est une réaction radicalaire en chaîne auto-catalytique (Laguerre, 2007). Se déroulant en trois étapes. Une première réaction produit un radical libre par élimination d'un hydrogène de l'acide gras (initiation), puis les

Chapitre II : L'oxydation

réactions s'enchainent pour produire plusieurs radicaux libres (propagation) qui se combinent pour former des composés non radicalaires (terminaison).

❖ L'initiation

Lente, elle correspond à la formation des radicaux libres (R°). En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre de lipide (R°). Ce mode d'initiation, favorisé par une élévation de température, peut être produit par des radiations ionisantes, des générateurs chimiques, des systèmes enzymatiques ou chimiques produisant des espèces activées de l'oxygène, ou de traces métalliques (Angélique et Claude, 2006). (Figure 9)

La réaction de l'initiation est comme suit :

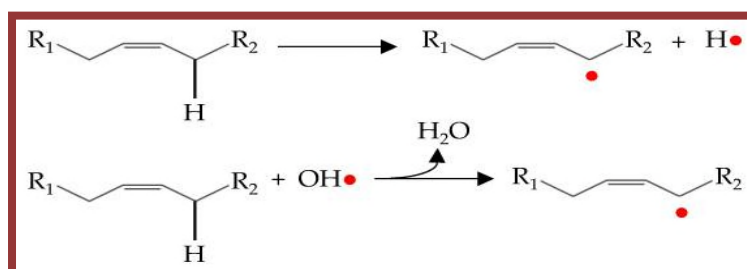
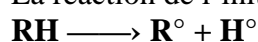
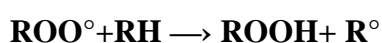


Figure 9: Représentation simple du processus d'initiation de l'oxydation des lipides (Dominguez *et al.*, 2019)

❖ La propagation

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

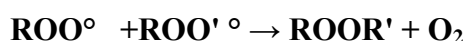
Les réactions de la propagation est comme suit :



❖ La terminaison

Au cours de ces réactions, les radicaux libres s'associent pour donner des composés non radicalaires très divers. Cela débute en même temps que les réactions d'initiation et de propagation, lorsque la teneur en radicaux libres devient importante. Ces réactions de terminaison aboutissent à la formation de cétones, d'alcools, d'hydrocarbures polymérisés, d'éthers et de peroxydes internes (la formation de ces derniers est favorisée par de fortes teneurs en oxygène) :

Les réactions de la terminaison est comme suit :



Les hydroperoxydes se décomposent spontanément autour de 160 °C ce qui génère de fortes concentrations en radicaux libres : Cela favorise les réactions de terminaison (formation de polymères) (**Brandicourt, 2013**).

III.2. Photo-oxydation

La photo-oxydation est une voie importante de production d'hydro peroxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photo-sensibilisateurs (**Riahi et Marzouk, 2002**).

Deux situations peuvent se présenter :

- **Phot-oxydation directe:** la lumière joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes.
- **Oxydation photosensibilisée:** grâce à la présence nécessaire d'un agent photosensibilisateur (pigments type chlorophylle, certains colorants, certaines vitamines), l'oxygène de l'air est activé, passant de son état fondamental dit « triplet » à un état excité dit « singulet », état dans lequel l'oxygène a suffisamment d'énergie pour se fixer directement sur l'acide gras (par un mécanisme dit de « ène addition»), sans passer par l'étape radicalaire. Les mécanismes réactionnels sont donc différents, les produits formés sont différents.

Chapitre II : L'oxydation

III.3. Oxydation enzymatique

En plus des mécanismes non enzymatiques expliqués, il existe également un mécanisme à médiation enzymatique qui initie l'oxydation des lipides. Comme lorsque cela se produit dans la photo-oxydation, la principale différence entre l'oxydation des lipides catalysée par une enzyme et l'initiation des radicaux libres est la formation d'hydroperoxydes.

La principale enzyme impliquée dans l'oxydation enzymatique est la lipoxygénase. Il est à noter que la quantité de lipoxygénase joue un rôle important dans le développement de l'oxydation. Il est bien connu que l'oxydation enzymatique des lipides présente une phase initiale de latence, inversement proportionnelle à la concentration de lipoxygénase. Ainsi, la concentration enzymatique détermine la vitesse à laquelle l'oxydation des lipides se développe, donc une concentration élevée favorisait les processus d'oxydation.

Cette enzyme a un site actif qui contient du fer qui doit être sous forme ferreuse pour que l'enzyme présente une activité. Le site actif de l'enzyme extrait un atome d'hydrogène du groupe méthylène d'un acide gras polyinsaturé pour former un système de diène conjugué qui réagit avec l'oxygène moléculaire. Le radical peroxy élimine l'hydrogène d'une autre molécule d'acide gras insaturé et finalement un hydroperoxy-diène conjugué et un radical alkyle est généré (Domínguez *et al.*, 2019). (Figure 10).

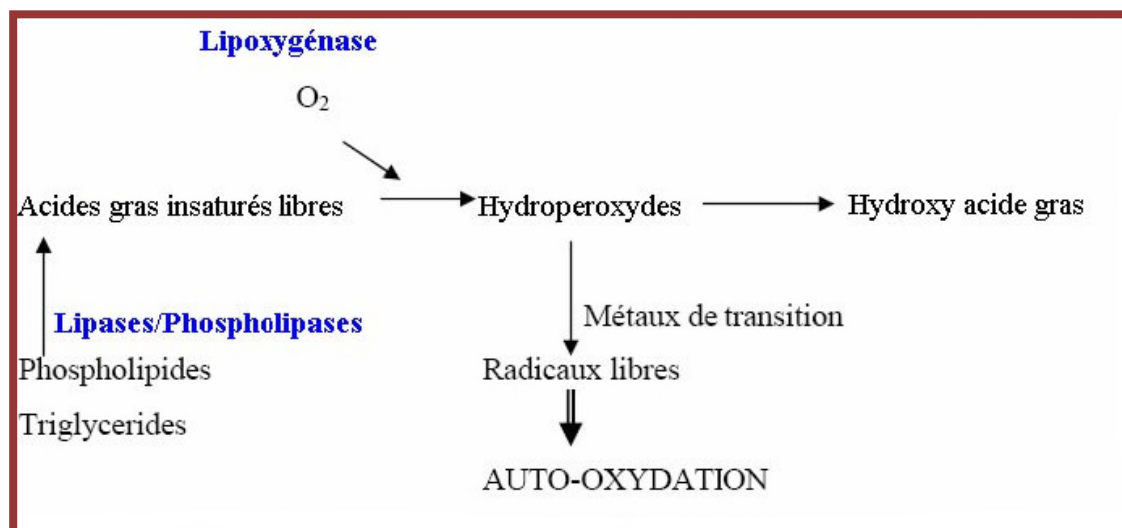


Figure 10: Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique (German et Kinsilla, 1985).

IV. La cinétique de l'oxydation des lipides

La cinétique de la réaction d'oxydation suit une courbe exponentielle croissante (figure 11), elle comporte trois phases distinctes : l'initiation, la propagation, et la terminaison (Eymard, 2003).

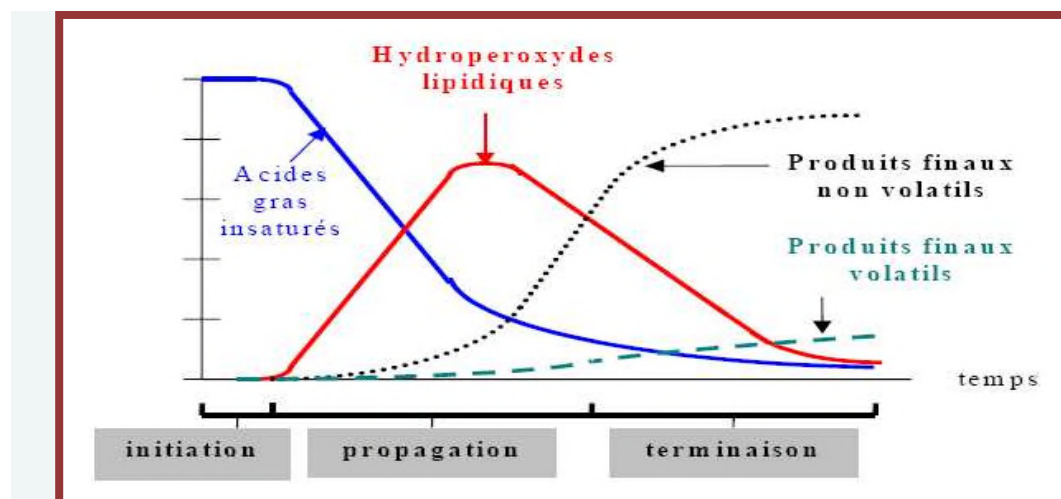


Figure 11: Représentation simplifiée de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés (Yaccoub, 2009)

On observe une période d'initiation pendant laquelle l'oxydation se déroule lentement suivie d'une accélération brutale de l'oxydation des lipides avec, dans un premier temps, une accumulation de peroxydes qui seront ensuite décomposés en petites molécules volatiles, ou condensés sous forme de polymères. L'apparition du rancissement intervient généralement en fin de période d'initiation (Brandicourt, 2013).

V. Produits formés au cours de l'oxydation des lipides

V.1. Produits primaires de la réaction d'oxydation

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

V.2. Produits secondaires d'oxydations

Les hydro-péroxydes, produits primaires de la réaction, sont des molécules instables. Ils se décomposent sous l'effet de la chaleur ou des métaux en donnant naissance à des produits secondaires. Parmi ces derniers, les composés volatils sont à l'origine de la modification de l'odeur des produits oxydés (Joaquín et Carmen, 2002; Villère et Genot, 2006).

VI. Effets de l'oxydation sur les huiles

L'oxydation de l'huile comestible est importante d'un point de vue économique, car elle développe de mauvais goût, des mauvaises odeurs voire même dans certains cas La production de molécules nocives par altération de l'ADN et des protéines. Selon Joaquín et Carmen (2002); Laguerre *et al.* (2007) et Rahmani (2007), ce processus peut se résumer en trois points :

- ❖ **Effet nutritionnel et organoleptique** : détérioration des acides gras essentiels en développant des saveurs anormales, changement de couleur, l'oxydation de nutriments ;(disparition des vitamines A, E, C, oxydation d'acides aminés).Enfin la formation des composés toxiques (peroxydes, époxydes, aldéhydes).

- ❖ **Effet sanitaire** : les constituants secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondialdéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes, mutagènes et athérogènes (cas des monomères cycliques et oxystérols).

- ❖ **Effet économique** : perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui dégrade la qualité du produit.

VII. Méthodes de détermination de l'état d'oxydation et évaluation oxydative des huiles

VII.1. Méthodes de détermination de l'état d'oxydation des lipides

La qualité d'une huile peut être contrôlée par les méthodes proposées produites à partir des essais pertinents. Il est bien connu que l'indice de peroxyde (PV) est généralement utilisé comme paramètre de qualité pour l'oxydation primaire des lipides, mais si l'huile rancit suite à l'oxydation secondaire, PV n'est pas nécessaire pour indiquer l'état d'oxydation. En fait, le PV est une mesure de l'étendue des

Chapitre II : L'oxydation

réactions d'oxydation primaire, mais les réactions primaires n'empêchent pas le développement du rancissement, mais ce ne sont que les premières réactions d'oxydation des lipides. Afin d'éviter de telles incohérences, plusieurs tests d'oxydation ont été mis au point pour comprendre l'oxydation dans les produits sous plusieurs conditions. (**Şahin , 2019**)

Quelques méthodes d'évaluations de l'état d'oxydation des huiles sont résumées ci-dessous :

Tableau VII: Méthodes d'évaluations de l'état d'oxydation des huiles (**Cuvelier et Maillard, 2012**)

Marqueurs d'oxydation	Méthodes
Niveau d'insaturation	Indice d'iode (mesure colorimétrique) (Norme AFNOR NF EN ISO 3961)
Profil en acides gras	Dosage par chromatographie en phase gazeuse après méthanolyse des triglycérides (Norme AFNOR NF EN ISO 12966-2 et 5508)
Teneur en acides gras libres	Indice d'acide par colorimétrie (Norme AFNOR NF EN ISO 660)
Teneur en diènes conjugués	Mesure par spectrophotométrie UV (Norme AFNOR NF EN ISO 3656)
Taux de peroxydes	Indice mesure par iodométrie (Norme AFNOR NF EN ISO 3960) ou potentiomètre (ISO 27107)
Présence d'aldéhydes	Indice de para-Anisidine par spectrophotométrie (Norme AFNOR NF EN ISO 6885) Test TBA (acide 2-thiobarbiturique) par spectrophotométrie
Taux de polymères	Mesure directe par chromatographie liquide haute performance d'exclusion (AFNOR NF EN ISO 16931) ou par viscosité
Taux de composés polaires	Chromatographie liquide d'absorption et gravimétrie (Norme AFNOR NF EN ISO 8420)
Composés volatils	Mesure par chromatographie en phase gazeuse de l'espace gazeux (AOCS Recommande Practice Cg 1-83, 4-94)
Rancidité	Analyse sensorielle avec juges experts (AOCS Recommended Practice Cg 2-83)

Chapitre II : L'oxydation

VII.2. Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des huiles

La mesure de l'état d'oxydation sous lequel se trouve une huile à temps donné ne permet en général pas de prédire son évolution. En revanche, il est possible de mesurer son oxydabilité ou sa résistance à l'oxydation en mettant en œuvre des tests accélérés. On peut citer le test de Schaal ou à l'étuve, et des tests plus récents, automatisés tel que Rancimat ou OSI, Oxidograph et Oxipress (Cuvellier et Maillard, 2012).

