

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

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



Reference.....

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

MASTER

Thème

Enrichissement des huiles raffinées

Présenté par :

❖ **MECHEROUH Nadjat**
❖ **OULMOU Ferial**

Devant le jury composé de :

Mme TAMENDJARI S.
Mme MEDOUNI S.
Mme BERKATI S.

MCB Encadreur
MCB présidente
MAA examinatrice

Année universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

Nous tenons à remercier Allah de nous avoir donné le courage et la patience afin que ce travail puisse voir le jour.

*Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre grande gratitude à **Mme TAMENDJARI**, pour avoir accepté de nous diriger dans l'élaboration de ce travail, ses critiques et suggestions nous ont permis d'enrichir nos acquis et surtout d'approfondir nos connaissances.*

*Nos vifs remerciements vont aux membres de jury **Mme MEDOUNI** et **Mme BERKATI** qui ont accepté d'examiner notre travail.*

*Nous remercions aussi **Mr HADJAL** et **Mr TASSEDA N.** qui ont été très attentifs et accueillants durant notre passage au complexe Cevital.*

Nous tenons à remercier aussi, tous ceux qui nous ont accompagnées tout au long de la réalisation de ce travail de recherche.

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers Parents et je les remercie énormément
pour leurs sacrifices et leurs bienveillances et soutien.*

*Ma Grand-mère **TITI TAKLIT** qui m'a énormément épaulée grâce a sa
sagesse.*

*A Mon adorable sœur **Kenza** ainsi qu'à Son Mari **Rafik** qui ont veillé à
Mon confort*

*A ma petite sœur **Yasmine** et mon petit Frère **Mehdi** qui ont été aux
petits soins avec moi.*

*A mon oncle **Boualem** et sa femme **Nacera** ainsi qu'aux petits anges
Yacine et **Rayane**.*

*A Mes chers amis **Hakima, Imene, Nassim, Souad, Lydia** et **Celia** qui
ont été toujours là pour moi*

*A ma chère binôme **OULMOU Ferial***

*Et à toute personne qui m'a aidé de près ou de loin tout au long de mon
parcours*

Nadjet.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chère Parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

*A mes chers frères, **Faycel et Atman**, pour leur appui et leur encouragement.*

*A mon chère mari **Aissa Boubekeur**, pour ses encouragements permanents, et son soutien moral.*

*A ma copines **Celia ait ikhlef, Souad, Lydia et Celia** ainsi que mes Adorables cousines **Yasmine, Ismane et Katia** pour leur Soutien tout au long de mon parcours Universitaire.*

*A ma chère binôme **MECHEROUH Nadjet***

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi .

Feriel.

Table de matière

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction	1
Chapitre I Le raffinage des huiles	
I-1- Raffinage chimique	3
I-1-1-Démucilagination ou dégommege	3
I-1-2-Neutralisation	4
I-1-3-Décoloration	4
I-1-4- Décirage	4
I-1-5-Désodorisation.....	5
I-2- Distillation neutralisante (raffinage physique)	5
I-3-Raffinage enzymatique	5
I-3-1- Mécanisme d'action	6
I-4-Impact du raffinage sur les teneurs en micronutriments des huiles raffinées	6
Chapitre II Méthodes d'enrichissement et Plantes	
II-1-Méthodes d'extraction et d'enrichissement	8
II-1-1-Extraction par Macération	8
II-1-2-Extraction par Soxhlet	8
II-1-3-Extraction par Ultrasons	9
II-2- Exemeples de plantes les plus utilisées pour l'enrichissement des huiles.....	9
II-2-1- Romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i>).....	9
II-2-2-Thym (<i>Thymus vulgaris</i>).....	10
II-2-3-Origan (<i>Origanum vulgare L</i>).....	14
II-2-4-Feuilles d'olivier (<i>Olea europaea L</i>)	16
Chapitre III Les effets de l'enrichissement des huiles raffinées	
III-1-Effet de l'enrichissement sur les paramètres physico-chimiques	18
III-1-1-Indice de peroxyde	18
III-1-2-Indice d'acidité	20
III-1-3-Absorbance dans l'UV.....	21
III-1-4- Viscosité	22
III-1-5-Indice de réfraction	23
III-2-Effet de l'enrichissement sur le profil en acide gras	23