❖ Test au Rancimat (OSI)

Le Rancimat permet de mesurer la stabilité de l'oxydation (Figure 12). Le test au Rancimat a été reconnu comme une méthode officielle à l'échelle internationale (NF EN ISO 6886 juin 2009). Le Rancimat est l'appareil pour mesurer la stabilité à l'oxydation des huiles végétales et animales, des graisses et la détermination de l'efficacité des antioxydants. Le test Rancimat est une procédure couramment utilisée dans l'industrie alimentaire pour l'examen de la stabilité à l'oxydation des huiles comestibles et la prédiction de leur durée de conservation (Gizachew, 2020).



Figure12 : Appareil de mesure de stabilité oxydative (test de Rancimat) (Metrohm, 2020)

Le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique, sous un bullage intensif d'air. Ainsi, un flux d'air fixé à 10 litres par heure traverse les dix échantillons d'huile de 3 grammes chauffé à 98°C. Les acides organiques, produits de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée (d'une quantité de 60 millilitres) dans laquelle est immergée une électrode de la mesure de la conductivité électrique. L'électrode est connectée à un dispositif de

Chapitre II : L'oxydation

mesure et d'enregistrement. La fin de période d'induction est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement (figure 13). Les résultats sont exprimés sous forme de courbes par le temps d'induction à l'oxydation en heure et correspond au temps pendant lequel l'huile résiste à un stress oxydatif.

Les différentes caractéristiques de Rancimat on peut citer :

- ✓ Conforme aux normes AOCS Cd 12b-92 et ISO 6886.
- ✓ Logiciel de StabNet permet le contrôle de l'instrument, l'évaluation des résultats, et la gestion de données.
- ✓ 8 échantillons sont analysés simultanément.
- ✓ Chaque échantillon peut être lancé individuellement depuis le logiciel ou l'instrument.

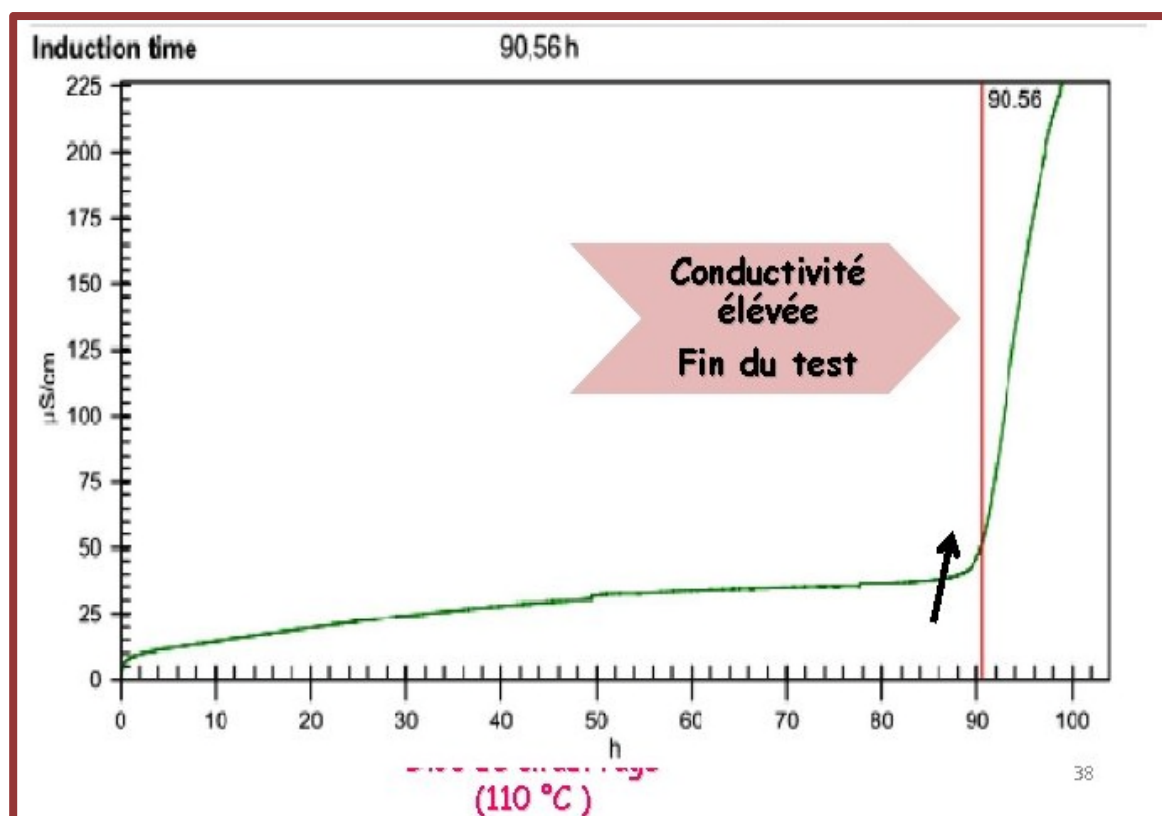


Figure 13 : Temps d'induction à l'oxydation en heure déterminé par le Rancimat (Laincer, 2017).

Chapitre II : L'oxydation

La stabilité oxydative des huiles dépendra en particulier de leur teneur et 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. Ainsi, l'huile de tournesol (plus de 85 % d'AGI dont 60 % d'AGPI) sera plus oxydable que l'huile de colza (environ 90 % d'AGI dont 20 à 30 % d'AGPI) ou l'huile de tournesol oléique (environ 90 % d'AGI dont moins de 10 % d'AGPI). Cette stabilité sera également dépendante de la teneur en tocophérols dans l'huile (dont vitamine E), susceptibles d'exercer une action protectrice antioxydant (**Cuvelier et Maillard, 2012**).

❖ Test de stabilité de Swift

Il est surtout appliqué pour les graisses animales. Dans sa version initiale, ce test consiste à oxyder par l'air, la matière grasse maintenue à 98°C. La mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde en fonction du temps.

Cette façon de faire est assez complexe et peu reproductible. La modification faite à ce test consiste à décolorer un indicateur de pli (rouge de crésol) par les produits volatils acides formés lors de l'oxydation. Le temps (heures) nécessaire à la décoloration de l'indicateur coloré, encore appelé « temps de Swift » mesure la résistance de la matière grasse à l'oxydation (**Rahmani, 2007**).

❖ Méthode à l'étuve ou test Shaal

Le test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve éclairée à 60°C. La mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements faits toutes les 4, 8, ou 24h. . Cette méthode présente l'avantage de se rapprocher des conditions réelles de stockage (cas des flacons transparents d'huiles conservés à la lumière du jour et à température ambiante) (**Rahmani, 2007**).

Les tableaux suivants résument les tests de mesure de quelques études effectuées sur la stabilité de plusieurs huiles contre l'oxydation.

Chapitre II : L'oxydation

Tableau VIII : Résumé des tests de mesure (test de schaal) de quelques études publiées sur la stabilité à l'oxydation de plusieurs huiles (**Şahin , 2019**).

Test	Conditions	Goûter	But de l'étude
Four Schaal	62° C/24 jours Échantillonnage tous les 6 jours	Huile de soja Huile de son de riz Huile de coton	Pour étudier l'effet de l'extrait de romarin sur l'amélioration de la stabilité de l'huile
	70°C 16 jours Échantillonnage tous les 10 jours	Oléine de palme	Pour étudier l'effet de l'extrait de fleur de corossol sur l'amélioration de la stabilité de l'huile.
	60°C 16 jours Échantillonnage tous les 2 jours	Huile de tournesol	Pour étudier l'effet de l'huile de cumin noir sur l'amélioration de la stabilité de l'huile.
	60°C 30 jours Échantillonnage après 1, 2, 5 et 16 jours	Huile de chia	Pour surveiller la stabilité thermique à l'oxydation de l'huile
	70°C 30 jours Échantillonnage tous les 10 jours	Palme raffinée oléine	Pour étudier l'effet de l'extrait de racine de gingembre sur l'amélioration de la stabilité de l'huile.
	60°C 16 jours Échantillonnage tous les journées	Huile de Moringa Huile d'olive Huile de canola	Pour surveiller les résultats comparatifs de la stabilité thermique à l'oxydation des huiles.
	63°C	Huile d'arachide, Huile de maïs Huile de son de riz Huile de pépins de raisin Huile de colza	Suivre les résultats comparatifs de stabilité thermique oxydative des huiles pendant 12 mois de stockage
	60°C 45 jours Échantillonnage tous les 3 jours	Huile de noix	Pour étudier l'effet du lycopène sur l'amélioration de la stabilité de l'huile.
	60°C 6 jours Échantillonnage tous les journées	Huile de pépins de raisin Huile de lin Graine de cumin noir	Pour surveiller les résultats comparatifs de la stabilité thermique à l'oxydation des huiles.

Chapitre II : L'oxydation

Tableau IX: Résumé des tests de mesure (test de rancimat) de quelques études publiées sur la stabilité à l'oxydation de plusieurs huiles (**Şahin ,2019**)

Test	Conditions	Huile	But de l'étude
Rancimat	Chauffage à 100, 110, 120 et 130°C avec une constante débit d'air de 25 L par heure	Huile d'olive	Pour calculer les valeurs cinétiques et thermodynamiques de l'oxydation des lipides dans l'huile.
	Chauffage à 100, 110, 120 et 130°C avec une constante débit d'air de 20 L par heure	Huile de tournesol	Pour calculer la cinétique et valeurs thermodynamiques de l'oxydation des lipides dans l'huile enrichie en antioxydants naturels et synthétiques.
	Chauffage à 130°C avec un constant débit d'air de 20 L par heure	L'huile de maïs	Observer l'effet des extraits de feuilles d'olivier et de mélisse sur l'oxydation des lipides.
	Chauffage à 130°C Avec une constante débit d'air de 20 L par heure	Huile de tournesol	Pour observer l'effet de l'extrait de feuille d'olivier sur l'oxydation des lipides.
	Chauffage à 110, 120, 130 et 140°C avec une constante débit d'air de 20 L par heure	Huile de sésame	Calculer les valeurs cinétiques et thermodynamiques de l'oxydation des lipides dans les huiles de différentes origines.
	Chauffage à 100, 110, 120 et 130°C avec une constante débit d'air de 20 L par heure	Huile de sésame Huile de tournesol	Calculer les paramètres cinétiques de l'oxydation des lipides dans l'huile.
	Chauffage à 130°C avec une constante débit d'air de 20 L par heure	Huile d'olive	Pour observer l'effet de l'extrait de feuille d'olivier sur l'oxydation des lipides

A horizontal red scroll graphic with rounded corners and a slight 3D effect, featuring a vertical strip on the left side that looks like a scroll binding. The text is centered on the scroll.

Chapitre III

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

L'oxydation des lipides dans les huiles végétales est la principale préoccupation des technologues en alimentation (Aly *et al.*, 2021).

Afin d'améliorer leurs stabilité oxydative et qualité nutritionnelle, l'ajout des d'antioxydants naturels comme les composés phénoliques (huiles essentielles, les extraies phénoliques des margines, feuilles d'oliviers) et les caroténoïdes (tomates et grenadines) ou des antioxydants synthétiques, ou par mélange de diverses huiles est pratiquée (Aly *et al.*, 2021).

I. Les antioxydants

I.1. Définition

Les antioxydants peuvent être définis comme des substances capables de prolonger la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations provoquées par l'oxydation, telles que le rancissement des matières grasses et les modifications de la couleur (CE, 2008).

Les sources d'antioxydants peuvent être naturelles ou synthétiques. Certains aliments à base de plantes sont considérés comme riches en antioxydant (Olsen et Ware, 2018).

I.2. Mécanisme d'action des antioxydants

Les antioxydants réagissent généralement sur les radicaux libres issus de l'initiation et la propagation et les rendent moins actifs. Leur action préventive bloque l'initiation (Figure 14), en complexant les catalyseurs et en réagissant avec l'oxygène ou en déviant de l'aliment les effets d'autres agents initiateurs (Marc *et al.*, 2004).

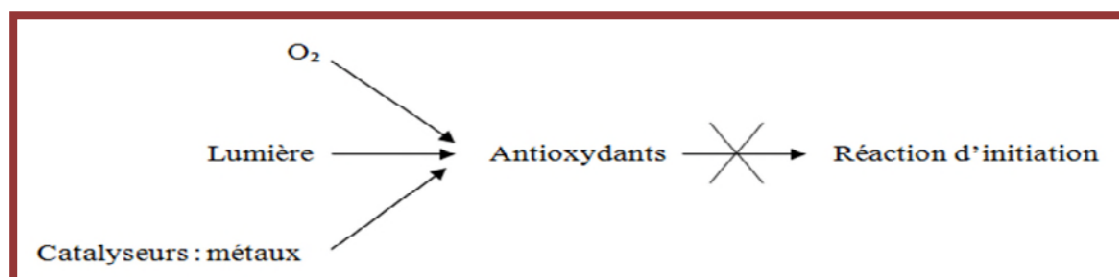


Figure 14: Action préventive des antioxydants (Marc *et al.*, 2004).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Les antioxydants peuvent être classés en deux groupes selon leur mode d'action :

- Les antioxydants primaires, également appelés anti-radicalaires, sont des molécules capables de bloquer les radicaux lipidiques L° , LO° et LOO° par transfert d'un H° : $LOO^\circ + AOH \rightarrow LOOH + AO^\circ$

L'antioxydant devient alors lui-même porteur d'un radical, mais à la différence des radicaux lipidiques, il est peu réactif, ce qui stoppe la propagation radicalaire. Ce groupe d'anti-radicalaires est constitué presque exclusivement de composés phénoliques en raison de la grande stabilité apportée par leur cycle aromatique. On trouvera ainsi dans ce groupe les additifs antioxydants, BHA, BHT, TBHQ, gallates, mais aussi les tocophérols (vitamine E) et les polyphénols végétaux (flavonoïdes, acides phénoliques, diterpénoïdes) (Cuvelier et Maillard, 2012).

- Les antioxydants secondaires agissent par des mécanismes indirects tels que la chélation des ions métalliques ou la réduction d'oxygène. On les appelle aussi antioxydants préventifs car ils viennent compléter les moyens de prévention de l'oxydation, ou encore synergistes car ils sont souvent employés en combinaison avec les anti-radicalaires dont ils renforcent l'action. Les agents chélateurs de métaux les plus couramment utilisés sont l'EDTA et l'acide citrique. Certains polyphénols végétaux possèdent également cette capacité grâce à leurs groupements ortho-diphénoliques. C'est le cas par exemple de la quercétine, des catéchines et de l'acide carnosique. Parmi les réducteurs d'oxygène, citons principalement les acides ascorbiques (vitamine C) et érythorbique. On peut également mentionner le bêta-carotène et le lycopène qui sont des désactivateurs de l'oxygène singulet, forme active de l'oxygène en photo-oxydation (Cuvelier et Maillard, 2012).

I.3. Rôles biologiques

- Les tocophérols ont un effet anti-inflammatoire fonction et effets antiprolifératifs sur les cellules cancéreuses (Dravie *et al.*, 2020).
- Les tocophérols et l'oleuropéine sont principalement responsables d'abaisser le cholestérol LDL, présentent des anti-hypersensible et antithrombotique comme avantages pour la santé (Pattnaik et Mishra, 2021).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Les produits d'oxydations entraînant de graves problèmes de santé tels que les maladies cardiaques, la mutagenèse et la cancérogenèse. Par conséquent, depuis plus de 50 ans, les fabricants d'huile ont cherché à utiliser des antioxydants synthétiques (Kehili *et al.*, 2018).

II. Différents antioxydants

II.1. Antioxydants synthétiques

Les antioxydants synthétiques, vu leur efficacité, leur faible coût et leur disponibilité (Guo *et al.*, 2006), comme l'hydroxyanisole butylé (BHA) et Hydroxytoluène butylé (BHT), mais aussi tertio-butyl hydroquinone (TBHQ) et le gallate de propyle (figure 15) sont des exemples courants d'antioxydants synthétiques utilisés dans l'industrie des huiles végétales pour retarder les réactions d'oxydation (Blasi et Cossignani, 2020).

Malgré leur puissante activité antioxydante, certains antioxydants synthétiques ont un effet nocif sur la santé humaine, les autorités réglementaires internationales ont établi des limites quantitatives d'antioxydants synthétiques autorisées dans les aliments (Blasi et Cossignani, 2020).

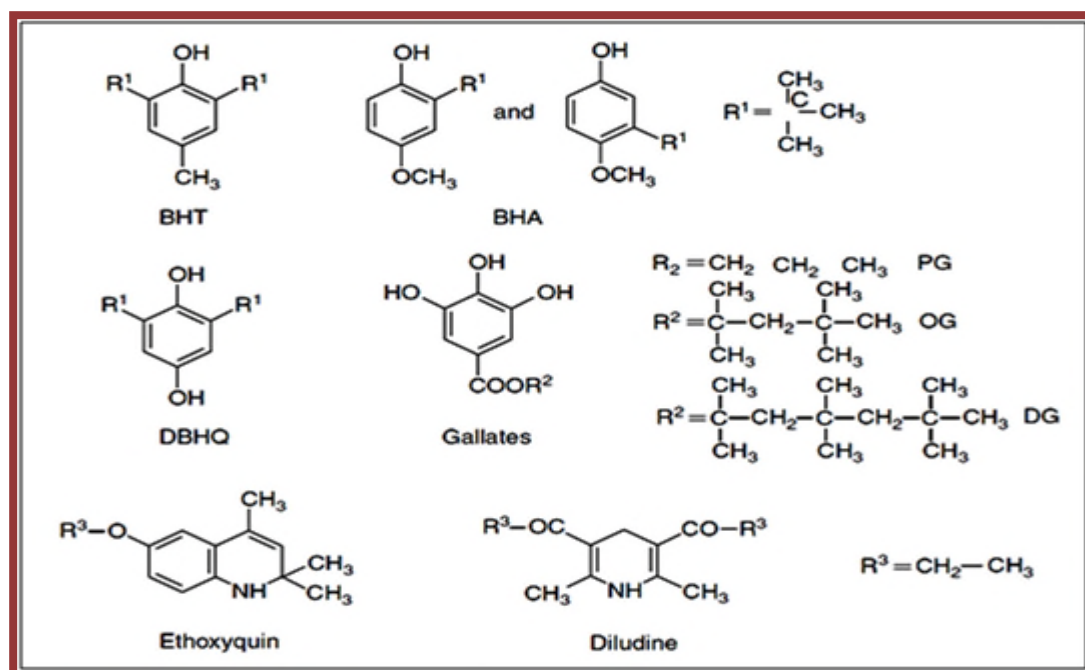


Figure 15 : Structure chimique des principaux antioxydants synthétiques (Triki, 2018)

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

II.2. Antioxydants naturels

Au cours de ces dernières années, des grands efforts ont été déployés pour améliorer la stabilité oxydative des huiles végétales en remplaçant les additifs synthétiques par des antioxydants naturels (Ungureanu *et al.*, 2020).

De nombreux polyphénols d'origine végétale (figure 16) : vitamine E (α -tocophérol), flavonoïdes et flavones, caroténoïdes et vitamine C (acide L-ascorbique) sont des antioxydants naturels disponibles. Certains d'entre eux (β -carotène, lycopène...) sont utilisés comme colorants (Marc et Davin, 2004).

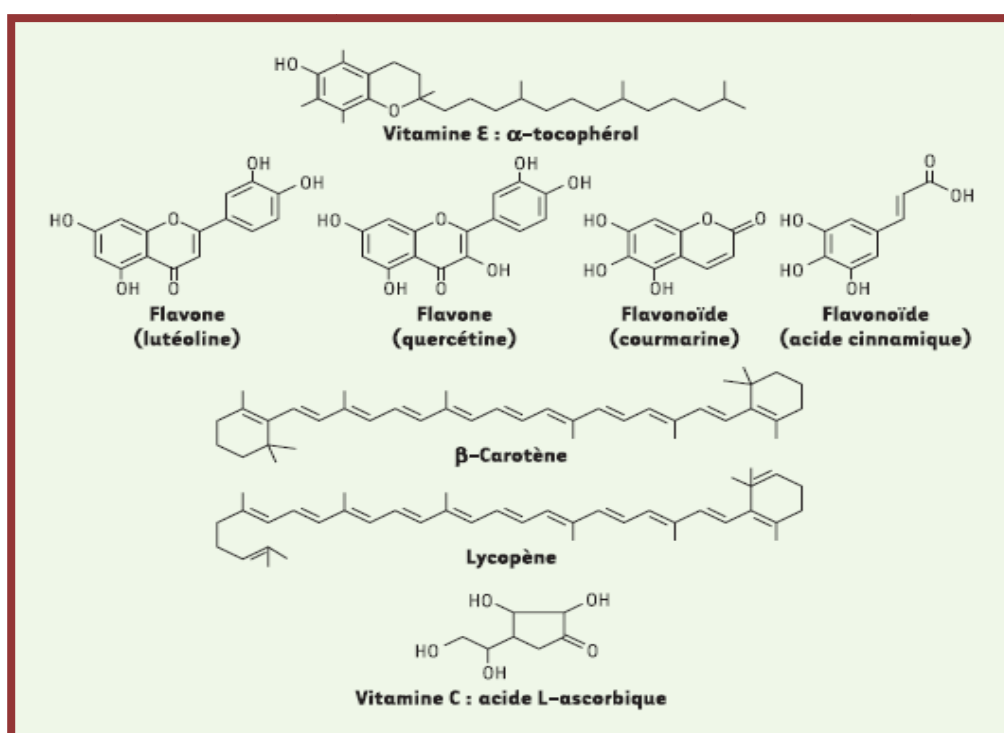


Figure 16 : Principaux composés naturels possédant des propriétés antioxydantes (Marc et Davin, 2004).

D'après Pattnaik et Mishra. (2021), de nos jours, les principales sources d'antioxydants naturels, utilisés pour assurer la stabilité de l'huile pendant le stockage et la transformation des aliments, sont les sous-produits de la transformation des fruits et légumes. Dans les fruits et légumes, les molécules d'intérêt nutritionnel pour l'enrichissement des aliments traditionnels sont principalement les acides phénoliques, les flavonoïdes, les caroténoïdes et les stilbènes en plus d'autres composés bioactifs (fibres, vitamines). Une approche récente et intéressante pour améliorer la stabilité de

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

l'huile concerne l'utilisation des couches externes des céréales, riches en antioxydants phénoliques.

Les caroténoïdes représentent une autre classe de bioactifs présentant une capacité antioxydante et de nombreux avantages pour la santé.

L'utilisation d'extraits d'herbes comme additifs alimentaires naturels est une alternative pratique et intéressante. Les plantes aromatiques les plus connues, dont l'origan, le romarin et le basilic, présentent de nombreux composés biologiquement actifs, parmi lesquels des composés phénoliques aux nombreuses propriétés pour la santé (activités antimicrobiennes, antioxydantes, antifongiques et anti-inflammatoires).

Les algues sont une excellente source de puissants composés bioactifs (c'est-à-dire des polyphénols, des caroténoïdes, des alcaloïdes, des terpènes et du tocophérol).