III-3-Effet de l'enrichissement sur la quantité et le profil des composés phénoliques (HPLC)	26
III-4-Effet de l'enrichissement sur les tocophérols, squalènes, pigments chlorophylles, triacylglycérols (TAG) et caroténoïdes	29
III-4-1- Tocophérols	29
III-4-2-Caroténoïdes	29
III-4-3-Chlorophylles	30
III-4-4- Squalène et les phytostérols	30
III-4-5-Triacylglycerols (TAG)	31
III-5-L'effet de l'enrichissement sur les composés volatiles	32
III-6-Effet de l'enrichissement sur l'activité antioxydante	34
III-7-Effet de l'enrichissement sur la stabilité oxydative	34
III-8-Effet de l'enrichissement sur la stabilité à la friture	36
III-8-1-Triacylglycérols di- et polymérisés	36
III-8-2-Composés polaires	37
III-8-3-Indice d'iode	37
III-8-4-Indice d'anisidine	38
III-8-5- Estimation de la teneur totale des polyphénols	38
Conclusion	39
Références bibliographiques	
Résumé	

Liste des figures

Figure 1 :Structure des principaux composés bioactifs du romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	11
Figure 2 : Structure des principaux composés bioactifs du thym (<i>Thymus vulgaris</i>)	13
Figure 3 : Structure des principaux composés bioactifs de l'origan (<i>Origanum vulgare L.</i>)	15
Figure 4 :Structure des principaux composés bioactifs de feuilles d'olivier(<i>Olea europaea L.</i>)	17
Figure 5 : Augmentation relative de l'indice d'acidité (IA) d'échantillons d'huile d'arachide et d'huile de lin en stockage accéléré.	21
Figure 6 :Modification des valeurs de (a) K232 et (b) K270 de l'huile de maïs pendant l'oxydation thermique	22
Figure 7 :Formation de triacylglycérides oligomères pendant la friture avec de l'huile de colza raffinée traitée avec différentes herbes.	31

Liste des tableaux

Tableau I :Effet de divers extraits sur la formation de peroxydes dans l'huile de colza à 40° C en comparaison aux antioxydants synthétiques.	19
Tableau II : profil en acides gras des différentes huiles raffinées après friture et enrichies avec différentes plantes.	24
Tableau III : profil d'acides gras des différentes huiles raffinées enrichies avec des différentes plantes médicinales après la friture.	25
Tableau IV : composés polyphénoliques de l'extrait des feuilles d'olivier dans les huiles comestibles avant et après enrichissement	27
Tableau V : les concentrations de la fraction volatile des huiles raffinées et enrichies au thym et au romarin.....	33
Tableau VI :Stabilité oxydative des huiles végétales obtenues par la méthode PDSC, exprimée en termes d'TIO	36
Tableau VII : Effet de l'ajout d'origan à l'huile de friture sur les constantes de vitesse de l'augmentation des différents indices d'oxydation.....	38

Liste des abréviations

AGMI	Acide Gras Mono Insaturé
AGPI	Acide Gras Polyinsaturé
AGIS	Acide Gras Insaturé
BHT	Hydroxytoluène butylé
BHA	Hydroxyanisole butylé
BTHQ	TertioButyl HydroxyQuinone
EHR	Extrait Huileux de Romarin
ERP	Extrait de Romarin en Poudre
ER	Extrait de Romarin
HL	Huile de Lin
HA	Huile d'Arachide
IP	Indice de Peroxyde
IA	Indice d'Acidité
IR	Indice de Réfraction
Nd	non déterminé
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement économique
PDSC	Test Calorimétrique Différentielle de Pression
TAGs	TriAcyGlycérols
TGDP	TriacyGlycérols Di-et Polymérisé
TBHQ	Tert- ButylHydroQuinone
TIO	Temps d'Induction à l'Oxydation
UV	Ultra-Violet

Introduction

Les huiles végétales constituent une denrée irremplaçable car elles sont une source d'énergie, d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles. Elles permettent de lutter contre la malnutrition et le vieillissement cellulaire.