➤ Méthodes d'extraction des antioxydants naturels

Diverses techniques d'extraction solide-liquide ont été décrites pour isoler les antioxydants végétaux. Généralement, les méthodes d'extraction peuvent être divisées en méthodes conventionnelles et non conventionnelles. Les premières sont des méthodes faciles à forte consommation de solvant, réalisées avec ou sans traitement thermique. La seconde permet d'améliorer l'efficacité et/ou la sélectivité d'extraction en utilisant des auxiliaires de traitement/apports d'énergie, y compris des ultrasons, des micro-ondes, des fluides supercritiques et autres. Les variables les plus importantes des méthodes d'extraction, tant conventionnelles que non conventionnelles, sont le rapport solide/liquide, la composition du solvant, le temps et la température (**Blasi et Cossignani, 2020**).

Dans les tableaux ci-dessous X et XI, on illustre quelques exemples de méthodes d'extraction des bioactifs Caroténoïdes et Phénols, respectivement selon (**Blasi et Cossignani, 2020**).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Tableau X : Exemples des méthodes d'extraction d'antioxydants caroténoïdes (Blasi et Cossignani, 2020)

Antioxydants	Procédure d'extraction
Caroténoïdes	Prétraitement : baies de Goji mélangées d'abord avec de l'eau puis enrobées de méthanol. Le résidu récupéré extrait par extraction assistée par ultrasons en utilisant un mélange hexane/acétone (3:2, v/v).
Caroténoïdes	Prétraitement : Poudre d'écorce de tomate mélangée à de l'éthanol. Le résidu récupéré mélangé avec une solution d'acétone/hexane (50:50, v/v) dans une ampoule à décanter.
Caroténoïdes	Zeste de mangue par extraction au CO ₂ supercritique (conditions optimisées : 25,0 MPa, 60 °C et éthanol, 15 % p/p).
Caroténoïdes	Poudre de déchets de tomate, dans dix huiles végétales différentes, extrait par: (a) extraction assistée par ultrasons;(35 kHz avec 480 W) à 20 °C pendant 50 min ; (b) micro-ondes (2 450 MHz avec 700 W) pendant 5 min ; (c) macération à 20 °C pendant 7 jours.

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Tableau XI : Exemples des méthodes d'extraction d'antioxydants phénoliques (Blasi et Cossignani, 2020)

Antioxydants	Procédure d'extraction
Phénols	Poudre de feuilles d'olivier extraite à l'éthanol (78%, v/v), à température ambiante pendant 24 h, trois fois olives et grignons d'olive mélangés à de l'éthanol (78%, v/v) et agités pendant 30 min.
Phénols	Poudre de feuilles d'olivier extraite avec du méthanol/eau (80:20, v/v) à température ambiante pendant 12 h sous agitation dans un endroit sombre.
Phénols	Feuilles d'olivier extraites par micro-ondes avec du méthanol ; sous agitation magnétique, 6 min l'irradiation a été effectuée (8 s sous tension et 15 s sous tension afin d'éviter sur ébullition du solvant).
Phénols	Grignons d'olive homogénéisés avec 80 % de méthanol. Après élimination du méthanol, le extrait aqueux a été utilisé pour la séparation du phénol extraction en phase solide (SPE) par cartouche de silice octadécyle et en éluant avec du méthanol.
Phénols	Poudre de feuille de myrte extraite par micro-ondes (700 W pendant 1 min) avec éthanol/eau (50:50, v/v).

Ainsi, l'identification de nouvelles sources de composés bioactifs naturels à potentiel antioxydant représente un grand défi pour l'industrie. Plusieurs études ont exposé le potentiel des végétaux en tant que sources de composés bioactifs naturels à activité antioxydant en raison de leur teneur élevée en phénols et caroténoïdes (Ungureanu *et al.*, 2020).

III. Amélioration de la stabilité oxydative des huiles

III.1. Application d'antioxydants naturels

Les principales huiles alimentaires concernées sont des huiles raffinées, notamment des huiles de soja, de tournesol, de canola de lin, mais également des huiles vierges telles que l'EVOO. Le tableau XII résume les principales études concernant les huiles enrichies en antioxydants naturels, avec des détails concernant le type d'extrait, la quantité d'extrait ajoutée aux huiles et certains paramètres chimiques et analytiques

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

pour l'évaluation de la stabilité thermique à l'oxydation des huiles enrichies, publiés à partir de 2016 selon **Pattnaik et Mishra (2021)**.

Tableau XII : Antioxydants naturels ajoutés aux huiles : Type d'extrait, en huile et stabilité thermique à l'oxydation (**Blasis et Cosignai, 2020**)

Type d'extrait	Huiles Enrichies et témoin	Stabilité à l'oxydation thermique
Extrait de baie de goji	EVOOCar : EVOO huile d'olive extra-vierge) additionné d'extrait de caroténoïde (1,5 mg/100 g d'huile) Contrôle : EVOO non enrichi	Après stockage à température ambiante pendant 28 semaines, EVOOCar vs EVOO : - PV (meq O ₂ /kg) = 11,5 vs 13,8 Après friture (180 C, 180 min), EVOOCar vs EVOO : - PV (meq O ₂ /kg) = 2 vs 3
Extrait de déchets de tomate	Extrait de déchets de tomates séchées à 5% (w/v) dans les huiles. Témoin: huiles non enrichies (tournesol, maïs non raffiné, huile de colza raffinée, EVOO, huile de grignons d'olive, l'huile de soya, tournesol raffiné, huile d'arachide, huile de riz, pépins de raisin)	Avant et après Extraction assistée par ultrasons, huiles enrichies vs contrôle : - PV (meq O ₂ /kg) = Tournesol (31,3 vs 183,0), huile de maïs non raffinée (33,50 vs 51,5), huile de colza raffinée (163,8 vs 33,7), EVOO (78 vs 26,5), huile de grignons d'olive (14 contre 6,9), SBO (258,4 contre 38,6), tournesol raffinée (35,9 contre 96,1), huile d'arachide (28,5 contre 35,6), huile de riz (16,3 contre 5,9), huile de pépins de raisin (151,7 contre 17,8)
OLE (extrait de feuilles d'olivier); OFE (extrait d'olive); OPE (extrait de grignons d'olive)	200 mg de phénols totaux d'extrait de feuilles d'olivier (OLE), (extrait d'olive (OFE), (extrait de grignons d'olive (OPE) par kg de SFO (Huile de tournesol). Contrôle : SFO (Tournesol non enrichi).	Après sept fritures (chacune, toutes les 6 h) à 180 C : - PV (meq O ₂ /kg) = Tournesol (76,96) > tournesol + extrait de grignons d'olive (60,76) > tournesol + extrait de feuilles d'olivier (47,20) > l'huile de tournesol + extrait d'olive (37,11)
OLE (extrait de feuilles d'olivier)	L'huile de soya enrichi avec 200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm d'extrait de feuilles d'olivier. Contrôle : l'huile de soya non enrichie, TBHQ (tertio-butyl -hydroquinone : (200 ppm)	En fin de stockage (60 °C, 21 jours) : - pourcentage de dégradation de l'huile = 3,08 % (l'huile de soya + de 1000 ppm ; 0,16 % l'huile de soya + 1500ppm (2,09 % TBHQ 200ppm) - C18:1, trans : Nd (huile de soya+ 1000ppm ; 1,56 huile de soya + 1500 ppm ; 1,65 TBHQ 200

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Suite tableau XII: Antioxydants naturels ajoutés aux huiles : Type d'extrait, enrichissement en huile et stabilité thermique à l'oxydation **selon Blasi et Cossignani (2020)**

(Extrait de feuilles d'olivier :OLE)	L'huile de soya additionné de 100, 200 et 300 mg/kg d'extrait de feuilles d'olivier (non encapsulé, OLEN (Extrait de feuilles d'olivier encapsulé dans des nano-émulsions primaires Eau/Huile) ; OLEW (extrait de feuilles d'olivier en Eau/Huile/Emulsions stabilisées par WPC seul ; OLENWP (extrait de feuilles d'olivier en Eau/Huile /Emulsions stabilisées par mélange de concentré de protéine de lactosérum-pectine)). Contrôle : TBHQ (100 à 200 mg/kg)	En fin de stockage (55 °C, 20 jours) : - PV (meq O ₂ /kg) = 37,4, 35,6, 28,2 pour l'huile de soya non encapsulée -Extrait de feuilles d'olivier 100, 200 et 300 ; 26,5, 22,3, 20,6 pour l'huile de soya avec 100, 200 et 300 (Extrait de feuilles d'olivier encapsulé dans des nano-émulsions primaires Eau/Huile) ; -22,6, 19, 14,4 pour l'huile de soya avec (extrait de feuilles d'olivier en Eau/Huile/Emulsions stabilisées par WPC seul ; -18,05, 14.6 et 12.2 pour l'huile de soya avec (extrait de feuilles d'olivier en Eau/Huile /Emulsions stabilisées par mélange de concentré de protéine de lactosérum-pectine).
Extrait de poudre d'écorce de ramboutan (Nephelium lappaceum) (ERPP)	L'huile de soya raffinée (30 mL) mélangé à une solution (Extrait de poudre de peau de ramboutan) ERPP (1 mL), conduisant à une concentration finale de 10 µg GAE/g, 100 µg GAE/g et µg1000 g GAE/g d'huile (RBP10, RBP100, RBP1000) Témoin : TBHQ (100 g ù/g d'huile)	En fin de stockage (30 C, 80 jours, à l'obscurité), RBP1000 vs. TBHQ : - PV (meq O ₂ /kg) = 4,57 vs 2,04. A la fin du stockage (160 jours à 30 C à la lumière), RBP1000 vs. TBHQ : - PV (meq O ₂ /kg) = 292 vs 52,84. Après chauffage (16 h à 160 C), RBP1000 contre TBHQ : - PV (meq O ₂ /kg) = 3,95 vs 3,56
Concentré phénolique brut frais des .eaux usées du moulin à huile	L'extrait a été mélangé dans l'huile d'olive raffinée (ROO) (1,6 kg chacun) pour atteindre des concentrations finales de composés phénoliques de 400 (PE1) et 600 mg/kg (PE2) (somme des phénols identifiés). Témoin : BHT (100 mg/kg)	Après la friture (180 C, 6 h) : - PV (meq O ₂ /kg) = 2,41 (ROO-PE1) 2,11 (ROO-PE2) vs 3,46 témoin
Eaux usées du moulin à huile	10 mL d'huile (Huile d'olive vierge VOO, 7% + huile d'olive raffinée ROO, 93%) mélangée à 10 ml Extrait éthanolique des eaux usées (margines) ; (PE-A) ou Extrait Éthanol/éther-diéthylique des eaux usées (margines) (PE-B). Contrôle : huile d'olive vierge (7%) + huile d'olive raffinée (93 %)	PE-A et PE-B vs contrôle : PV (meq O ₂ /kg) = 5,47 vs 5,46

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

III.1.1. Huile de soja

La production de soja représente plus de 50 % de la production mondiale d'huile végétale. Les principaux acides gras du SBO sont les acides linoléique (C18 : 2 ω 6) et oléique (C18 : 1 ω 9).

Récemment, pour améliorer la stabilité du SBO contre l'oxydation, **Zahran et Najafi (2020)** ont utilisé des composés phénoliques extraits de feuilles d'olivier, une bonne source d'antioxydants naturels. Les échantillons d'huile contenant des extraits de feuilles d'olivier présentaient un indice de peroxyde inférieur par rapport au témoin (l'huile de soja non enrichi), tandis qu'un indice de peroxyde plus élevé par rapport à l'échantillon contenant du TBHQ (200 ppm). Les échantillons d'huile contenant différentes quantités d'extraits de feuilles d'olivier (1000 et 1500 ppm) ont montré un niveau significativement ($p < 0,05$) inférieur de produits secondaires par rapport au témoin (sans OLE), mais moins efficace par rapport au TBHQ.

Les résultats du test Rancimat ont indiqués que les périodes d'induction de l'huile de soja raffinée (comme témoin) et des échantillons d'huile de soja contenant 200, 500 et 1000 ppm d'extraits de feuilles d'olivier, et l'échantillon de référence contenant 200 ppm de TBHQ étaient de 6,87, 8,39, 9,92, 10,97 et 14,24 h, respectivement. Il semble que l'extrait de feuilles d'olivier soit un antioxydant efficace et son effet augmente en augmentant la dose ajoutée à l'huile (**Zahran et Najafi, 2020**) comme le montre la figure (17)

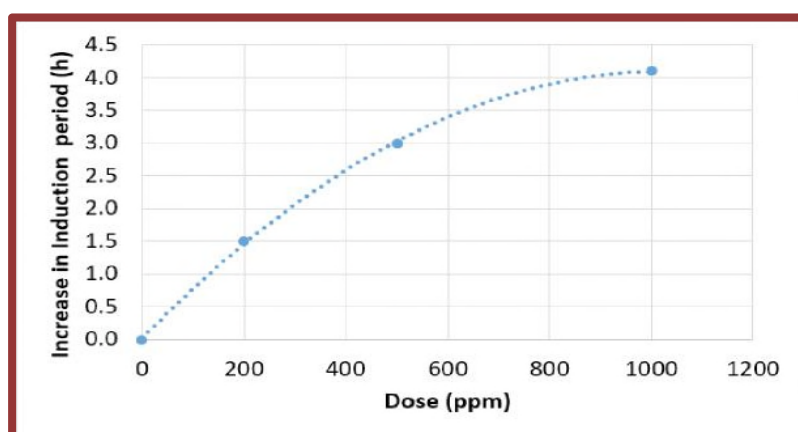


Figure 17: Effet de la dose d'OLE ajoutée à l'huile de soja sur l'augmentation de la période d'induction (h) avec le Rancimat (**Zahran et Najafi, 2020**)

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Phuong et al. (2020) ont procédé à l'enrichissement de l'huile de soja avec un extrait d'écorce de fruit de ramboutan (*Nephelium lappaceum L*), et ont obtenu des résultats intéressants après conservation (à l'obscurité pendant 160 jours : à la lumière à 30 °C ou à l'obscurité à 4 °C) et friture (à 160 °C pendant 150 min). En effet, l'ajout de l'extrait de ramboutan, à 1000µg équivalent acide gallique (EAG)/g d'huile, a retardé le processus d'oxydation des lipides, ainsi que le TBHQ (100 µg /g d'huile), obtenant des pommes de terre frites en l'huile enrichie avec les niveaux les plus bas de substances réactives à l'acide thiobarbiturique (TBA).

Dans une autre étude, **Manzano et al. (2017)** ont utilisé un plan factoriel pour déterminer les conditions optimales d'utilisation de polyphénols (0 %, 0,02 % et 0,04 % m/m), extraits de *Theobroma cacao*, comme antioxydant à ajouter aux échantillons d'huile de soja raffinée. Ils ont constaté que des concentrations plus élevées (0,04 % m/m) de polyphénols retardaient la génération d'acides gras libres et de PV, et augmentaient l'activité antioxydante, déterminée par dosage DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) après friture (20 fois).

L'huile de soja a été additionnée d'extraits de feuilles de *Cressa cretica* (**Afshari et al., 2017**) et *Thymus vulgaris* (**Kozłowska et al., 2018**). Pour contrer le processus d'oxydation du SBO, **Afshari et al. (2017)** ont montré que l'extrait éthanolique de *Cressa cretica* (1000 ppm) était efficace pour inhiber la détérioration de l'huile de soja (sur la base des valeurs PV et TBA), remplaçant avec succès le BHT (**Afshari et al., 2017**). La stabilité oxydative de l'huile de soja supplémenté en extraits éthanoliques de thym (0,07 %) a été améliorée, par rapport à la même huile sans ajout d'extraits de plantes herbacées ou avec ajout de BHA à 0,01 % (**Kozłowska et al., 2018**).

III.1.2. Huile de tournesol

Une autre graine oléagineuse conventionnelle qui produit des huiles à des fins comestibles est le tournesol. En général, la teneur en acides oléique et linoléique de l'huile de tournesol représente entre 85 et 90 % des acides gras totaux, ce qui le rend instable pour les processus oxydatifs (**Glua et al., 2013**).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Atalay et Inanc (2018) ont enrichi l'huile de tournesol avec des extraits éthanoliques des feuilles d'olivier, mais aussi avec des extraits d'olives et de grignons (chacun séparément). Toutes les huiles enrichies, après le processus de friture, présentaient des pourcentages plus élevés d'activité de piégeage des radicaux DPPH par rapport à l'huile témoin (Tournesol). Ils ont conclu que l'extrait phénolique de l'olive permettait une meilleure protection de l'huile lors de la friture, vis-à-vis des deux autres sources phénoliques (feuilles et grignons).

Récemment, **Zeb et Ullah (2019)** ont ajouté de l'extrait méthanolique d'épinard (*Spinacia oleracea*), dans différents ratios (c'est-à-dire 2, 4 et 8 g/100 g d'huile), au Tournesol pour évaluer son aptitude lors de stress thermique pendant 1 h à 160 °C) et ont conclu qu'il peut servir de bon stabilisant naturel dans la friture des aliments, en raison de la présence des principaux composés phénoliques.

La stabilité à l'oxydation des échantillons de l'huile de tournesol enrichis en extraits éthanoliques d'origan (0,07 %) a été améliorée par rapport au témoin sans ajout d'extraits de plantes herbacées, ou avec ajout de BHA (0,01 %) (**Kozłowska et al., 2018**).

Hussein et al. (2018) ont étudié l'efficacité d'extraits méthanoliques de graines de sésame (500–1000 µL/100 mL d'huile) pour stabiliser le tournesol pendant le stockage. Ils ont constaté qu'à la concentration la plus élevée, la stabilisation du tournesol était comparable à celle du tournesol additionné de BHT à sa limite légale (200 ppm).

Ungureanu et al. (2020) ont mené une étude afin d'établir l'efficacité de deux extraits lyophilisés obtenus à partir de sous-produits de transformation de myrtille issus de la fabrication de jus par rapport à l'hydroxytoluène butylé (BHT) pour retarder l'oxydation lipidique de l'huile de tournesol soumise à un chauffage à haute température à 180 C jusqu'à 12 h dans des conditions de friture simulée. Un niveau modéré de 500 ppm d'extrait éthanolique a inhibé l'oxydation des lipides de manière similaire à 200 ppm de BHT. Ces résultats rapportés révèlent que les extraits des sous produits de myrtille représentent des antioxydants naturels efficaces qui pourraient être appliqués avec succès pour améliorer la stabilité thermo-oxydante de l'huile de tournesol.

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Les caroténoïdes de la peau de tomate (*Solanum lycopersicum*) ont également été ajoutés comme antioxydants naturels et colorants dans le Tournesol (**Waqas et al., 2018**). Le tournesol contenant de 50 à 200 mg/kg de caroténoïdes a montré une activité antioxydante plus élevée que l'huile additionnée de BHT (200 mg/kg).

III.1.3. Huile d'olive (HOVE, raffinée)

En raison de la teneur élevée en acide oléique, l'huile d'olive extra-vierge (EVOO) présente une stabilité plus élevée contre les processus d'oxydation et de chauffage, par rapport aux autres huiles comestibles (c'est-à-dire soya, tournesol) (**Blasi et al., 2019**). Comme indiqué pour le soya, les polyphénols récupérés de l'olive et ses sous-produits sont couramment utilisés comme conservateurs naturels.

Dairi et al. (2017) ont étudié l'enrichissement de l'EVOO par des extraits de feuilles phénoliques de myrte. Ils ont signalé une activité antioxydante améliorée du produit final (meilleure que l'EVOO ajoutée avec du BHT) en raison de l'augmentation de l'activité de piégeage des radicaux libres.

Il a été rapporté que l'ajout de l'extrait de baies de *L. barbarum*, riche en caroténoïdes à l'EVOO, pourrait représenter une stratégie précieuse pour améliorer la stabilité de l'huile tout en fournissant des composés bénéfiques pour la santé, à la fois pendant la friture à 180 ° C pendant 180 min -conservation de 28 semaines à température ambiante (**Montesano et al., 2019**).

III.1.4. Autres huiles

En plus des huiles mentionnées dans les paragraphes précédents, de nombreuses autres huiles sont actuellement utilisées comme aliments et ingrédients.

Le panorama le plus large des huiles végétales, enrichies en caroténoïdes provenant de déchets de tomates sèches, a été rapporté par **Nour et al. (2018)**. Ils ont examiné des échantillons commerciaux de soya, d'huile de maïs non raffinée, d'huile de colza raffinée, d'huile d'olive extra-vierge, d'huile de grignons d'olive, de soya, de tournesol raffinée, d'huile de riz, d'huile d'arachide et d'huile de pépins de raisin. Les auteurs ont rapporté que l'extraction de caroténoïdes à partir de déchets de tomates

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

séchées n'améliorait la stabilité oxydative et thermique que de certaines huiles (huiles de maïs non raffinées, de soja raffinée et d'arachide).

Parmi les huiles les moins utilisées figurent les huiles de lin, de canola et de noix. L'huile de lin est une riche source d'acide α -linoléique (C18: 3 ω 3), et la détérioration oxydative est le problème majeur limitant son utilisation. Récemment, **Roschel et al. (2019)** ont rapporté qu'un mélange hydrophile (acides sinapique, ascorbique et citrique) améliorait la stabilité à l'oxydation de l'huile de lin mieux qu'un mélange lipophile (α -tocophérol, ascorbyl-palmitate et acide citrique). De plus, le mélange hydrophile a présenté une efficacité comparable à celle du TBHQ, pour empêcher la formation de produits d'oxydation primaire et secondaire. **Mohanan et al. (2018)** ont également évalué l'effet d'antioxydants naturels de polarité différente (acide tannique, α -tocophérol et palmitate d'ascorbyle) pour améliorer la stabilité de l'huile de lin pendant le stockage à long terme et l'oxydation accélérée. Le palmitate d'ascorbyle a donné une protection antioxydante comparable à celle du TBHQ, tandis que l'acide tannique n'a pas pu empêcher l'oxydation des lipides.

L'huile de canola est considérée comme une source importante d'acide oléique et également d'AGPI, tels que les acides linoléique et α -linoléique. Parmi diverses herbes (basilic, romarin, origan et sauge), **Boroski et al. (2018)** ont rapporté que l'extrait éthanolique d'origan était capable d'empêcher la formation de peroxydes.

La stabilité à la friture de l'huile de canola a été évaluée après ajout d'extrait de *Teucrium polium*, obtenu par extraction assistée aux ultrasons (**Asadi et al., 2020**). La dégradation plus faible de l'huile enrichie était due à la présence de tocophérols, de composés phénoliques, de flavonoïdes et de tanins dans l'extrait.

Gülmez et al. (2019) ont évalué la stabilité à l'oxydation de l'huile de noix traitée avec des antioxydants naturels (acide gallique et/ou β -carotène), par rapport à des antioxydants synthétiques (TBHQ et BHT). Ils ont conclu que, dans l'obscurité, pendant 80 jours dans des conditions ambiantes, l'acide gallique augmentait la durée de conservation de l'huile enrichie près de 3 fois par rapport à l'échantillon non traité. La principale limite de cette recherche est que l'huile de noix est moins utilisée et rarement disponible dans le commerce par rapport aux autres huiles.

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

III.2. Amélioration de la stabilité oxydative de l'huile par mélange d'huile :

Le mélange de diverses huiles comestibles est un moyen économique d'améliorer la stabilité oxydative en renforçant leurs potentiels antioxydants (**Pattnaik et Mishra, 2021**).

III.2.1. Présentation de quelques huiles

D'après **Aly et al. (2021)**, l'huile de tournesol comprend des concentrations élevées d'acides gras insaturés (77 – 82 %) tels que l'acide linoléique (59 – 67,5%) et acide oléique (14,0 – 18,1%), respectivement. Un degré élevé d'antioxydants naturels tels que les tocophérols, ce qui le rend supérieur aux autres huiles végétales.

L'huile de *Moringa oleifera* a une couleur jaune vif avec une saveur douce de noisette, semblable à celle de l'arachide. C'est une huile généralement utilisée sans aucun prétraitement (raffinage, blanchiment et désodorisation) en raison d'un bon goût de noisette. Les huiles riches en acides gras mono-insaturés attirent davantage le soutien de l'industrie alimentaire car elles ont des propriétés sûres et une plus grande stabilité à l'oxydation (**Aly et al., 2021**). Ces huiles ont des propriétés diverses, par conséquent elles peuvent être des ingrédients dans la formulation des mélanges d'huiles végétales saine et cela à différentes concentrations dans le but d'améliorer leurs stabilité oxydative et l'aspect nutritionnelle.

III.2.2. Quelques mélanges

III.2.2.a. Mélange avec le son de riz

D'après **Pattnaik et Mishra (2021)**, l'huile de son de riz est une huile non conventionnelle ; elle contient de l'oryzanol, des tocotriénols, et tocophérols en abondance avec le squalène et le phytostérol. La présence d'oryzanol et de triénols dans l'huile de son de riz aurait pu ralentir la formation des composés comme les aldéhydes, les cétones et les radicaux libres. Différents mélanges ont été réalisés (Tableau XIII).