Les huiles raffinées sont généralement obtenues par extraction solvant à partir des matières premières à faible teneur en lipides. Puis l'huile brute est raffinée. Cependant, une grande partie des micronutriments naturellement présents dans l'huile tels que les tocophérols, les stérols et les phénols sont partiellement ou totalement détruits au cours de procédé de raffinage (**Régis *et al.*, 2016**).

Ces huiles raffinées, du fait de leurs richesses en acides gras polyinsaturées, sont sujettes à des réactions chimiques telles que l'oxydation des acides gras dans le cas d'exposition à l'oxygène, à la lumière et à des températures élevées pendant le stockage ou à l'utilisation. (**Cuvelier *et al.*, 2012**). En général, les réactions d'oxydation dans les systèmes biologiques produisent des radicaux libres en attaquant les cellules saines de l'organisme. Tandis que l'auto-oxydation se produit dans les systèmes alimentaires entraînant des modifications de leurs propriétés organoleptiques, durée de conservation de leur valeur nutritionnelle (**Emmanuel *et al.*, 2008**).

Le problème d'oxydation des huiles peuvent être inhibés de différentes manières y compris l'inactivation des enzymes catalysant l'oxydation, l'addition d'agents de chélation ou l'utilisation d'un emballage approprié. Une autre méthode est l'ajout d'antioxydants, surtout naturels (**Nieva-Echevarría *et al.*, 2015**).

Les plantes telles que le thym, le romarin, la sauge, la marjolaine, l'origan et les feuilles d'oliviers..., sont de grandes sources d'antioxydants, ces derniers peuvent être obtenus par diverses techniques d'extraction classiques, ou innovantes, et ils sont utilisés sous différentes formes (huiles essentielles, extraits aqueux ou méthanoliques...) (**Peter *et al.*, 2001**).

De ce fait l'enrichissement des huiles raffinées avec des extraits de plante était le meilleur moyen pour garder la stabilité oxydative des huiles et rapporter les composés perdus lors de raffinage.

Les propriétés antioxydantes des plantes sont déterminées par la présence des composés phénoliques (**Katalinic *et al.*, 2006**), qui semble être une solution s'opposant aux problèmes d'oxydation et d'instabilité qui peuvent se produire tout au long de son utilisation en particulier durant la friture. Un certain nombre de travaux ont évalué l'effet de l'utilisation d'antioxydants naturels dans les huiles végétales (**Karoui *et al.*, 2011 ; Veronezi, *et al.*, 2012 ; Zeribi, 2013 ; Sahin *et al.*, 2020**).

Le but de la recherche est de faire une synthèse bibliographique concernant les différentes plantes utilisées pour l'enrichissement des huiles et de voir l'impact de cet enrichissement sur la composition et la stabilité oxydative de l'huile.

Cette étude s'organise en trois chapitres, le premier est consacré à une revue bibliographique sur le raffinage des huiles. Le deuxième s'articule autour de la présentation de quelques plantes utilisées pour l'enrichissement des huiles ainsi que les méthodes employées à cette fin.

Le dernier chapitre sera consacré à l'effet de l'enrichissement par différentes plantes sur les paramètres physico-chimiques et la composition des huiles. Une évaluation de l'effet de cette enrichissement sur la stabilité oxydative et à la friture des huiles sera discutée.

Chapitre I : Le raffinage des huiles

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondante à l'utilisation désirée que pour faciliter leur conservation.

Les huiles comestibles subissent un raffinage, pour traiter et transformer les huiles et corps gras bruts issues des matières végétales oléagineuses (fruits, noyaux et graines) en produits d'aspect engageant, de goût neutre et qui résistent à l'oxydation (**Denise., 1992**) et d'améliorer ainsi les caractères organoleptiques, nutritionnels et la stabilité des corps gras, tout en maîtrisant la formation de nouveaux composés indésirables par hydrolyse, oxydation ou isomérisation. (**Xavier et al., 2010**).