Dans une autre étude, **HeJibin et al. (2020)**, ont utilisé l'huile de son de riz pour améliorer la stabilité oxydative de l'huile de tournesol (à 15 %). Les résultats ont montré une amélioration de la stabilité oxydative.

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Tableau XIII : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile de son de riz (**Pattnaik et Mishra 2021**).

Mélange d'huile	AGMI :AGPI	n6:n3	Résultats	Avantages pour la santé
Huile de Son de riz +huile d'olive	1 ,42	2,14	Point de fumée et température de friture élevée avec une bonne rétention des antioxydants, un indice d'acide plus faible et une moindre formation de peroxyde.	Effets favorables sur la régulation du cholestérol et l'oxydation du cholestérol LDL
Huile de Son de riz +huile de lin	1,1	4,0	Posséder une bonne stabilité à l'oxydation au cours du temps de stockage	Mélange d'huiles fonctionnelles et bénéfique pour la santé avec un équilibre idéal d'acides gras.
Huile de son de riz + huile d'arachide	0,75	-	Thermiquement stable à des conditions de cuisson et friture élevées	-

III.2.2.b. Mélange avec l'huile de sésame

L'huile de sésame est une source de ω_6 , et faible en ω_3 (**Hashempour-Baltork et al., 2018**). L'activité antioxydante de l'huile de sésame grillé en termes de tocophérol, le sésamol, un puissant antioxydant formé à partir de la sésamoline, est supérieure à celle de l'huile de sésame raffinée. Différents mélanges ont été réalisés (Tableau XIV).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Tableau XIV : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile de sésame (**Pattnaik et Mishra, 2021**).

Mélange d'huile	AGMI ;AGPI	n6:n3	Résultats	Avantages pour la santé
Huile de soja + huile de sésame	0,55	-	Meilleure stabilité oxydative à haute températures	Prévention des maladies chroniques associées au stress oxydatif, telle que le cancer et les maladies coronariennes
Huile de tournesol +huile de sésame	0,70	-	Stabilité accrue de l'huile de tournesol	-

III.2.2.c. Mélange avec l'huile d'olive

L'huile d'olive pressée à froid est le substitut le plus souhaitable aux huiles conventionnelles en raison de ses antioxydants naturels, principalement des phénols, et les tocophérols. Ainsi, en mélangeant 20 et 40 % d'OO avec de l'huile de tournesol (SFO) et de l'huile de soja (SBO), il augmente l'activité d'élimination des radicaux des huiles individuelles de 55 % à près de 78 % et la teneur totale en phénols de SBO à 10,5 à 51 mg/100g, SFO 20,5 à 69,5 mg/100g (**Abdel-Razek et al. 2011**). L'huile d'olive est une source d'une grande variété d'antioxydants, principalement l'hydroxytyrosol, les tocophérols et l'oleuropéine (**Pattnaik et Mishra, 2021**). Différents mélanges ont été réalisés (Tableau XIV).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Tableau XV : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile d'olive (**Pattnaik et Mishra 2021**)

Mélange d'huile	AGMI :AGPI	n6:n3	Résultats	Avantages pour la santé
Huile de palme +huile d'olive	4,4	34,8	Meilleure stabilité à l'oxydation du mélange avec 20% d'huile d'olive comparable à l'huile de palme	Avantages pour la santé comparables liés au cholestérol, aux LDL, aux HDL et aux triglycérides
Huile de canola +huile d'olive + huile de palme	2,66	3,74	Stabilité accrue en modifiant la composition en acides gras	-
Huile d'olive +huile de tournesol ; huile d'olive +huile de soja	3,33;4,14	13,43; 12,24	Teneur en AGMI alimentaire plus élevée	Activité cardioprotectrice par hypolipédiant et réduction du cholestérol plasmatique provoquant une hypolipidémie
Huile d'olive +l'huile de tournesol+ huile de cresson	1,5	4,8	Amélioration des caractéristiques fonctionnelles, stabilité thermique et oxydante des huiles individuelles	Les AGMI, AGPI et acides gras essentiels équilibrés ont des effets bénéfiques sur la santé cardiovasculaire

III.2.2.d. Mélange avec l'huile de tomate

D'après **Pattnaik ETMishra (2021)**, plusieurs mélanges binaires et ternaires sont stables à l'oxydation (Tableau XVI).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

Tableau XVI : Principales propriétés physico-chimiques et les bienfaits pour la santé de divers mélanges d'huiles végétales avec l'huile de tomate (**Pattnaik et Mishra 2021**)

Mélange d'huile	AGMI ;AGPI	n6:n3	Résultats	Avantages pour la santé
Graines de lin+huile de graines de tomates ; Graine de lin+ huile de graines tomate + huile de son riz	-	-	Activité antioxydante la plus élevée et contenu phytochimique avec excellente stabilité à l'oxydation	-

III.2.2.e. Mélange d'huile non raffinées

L'amélioration de la stabilité de l'huile de tournesol par mélange avec l'huile de moringa ou sésame a été abordée par **Aly et al. (2021)**. L'huile de tournesol pur (SFO) est mélangée avec des huiles pures de moringa (MOO) et de sésame (SEO) dans un rapport de 95:5 et 90:10 w/w.

Le pourcentage d'activité de piégeage du DPPH le plus élevé a été observé dans l'huile de tournesol + l'huile de moringa (5%) et l'huile de tournesol + l'huile de sésame (10%) respectivement. La période d'induction la plus élevée à 100 °C était de 11,45 heures pour le mélange de l'huile de tournesol pur + l'huile de moringa (5%).

L'amélioration de la stabilité oxydative de l'huile de graines de cactus (*Opuntia ficus-indica*) par mélange avec de l'huile de graines de moringa (*Moringa oleifera*), a été étudiée par **Salama et al. (2020)** sur une période de stockage de quatre semaines à 50 °C. Des mélanges (25, 50 et 75 %) d'huile de graines de moringa et d'huile de graines de cactus ont été préparés, et la composition en acides gras, la période d'induction, l'indice de peroxyde, les coefficients d'extinction spécifiques (K_{232} et K_{270}) et les teneurs entocophérols ont été suivis au cours du stockage. Le mélange à 75% d'huile de graines de moringa a vu sa période d'induction augmenter à 4,06 h, contre 3,16 h pour l'huile de graines de cactus à 100% (contrôle). Les résultats obtenus ont montré que l'ajout d'huile de moringa à des huiles comestibles constituait une approche potentielle pour améliorer leur stabilité oxydative.

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

L'étude de **Kaseke *et al.* (2021)** a évalué l'effet du mélange d'huile de tournesol avec de l'huile de pépins de grenade à partir de graines blanchies (95 °C/3 min) sur la stabilité à l'oxydation et les propriétés antioxydantes des mélanges d'huiles. L'huile de tournesol et l'huile de pépins de grenade provenant de graines non blanchies ont été utilisées comme témoins. Le mélange de l'huile de tournesol avec l'huile des pépins de grenade obtenues à partir des graines blanchies et non blanchies a été évalué dans les proportions respectives suivantes : 90 : 10, 85 :15 et 80 :20 (p/p). Un test de stockage accéléré a été réalisé en utilisant le meilleur rapport de mélange (85:15) à 60 °C pendant 20 jours. Les huiles mélangées présentaient une meilleure stabilité à l'oxydation que le tournesol. Le blanchiment n'a pas d'effet sur la stabilité des mélanges. Les résultats de cette étude sont précieux à l'industrie alimentaire, qui s'intéresse actuellement aux huiles non conventionnelles et aux aliments fonctionnels pour améliorer la santé et la nutrition humaine.

III.3. Amélioration par des plantes aromatiques (Les huiles essentielles)

Selon **Pattnaik et Mishra (2021)**, l'utilisation d'extraits d'herbes comme additifs alimentaires naturels est une alternative pratique et intéressante, issue de traditions anciennes. La tendance actuelle à ajouter des extraits d'herbes et d'épices est également due à leurs propriétés pour la santé, grâce à la présence de composés bioactifs (par exemple, caroténoïdes, acides phénoliques, triterpènes phénoliques, diterpènes et flavonoïdes). Les plantes aromatiques les plus connues, dont l'origan, le romarin et le basilic, présentent de nombreux composés biologiquement actifs, parmi lesquels des composés phénoliques aux nombreuses propriétés pour la santé (activités antimicrobiennes, antioxydantes, antifongiques et anti-inflammatoires). À titre d'exemple, des extraits d'origan ont été utilisés pour enrichir l'huile de tournesol et l'huile de canola, des extraits de thym pour enrichir l'huile de soja.

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés volatils produits par des organismes vivants et isolés uniquement par des moyens physiques (pressage et distillation) à partir d'une plante entière ou d'une partie de plante d'origine taxonomique connue (**Chlodwig et Johannes, 2020**).

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

L'effet antioxydant de l'huile essentielle et de l'extrait du fruit du cédrat (*Citrus medica L.*) a été étudié sur la stabilité thermique de l'huile de tournesol par **Okhli et al. (2020)**. Des extraits aqueux, éthanoliques et méthanoliques d'écorces de cédrat (800 ppm), un antioxydant synthétique BHT (200 ppm) et de l'huile essentielle d'écorces de cédrat (800 ppm) ont été ajoutés à l'huile de tournesol. La stabilité de l'huile à l'oxydation a été évaluée pendant 5 jours en analysant les indices de peroxyde, d'anisidine, d'acide thiobarbiturique, le paramètre TotOx (*Total Oxydation*) et l'indice de stabilité à l'oxydation (OSI). Les résultats de cette étude ont démontré les effets positifs de l'huile essentielle et de l'extrait d'écorce de cédrat sur la stabilité de l'huile de tournesol et sa supériorité par rapport aux antioxydants synthétiques.

III.4. Amélioration de la stabilité oxydative de l'huile par encapsulation d'huiles végétales

L'encapsulation est une nouvelle méthode de conservation et amélioration de stabilité oxydative des huiles végétales.

Pattnaik et Mishra (2021) ont expliqué les stratégies et méthodes pour les processus d'encapsulation.

L'encapsulation est une méthode qui permet de piéger et d'affermir l'huile liquide appelée matériau de noyau dans une matrice appelée matériau de paroi/revêtement, pour obtenir l'effet désiré. Les huiles végétales sont encapsulées pour masquer son arôme, sa saveur, sa couleur, augmenter sa stabilité à l'oxydation. Par conséquent, en fonction de la désirabilité du produit, le l'huile liquide est convertie en gels, billes ou poudre.

La microencapsulation de ces huiles fournit une barrière fonctionnelle du noyau et du matériau de revêtement contre les conditions environnementales défavorables, améliorant ainsi la stabilité à l'oxydation, la thermostabilité, la durée de conservation et activité biologique des huiles. La microencapsulation des huiles a été réalisée et commercialisée en utilisant différentes méthodes conventionnelles y compris l'émulsification, le séchage par pulvérisation, la lyophilisation et l'extrusion en fusion qui sont considérés comme les techniques les plus couramment utilisées. Néanmoins, il y a eu l'émergence de quelques autres nouvelles méthodes améliorées telles que le séchage par micro-ondes, le refroidissement par pulvérisation et la co-extrusion. L'émulsion

Chapitre III : Les méthodes d'amélioration de la stabilité oxydative des huiles

d'huile microencapsulée peut être soit séchée en solides/microcapsules faciles à manipuler, convertie en solides mous, soit enfermée dans une matrice de type gel, augmentant la durée de conservation de l'huile liquide (**Pattnaik et Mishra, 2021**).

Les microcapsules riches en oméga ont une large application dans les industries de la confiserie, des produits laitiers, de la crème glacée et pharmaceutique (**Pattnaik et Mishra, 2021**).

L'ajout d'extrait de feuilles d'olivier à l'huile de soya a également été proposé par **Mohammadi et al. (2016)**. Dans un premier temps, la nano-encapsulation de l'extrait de feuilles d'olivier a été réalisée par préparation de nano-émulsions eau /huile. L'encapsulation en double couche des nanoémulsions eau /huile initiales avec des biopolymères a donné des émulsions doubles eau/huile/eau. Ils ont appliqué ces nouvelles formulations pour améliorer l'activité antioxydante de l'huile de soya obtenant une solubilité accrue des composés phénoliques et leur libération contrôlée. En particulier, ils ont conclu que la protection contre l'oxydation offerte par l'extrait des feuilles d'olivier encapsulée avec un concentré de protéines de pectine et de lactosérum était comparable à la TBHQ avec une libération mieux contrôlée de composés phénoliques. Le principal inconvénient était que la stabilité thermique des échantillons d'huile contenant des formes encapsulées d'extrait de feuilles d'olivier était inférieure à celle de la forme non encapsulée. Ces résultats confirment que les nanotechnologies pourraient être utiles pour protéger et augmenter certaines propriétés des composés bioactifs (c'est-à-dire la solubilité, l'activité antioxydante et la stabilité).