Le processus de raffinage comprend une série d'étapes distinctes qui peuvent s'opérer de trois manières : chimique, physique qu'il conviendrait mieux d'appeler « distillation neutralisante » et enzymatique (**Bauer et al., 2010**). Et il est choisi selon l'origine, la qualité et la composition de l'huile brute.

I-1- Raffinage chimique

Ce type de raffinage est utilisé pour les huiles douces comme l'huile de soja et tournesol (**Bauer et al., 2010**). Il comporte quatre étapes principales: La démucilagination, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation.

I-1-1-Démucilagination ou dégommage

Elle repose sur l'adjonction de l'eau acidulée à l'huile brute provoquant la précipitation des phospholipides avec formation de mucilages (substances présentes chez de nombreux végétaux qui gonflent au contact de l'eau donnant une solution visqueuse plus lourde que l'huile).

Cette opération consiste à chauffer l'huile à des hautes températures environ 90°C sous vide, et la maintenir sous agitation, en présence de 1% à 3% d'acide phosphorique (H_3PO_4) commercial à 75% avec un temps de contact de 15 à 30 min, une centrifugation est réalisée pour éliminer les mucilages formés (**Cossut et al., 2001**).

Cette étape doit être réalisée convenablement afin d'éviter une huile mal démucilaginée, cette dernière peut présenter un certain nombre d'inconvénients tels que :

- La formation des mousses au cours du lavage.
- La désactivation de la terre décolorante et colmatage rapide des filtres.
- l'oxydation des triglycérides communique à l'huile une saveur et une odeur désagréable (Cossut *et al.*, 2001).

I-1-2-Neutralisation

Cette opération vise à éliminer les acides gras libres indésirables dans l'huile parce qu'ils sont des catalyseurs d'oxydation et d'hydrolyse. Cette étape consiste à ajouter de la soude avec laquelle les acides gras libres se combinent et forment un savon appelé « pate de neutralisation » ou « soapstok » qui sera éliminé par centrifugation, Le principe de leur élimination est selon la réaction suivante (Evrard *et al.* 2007).



Un lavage à l'eau chaude et séchage par pulvérisation sous vide à environ 90°C est effectué pour éliminer les substances alcalines (savon et soude en excès) présentes dans l'huile à la sortie de la turbine de neutralisation, ainsi que les dernières traces de métaux, de phospholipides et autres impuretés (Denise, 1992 ; Cossut *et al.*, 2001). Cependant, une perte en huile par entrainement des savons peut s'observer.

I-1-3-Décoloration

La décoloration ou « blanchiment » a pour but de réduire la teneur en pigments tels que les caroténoïdes et les chlorophylles ainsi que les résidus de phospholipides, les traces de savon, les traces de métal, les produits d'oxydation, les composés sulfurés et les protéines. Un matériau adsorbant est utilisé comme la terre décolorante activée par un acide principalement constitué de silicate d'aluminium hydraté. Ils utilisent aussi parfois du gel de silice anhydre. La décoloration se fait en partie sous vide et à des températures comprises entre 90°C et 120°C. (Bauer *et al.*, 2010).

I-1-4- Décirage

Cette opération a pour but d'éliminer les cires naturelles (huile de tournesol), solubles à 40°C, mais très peu solubles à température ambiante. La présence de ces cires se traduit par

la formation de divers aspects (trouble, dépôt, flocons). Un refroidissement de l'huile aux environs de 5°C est nécessaire pour assurer la cristallisation complète des cires qui seront séparées de l'huile par centrifugation et filtration (**Doré and Varoquaux, 2006**).

I-1-5-Désodorisation

Lors de cette dernière étape, l'huile est débarrassée des composés volatils de saveurs indésirables (acides gras libres et produits oxydés) par entraînement à la vapeur d'eau sous vide poussé. (**Platon, 2009**), elle est effectuée à haute température (180°-240°C) et doit être conduite avec le plus grand soin (**Karleskind, 1992**).

I-2- Distillation neutralisante (raffinage physique)

Comprend les mêmes étapes que le raffinage chimique, la différence fondamentale entre les deux processus est l'élimination des composés indésirables (désacidification) par distillation sous vide poussé avec injection de vapeur. Ce type de traitement est utilisé pour toutes les huiles raffinées (**Lence et Agarwal, 2003**).

I-3-raffinage enzymatique

C'est un type de procédé physique performant. Appelé aussi Le processus d'EnzyMax dans lequel une enzyme telle que la «Lecitase ultra» est utilisée pour le dégommeage des huiles végétales brutes (**OCDE, 2001**). Il consiste à transformer les phospholipides non hydratables en lyso-phospholipides hydratables et les lécithines en lysolécithines (**Kartika, 2005**).le processus peut être subdivisé en quatre étapes :

- a. L'ajustement des conditions optimales pour la réaction enzymatique, c'est-à-dire un pH optimal avec une solution tampon d'acide citrique et la température optimale.
- b. L'addition de la solution d'enzyme.
- c. La réaction enzymatique.
- d. La séparation du lyso-phospholipide de l'huile à 70 °C environ (**Yang et al., 2006 ; Dijkstra, 2010**).

I-3-1- Mécanisme d'action

Les phospholipides dans l'huile, sont regroupés sous forme de micelles contenant des ions métalliques (calcium et fer). Les faibles teneurs en eau et la forte teneur en ions métalliques, durcissent les micelles (**Münch, 2004**).

L'acide citrique assure l'ouverture des micelles, afin de permettre à l'enzyme d'y pénétrer. Il favorise également la chélation des ions métalliques. Les phospholipides qui sont localisés au niveau de l'interface eau/ huile, subissent une réaction hydrolytique, permettant de libérer l'acide gras en position « β » du glycérophospholipide. Ainsi, des 2-lysophospholipides très hydrophiles formés, présentent un excellent pouvoir émulsifiant, ce qui permet de les éliminer aisément, avec la phase aqueuse, lors de la séparation centrifuge (**Münch, 2004**).

La démulcination enzymatique est suivie d'une décoloration et d'une désodorisation.

Le dégomme enzymatique permet une réduction des quantités d'acides et de bases utilisées, une réduction en effluents produits, un perfectionnement dans les rendements de produit et une réduction des frais d'exploitation (**Yang et al., 2008**).

I-4-Impact du raffinage sur les teneurs en micronutriments des huiles raffinées

Une part importante des micronutriments des huiles brutes est détruite au cours du raffinage (**Ferrari et al., 1996**). le raffinage entraîne des pertes en tocophérols allant de 15 à 51 %, 0 à 82 % et 32 à 38 % pour des huiles brutes de colza, soja et tournesol, respectivement (**Fine et al., 2015**).

Les étapes de neutralisation alcaline et de désodorisation sont généralement les plus destructrices vis-à-vis de ces micronutriments. Pour les stérols, ces pertes, qui se produisent au cours de la désodorisation, sont très variables allant de 29 à 51 %, 20 % et 19 à 38 % pour les mêmes huiles respectivement (**Régis et al., 2016**).

La neutralisation élimine presque totalement les phénols. Cela s'explique par leur polarité. Certains phénols simples comme le canolol, moins polaire que son précurseur l'acide sinapique, peuvent être en partie préservés. Mais, en raison de leur faible poids moléculaire, ils sont éliminés par distillation ou par destruction thermique lors de l'étape de désodorisation

(**Fine et al., 2015**). cependant l'enrichissement des huiles raffinées avec des extraits de plantes assurent un apport de ces substances détruites (**Régis et al ., 2016**).

Chapitre II : Méthodes d'enrichissement et plantes

Ces dernières années, les huiles végétales commerciales comestibles ont été enrichies ou aromatisées avec succès par des composés bioactifs de plantes ou d'autres matières végétales afin d'améliorer leurs valeurs nutritionnelles et leurs qualités organoleptiques, de prolonger la durée de conservation, prévenir ou retarder les processus d'oxydation (**Kivilompolo et al., 2008 ; Gramza-Michalowska et al., 2011**).