Conclusion

Conclusion :

Le problème de l'oxydation des acides gras insaturé dans les huiles raffinées est due à l'exposition continue aux diverses conditions de stockage ou à un chauffage. L'utilisation d'antioxydants d'origine naturelle, en raison de leur teneur élevée en composé bioactifs (les composé phénoliques et caroténoïdes), est recommandée pour améliorer la stabilité des huiles.

Sur la base de nombreuses recherches effectuées au cours des dernières décennies, il existe de plus en plus de preuves que les antioxydants naturels peuvent être obtenus à partir de ressources à faible coût en utilisant des méthodes d'extraction non conventionnelles et respectueuses de l'environnement. Il a également été rapporté que les huiles comestibles, enrichies d'antioxydants naturels, présentaient une activité antioxydante et une stabilité thermique comparables ou supérieures à celles des huiles enrichies avec des antioxydants synthétiques. Dans ce contexte, il est important de choisir la meilleure concentration et combinaison d'antioxydants lors de la conception d'aliments fonctionnels, en examinant les effets synergiques potentiels des antioxydants naturels.

La principale faiblesse de nombreuses études est l'absence d'une caractérisation analytique approfondie des extraits. La quantification et l'identification des facteurs anti-nutritionnels peuvent aider les nutritionnistes et les scientifiques à prendre des décisions sur l'utilisation et la dose d'extraits.

Le mélange d'huile de graines est une nouvelle approche qui peut améliorer la capacité antioxydante de l'huile. C'est un moyen le plus économique pour obtenir des huiles avec des propriétés nutritionnelles, fonctionnelles et thermiques améliorées. Leur seul inconvénient serait le changement des propriétés sensorielles ; odeur, arôme et couleur qui pourraient être désagréables vus à vus des consommateurs. C'est pour cette raison une analyse sensoriel serait nécessaire avant la commercialisation de produit.

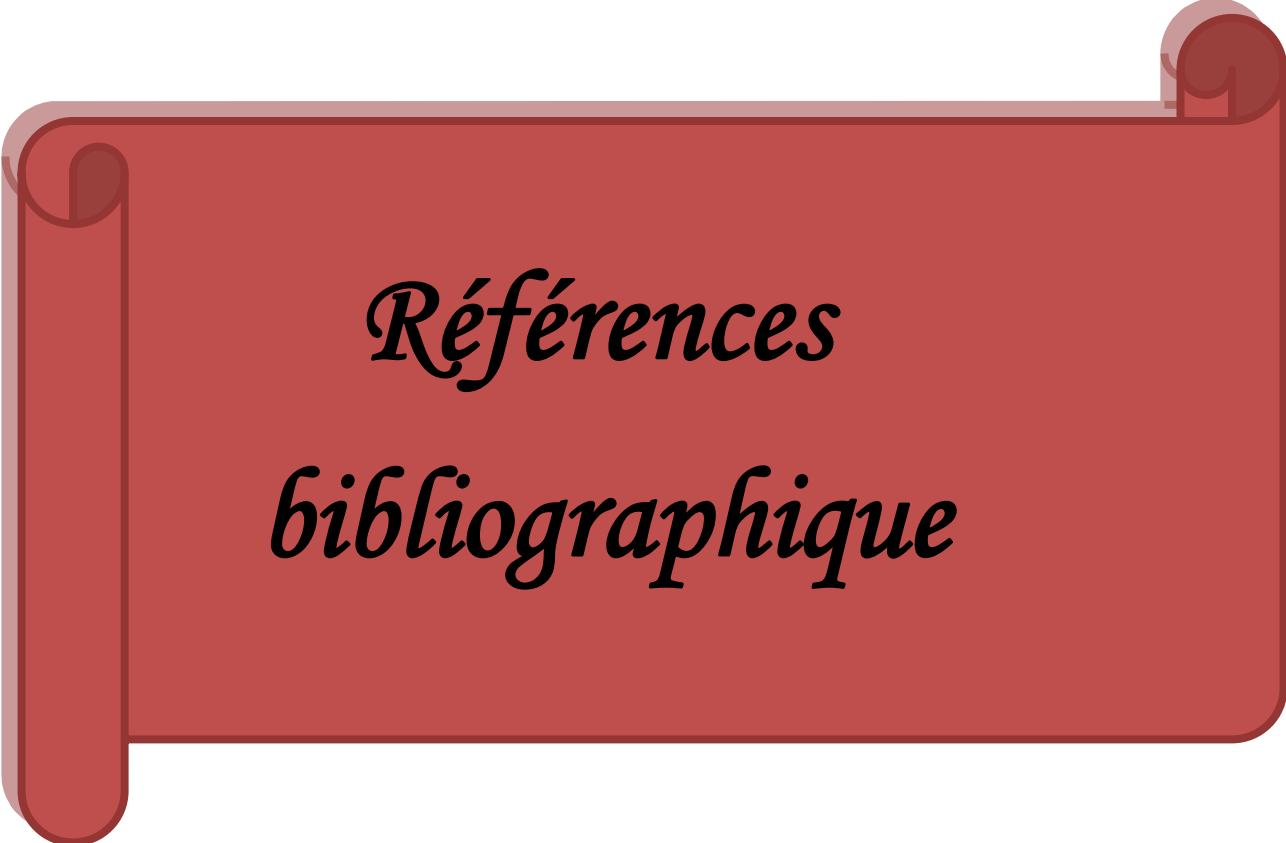
Dans le contexte de la conception d'huiles enrichies, il est important de considérer la possibilité, et parfois la nécessité, d'appliquer certaines techniques d'encapsulation afin de protéger les propriétés sanitaires des bioactifs.

Des études nutritionnelles, biochimiques-physiologiques et cliniques sont nécessaires pour évaluer la biodisponibilité et les interactions des composés bioactifs

Conclusion

présents dans l'huile enrichie, après consommation, dans des conditions intestinales à la fois chez l'homme et dans des modèles animaux.

Une approche multidisciplinaire serait souhaitable pour améliorer les résultats dans ce secteur intéressant de la chimie alimentaire, visant la production d'aliments fonctionnels.



*Références
bibliographiques*

Références bibliographique

A

- Abdel-Razek, A. G., S. M. El-Shami, M. H. El-Mallah, and M. M. M. Hassanien. Blending of virgin olive oil with less stable edible oils to strengthen their antioxidative potencies. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences (AJBAS)* **2011**,5 (10), 312–8.
- Aboiron, J. et Hameury, E. 2004. Additifs alimentaires: Les lécithines: 2-6.
- Afshari, A.; Sayyed-Alangi, S.Z. Antioxidant effect of leaf extracts from *Cressa cretica* against oxidation process in soybean oil. *Food Sci. Nutr.* **2017**, 5, 324–333.
- Alam, MM et Rahman, K.A. Biodiesel from mustard oil: a sustainable engine fuel substitute for Bangladesh. *International Journal of Renewable Energy Development (IJRED)* **2013**,2(3),141-149.
- Aly A, Ali H, Abdeldaiem M. Improvement of the sunflower oil stability by blending with moringa or sesame oils. *Potr. S. J. F. Sci.***2021**, 15, 111-120.
- Angélique V, Claude G. Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides (OCL)* **2006**, ,13(2-3)152-159 2-3.
- Asadi, Y.; Farahmandfar, R. Frying stability of canola oil supplemented with ultrasound-assisted extraction of *Teucrium polium*. *Food Sci. Nutr.* **2020**, 8, 1187–1196.
- Atalay, A.B.; Inanc, A.L. Stability of sunflower oil enriched with olive phenolics in deep frying conditions *JAFAG* .**2018**, 35, 152–163.

B

- Blasi, F.; Pollini, L.; Cossignani, L. Varietal authentication of extra virgin olive oils by triacylglycerols and volatiles analysis. *Foods*.**2019**, 8, 58.
-
- Blasi F ; Cossignani L. An overview of natural extracts with antioxidant activity for the improvement of the oxidative stability and shelf life of edible oils. *Processes* **2020**, 8, 956; doi: 10.3390/pr8080956 www.mdpi.com/journal/processes.

Références bibliographique

- Brandicourt S. Utilisation de la résonance paramagnétique électronique pour l'étude de la réactivité des radicaux libres générés lors de l'oxydation enzymatique de l'acide linoléique par la lipoxygénase. *Alimentation et Nutrition*. **2013**. dumas-01157702.

- Boroski, M.; Aguiar, A.C.; Rotta, E.M.; Bonafe, E.G.; Valderrama, P.; Souza, N.E.; Visentainer, J.V. Antioxidant activity of herbs and extracted phenolics from oregano in canola oil. *Int. Food Res. J.* **2018**, 25, 2444–2452.

C

- Carocho, M.; Ferreira, I.C.F.R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food Chem. Toxicol.* **2013**, 51, 15–25.

- CE. (2008). Règlement (CE) n° 1333/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires. JO N° L 354 Du 31 Décembre **2008**, 16.

- Chlodwing F, et Johannes N. *Book H and book of Essential Oils Edition 3First*, Imprint CRC Press.**2020**,P43.eBook ISBN9781.

- Cuvelier ME ; Maillard MN. Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oilseeds and fats crops and lipidsOCL* **2012**, 19(2), 125-132.

D

- Dairi, S.; Carbonneau, M.A.; Galeano-Diaz, T.; Remini, H.; Dahmoune, F.; Aoun, O.; Belbahi, A.; Lauret, C.;Cristol, J.P.; Madan, K. Antioxidant effects of extra virgin olive oil enriched by myrtle phenolic extractson iron-mediated lipid peroxidation under intestinal conditions model. *Food Chem.* **2017**, 237, 297–304.

- Denise J. Raffinage des corps gras. In *manuel des corps gras 1. Technique et documentation*.11, Lavoisier F75384 paris **1992**, chap. 2, p108,109.

- Denise J. Raffinage des corps gras. In *manuel des corps gras 2. Technique et documentation*.11, Lavoisier, Mars**1992**, chap. 10, p 793.

Références bibliographique

- De Kock, J, De gent, W., Gibbon, V., Kellens, M. Développements récents en matières de raffinage et de modifications : élimination des contaminants dans les huiles alimentaires et réduction du taux d'acides gras *trans* .OCL. **2005**, 12(5-6), 378-384.
- Domínguez, R.; Pateiro, M.; Gagaoua, M.; Barba, F.J.; Zhang, W.; Lorenzo, J.M.A comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products. *Antioxidants (Basel)* **2019**,8(10), 429.
- Dravie, E.E.; Kortei, N.K.; Essuman, E.K.; Tettey, C.O.; Boakye, A.A.; Hunkpe, G. Antioxidant, phytochemical and physicochemical properties of sesame seed (*Sesamum indicum L*). *Sci. Afr.* **2020**, 8, e00349.

E

- Eymard, S. mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (*Trachurus trachurus*) : choix des procédés. Thèse de doctorat : Nantes : université de Nantes : Ecole Doctorale mécanique, Thermique et Génie civil ; Laboratoire : IFREMER : **2003**, 126p.

G

- Garrido R. ; Juan R. Raffinage physique. Institut de la Grasas y Aceites CSIC, **1999**.
- German, J.B.; Kinsella, J.E. Lipid oxidation in fish tissue. Enzymatic initiation via lipooxygenase. *J Agric Food Chem.***1985**, 33, 680–683.
- Genot C. ; Eymard S. ; Viau M. Comment protéger les acides gras polyinsaturés à longues chaînes oméga 3 (AGPI -- LC ω3) vis-à-vis de l'oxydation ? *Oléagineux, Corps Gras, Lipides (OCL)* **2004**,11(2), 133-41.
- Gizachew Z. Influence of Storage Condition and Added Vitamin E on Oxidation Stability of Edible Sunflower and Nigger Seed Oils Produced and Sold around Bahir Dar City, Ethiopia. *J Food Process Technol.* **2020**, 11, 821.
- Glua, L.; Blasi, F.; Simonetti, M.S.; Cossignani, L. Oxidative modifications of conjugated and unconjugated linoleic acid during heating. *Food Chem.* **2013**, 140, 680–685.

Références bibliographique

- Grosshagauer, S.; Steinschaden, R.; Pignittera, M. Strategies to increase the oxidative stability of cold pressed oils. *LWT Food Sci. Technol.* **2019**, 106, 72–77.
- Gülmez, Ö.; Şahin, S. Evaluation of oxidative stability in hazelnut oil treated with several antioxidants: Kinetics and thermodynamics studies. *LWT Food Sci. Technol.* **2019**, 111, 478–483.
- Guo, L., Xie, M. Y., Yan, A. P., Wan, Y. Q., & Wu, Y. M. Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC-MS Analytical and Bioanalytical Chemistry(ABC)**2006**, 386(6), 1881-1887.

H

- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S., & Savage, G.P. Quality properties of puffed corn snacks incorporated with sesame seed powder. *Food Sci.Nutr.* **2018**, 6(1), 85-93.
- He, J., Evans, G., Byer, G., Taylor, G., Clarkson, P., & Yell, V. Improving oil stability in deep-fried snack production: A case study. *J. Food Process. Preserv* (**2020**).<https://doi.org/10.1111/jfpp.15119>.
- Hussein, SA; Hameed, A; Ajmal, I.; Nosheen, S.; RasulSuleria, H.A.; Chanson, Y. Effets de l'extrait de graines de sésame en tant qu'antioxydant naturel sur la stabilité oxydative de l'huile de tournesol. *J. Food Sci. Technol.***2018**, 55, 4099-4110.

J

- Jeantet R., Croguennec T., Shuck P et Brule G. *Science des aliments-Biochimie-Microbiologie-Procédés-Produits.. Stabilisation biologique et physico-chimique.* **2006**, Vol1,P:197- 223; Ed. Tec&Doc, ISBN 2-7430-0833-4. Paris, Lavoisier
- Joaquín V, Carmen D. Oxidative stability of virgin olive oil Eur. *J. Lipid Sci.Technol.* **2002**, 104(9-10), 661–676.
- Judde, A. prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications ? *OCL* **2004**, 11(6),414-418.

Références bibliographique

K

- Kaseke, T.; Opara, U.L.; Fawole, O.A. Blending of Sunflower Oil with Pomegranate Seed Oil from Blanched Seeds: Impact on Functionality, Oxidative Stability, and Antioxidant Properties. *Processes* **2021**, *9*, 635. <https://doi.org/10.3390/>
- Kehili M, Choura S, Zammel A, Allouche N, Sayadi S. Oxidative stability of refined olive and sunflower oils supplemented with lycopene-rich oleoresin from tomato peels industrial by-product, during accelerated shelf-life storage. *Food Chem.* **2018**, *246*, 295–304.
- Kozłowska, M.; Gruczynska, E. Comparison of the oxidative stability of soybean and sunflower oils enriched with herbal plant extracts. *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 2607–2615.

L

- Laguerre M., Lecomte J., Villeneuve P. Evaluation of the stability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Prog. Lipid. Res.* **2007**, *46*, 244–282.
- Laincer F. Caractérisation et évolution des activités biologiques de l'huile d'olive de variétés algériennes cultivées dans la région de Bejaia. Thèse de doctorat université de Bejaia, microbiologie, **2017**.
- Lecerf J. M. Les huiles végétales : particularités et utilités Vegetable oils : Particularities and usefulness. *Médecine des maladies Métaboliques*, **2011**, *5* (3), 257-26.

M

- Manzano, P.; Hernández, J.; Quijano-Avilés, M.; Barragán, A.; Chóez-Guaranda, I.; Viteri, R.; Valle, O. Polyphenols extracted from *Theobroma cacao* waste and its utility as antioxidant. *Emir. J. Food Agric.* **2017**, *29*, 45–50.
- Marc, F., Davin, A., Delgène-Brenbrahim, L., Ferrand, C., Baccaunaud, M. et Fritsch, P. Méthodes d'évaluation du potentiel d'antioxydant dans les aliments. *Med Sci (Paris)* **2004**, *20*, 458–463.
- Mazaheri, Y.; Torbati, M.; Azadmard-Damirchi, S.; Savage, G.P. Effect of roasting and microwave pre-treatments of *Nigella sativa L.* seeds on lipase activity and the quality of the oil. *Food Chem.* **2019**, *274*, 480–486.

Références bibliographique

- Metrohm AG. Determining Stability-Based Value of Natural Oils with the Rancimat Test. **2020**. AZoM, viewed 09 July 2021, <https://www.azom.com/article.aspx?>
- Mohammadi, A.; Jafari, S.M.; Esfanjani, A.F.; Akhavan, S. Application of nano-encapsulated olive leaf extractin controlling the oxidative stability of soybean oil. *Food Chem.* **2016**, 190, 513–519.
- Mohanan, A.; Nickerson, M.T.; Ghosh, S. Oxidative stability of flaxseed oil: Effect of hydrophilic, hydrophobic and intermediate polarity antioxidants. *Food Chem.* **2018**, 266, 524–533.
- Montesano, D.; Rocchetti, G.; Cossignani, L.; Senizza, B.; Pollini, L.; Lucini, L.; Blasi, F. Untargeted metabolomics to evaluate the stability of extra-virgin olive oil with added *Lycium barbarum* carotenoids during storage. *Foods* **2019**, 8, 179.
- Multom, J-L. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. 3^e édition, collection sciences et techniques agroalimentaires. Tec&Doc : Lavoisier, **2002**, 747p. ISBN : 2-7430-0436-3.

N

- Nour, V.; Corbu, A.R.; Rotaru, P.; Karageorgou, I. ; Lalas, S. Effect of carotenoids, extracted from dry tomatowaste, on the stability and characteristics of various vegetable oils. *Grasas Aceites* **2018**, 69, e238.

O

- Okhli S, Mirzaei H, Hosseini SE. Antioxidant activity of citron peel (*Citrus medica L.*) essential oil and extract on stabilization of sunflower oil. *OCL*. **2020**, 27, 32.
- Olsen N, R.D., L.D., ACSM EP-C , Ware M, RDN, L.D. . How can antioxidants benefit our health? Medically reviewed by Natalie Olsen, R.D., L.D., ACSM EP-C — Written by Megan Ware, RDN, L.D. on May 29, **2018**.

P

- Pattnaik, M., & Mishra, H. N. Amelioration of the stability of polyunsaturated fatty acids and bioactive enriched vegetable oil: blending, encapsulation, and its application. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2021**, 1–23. doi:10.1080/10408398.2021.1899127.

Références bibliographique

- Pages-xatart-pares X. Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales). Techniques de l'ingénieur, **2008**, dossier *F6070*, 19p.
- Pascale, S. Propriétés d'auto-assemblage de phospholipides riche en acides gras polyinsaturés : Caractérisation physico-chimique et simulation de bicouches par dynamique moléculaire, procédés Biotechnologiques et Alimentaires, Thèse doctorat : Institut national polytechnique de lorraine : Ecole doctorale : RP2E, Laboratoire d'ingénierie de biomolécule, **2011**, 195p.
- Phuong, N.N.M.; Le, T.T.; Nguyen, M.V.T.; Van Camp, J.; Raes, K. Antioxidant activity of rambutan (*Nephelium lappaceum L.*) peel extract in soybean oil during storage and deep frying. Eur. J. Lip. Sci. Technol. **2020**,122, 1900214.
- Poisson, J-P & Narce, M. Corps gras alimentaire : aspects chimique, biochimique et nutritionnels. IN Graille. J Lipide et corps gras alimentaires. Edition TEC&DOC, Lavoisier, **2003**.
- Pokorny, J. Problème de stabilité de produit alimentaire lié a la présence des lipides. In Graille. Lipides et corps gras alimentaires. Edition TEC&DOC Lavoisier Paris, 2003.

R

- Rahmani M. Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. Institut Agronomique et vétérinaire Hassan II Département des sciences Alimentaires et Nutritionnelles : les techniques de laboratoire. **2007**, 2 : p 18-20.
- Ramadan, M.F.; Wahdan, K.M.M. Blending of corn oil with black cumin (*Nigella sativa*) and coriander (*Coriandrum sativum*) seed oil: Impact on functionality, stability, and radical scavenging activity. Food Chem. **2012**, 132, 873–879.
- Roschel, G.G.; Da Silveira, T.F.F.; Cajaiba, L.M. ; Castro, I.A. Combination of hydrophilic or lipophilic Natural compounds to improve the oxidative stability of flaxseed oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2019**, 121, 1800459.

Références bibliographique

- Riahi J.; Marzouk B. Temperature effects on the stability and the quality of two vegetable oils. Riv. Ital. Sost. Grasse **2000**, 77(12), 835-40.

S

- Şahin S. Evaluation of Stability against Oxidation in Edible Fats and Oils. J. Food Nutr. Res. **2019**, 2,283-297.
- Saini R D.Chemistry of Oil & Fats and their Health Effects. International Jornal of Chemical Engineering Research. **2017**, 9(1), 105-119 .ISSN 0975-6442 <http://www.ripublication.com>
- Seniha Güner, F., Yagci, Y. and Tuncer Erciyes, A. Polymers from Triglyceride Oils. Progress in Polymer Science **2006**, 31, 633-670.

T

- Triki M. Entre le naturel et le synthétique découvrons la conservation de nos aliments avec les antioxydants. Proalimentarius " Proalimentarius.com" **2018**.

U

- Ungureanu Metzner, C. R., Poiana, M. A., Cocan, I., Lupitu, A. I., Alexa, E., & Moigradean, D. (Strategies to Improve the Thermo-Oxidative Stability of Sunflower Oil by Exploiting the Antioxidant Potential of Blueberries Processing Byproducts. Molecules (Basel, Switzerland).**2020**, 25(23), 5688.

V

- VerleyenT. Stability of minor components during vegetable oil refining. Applied biological sciences, chemistry. University of Gent. Gant. **2002**, P. 277p.

W

- Waqas, M.; Shad, A.A.; Bashir, O.; Iqbal, M. Extraction and utilization of tomato carotenoids as antioxidant and natural colorants in sunflower oil and spaghetti. Sarhad J. Agric. **2017**, 33, 248–254.

Y

- Yaccoub R. Impact nutritionnel et sanitaire de la torréfaction des fruits et graines oléagineux : intérêt de la fluorescence comme outil de contrôle des composés néoformés. Thèse Docteur, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), septembre **2009**.

Références bibliographique

- Yeboah A, Ying S, Lu J, XieY, AmoanimaMA-DedeH, Boateng K- G -A, Chen M, YinX .Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties; Food Sci. Technol (Campinas), **2020**,<https://doi.org/10.1590/fst.19620>

Z

- Zahran H.; Najafi Z. enhanced stability of refined soybean oil enriched with phenolic compounds of olive leaves. Egypt. J. Chem.**2020**, 63(1), 215 - 224.
- Zeb, A.; Ullah, F. Effects of spinach leaf extracts on quality characteristics and phenolic profile of sunflower oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2019**, 121, 1800325.

Résumé :

Les huiles végétales comestibles sont généralement riches en acides gras insaturés, sujets à l'oxydation, principale cause de modification de l'huile. La stabilité à l'oxydation est l'un des paramètres de qualité les plus importants des huiles végétales comestibles. Elle détermine leur utilité dans les processus technologiques ainsi que leur durée de conservation. Cette revue bibliographique tente de résumer de manière critique les preuves actuelles sur la faisabilité d'améliorer la stabilité oxydative des huiles raffinées par l'ajout des antioxydants naturels (composés phénoliques et caroténoïdes), par mélange des huiles et l'encapsulation. Ces méthodes non seulement elles améliorent la stabilité mais aussi la qualité nutritionnelle des huiles raffinées.

Mots clés : huiles raffinées, oxydation, antioxydants, stabilité oxydative

Abstract:

Edible vegetable oils generally rich in unsaturated fatty acids, which are prone to oxidation, is the main cause of oil modification. Oxidative stability is one of the most important quality parameters of edible vegetable oils. It determines their usefulness in technological processes as well as their shelf life. This literature review attempts to critically summarize the current evidence on the feasibility of improving the oxidative stability of refined oils by adding natural antioxidants (phenolics and carotenoids), oil mixing and encapsulation. These methods not only improve the stability but also the nutritional quality of refined oils.

Key words: refined oils, oxidation, antioxidants, oxidative stability