Ces composés bioactifs peuvent être extraits par diverses techniques d'extraction classiques dites « *conventionnelles* » ou nouvelles. Parmi les techniques conventionnelles, on trouve l'entraînement à la vapeur (hydrodistillation) (**Hadolin et al., 2004 ; Carvalho et al., 2005**), l'extraction par Soxhlet (**Toth et al., 2003 ; Reighard et Olesik, 2006**), l'extraction en mode batch (**Herodez et al., 2003 ; Zgorcka and Glowniak., 2001**) l'extraction assistée par sonication (**Wang et al., 2004 ; Luque-García., 2004**) et la pression à froid (**Nguyen Van., 2010**).

Dans la catégorie « techniques nouvelles » on peut citer l'extraction assistée par micro-ondes (**Cravotto et al., 2007 ; Reighard et Olesik., 2006**) l'extraction accélérée par solvants (**Wang and Waller, 2006**).

II-1-Méthodes d'extraction et d'enrichissement

II-1-1-Extraction par Macération

La macération est une méthode qui consiste à laisser la poudre de la plante en contact prolongé avec un liquide de macération qui peut être de l'eau, de l'alcool, du vinaigre ou des huiles (Soja, tournesol, mais, palme...), La macération à l'eau ne doit pas dépassé douze heures par risque d'oxydation ou de fermentation du liquide. Pour l'alcool, le vinaigre et les huiles, la macération peut être prolongée plusieurs jours (**Pierre et Lis, 2007**).

II-1-2-Extraction par Soxhlet

C'est une technique standard et la référence principale pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide-liquide (**Matthieu Viroto et al., 2007 ; Singh et al., 2007 ; Yateem et al., 2014**).

La méthode consiste à épuiser la matière solide par un solvant qui est porté à ébullition. (**Viroto et al., 2007; Penchev., 2010.**)

II-1-3-Extraction par Ultrasons

L'extraction par ultrasons consiste à soumettre la plante précédemment immergée dans l'eau ou dans le solvant à l'action des ultrasons dont l'intensité est de l'ordre de $1\text{W}/\text{cm}^2$. Pendant la sonication, les ondes sonores utilisées induisent des vibrations mécaniques des molécules, le liquide ou le gaz à travers une succession des phases d'expansion et de compression. Les bulles formées par l'expansion, vont se développer puis dégonfler, ce qui produira des jets de liquide ultra-rapide induisant une lyse cellulaire (Veillet *et al.*, 2009 ; Bashi *et al.*, 2012). Les mécanismes d'extractions impliquent deux phénomènes physiques :

- ✓ les molécules peuvent parfois traverser la paroi cellulaire par simple diffusion ;
- ✓ le contenu des cellules peut être lessivé après destruction des parois cellulaire, afin de récupérer l'ensemble des composés d'intérêt (Shirsath *et al.*, 2012).

L'extraction par ultrasons est la méthode de référence utilisée pour enrichir les huiles en composés volatils. Une réduction importante du temps d'aromatisation est observée ; le temps d'enrichissement est réduit de quelques jours à quelques minutes en comparant à la macération traditionnelle. Aussi, cette méthode est plus saine en raison de l'absence d'utilisation de solvants en la comparant à la distillation (Veillet *et al.*, 2009).

II-2- Exemples de plantes les plus utilisées pour l'enrichissement des huiles

II-2-1- Le Romarin (*Rosmarinus officinalis*)

Le romarin, appartient à la famille de lamiacées, exerce un pouvoir antioxydant très important et constitue, de ce fait, un excellent facteur de protection dans la stabilité oxydative des matrices lipidiques (Carvalho, 2005). Cette activité est associée à la présence des composés bioactifs (figure 1) :

- ✓ Des acides phénoliques : acide vanillique, acide caféique, acide p-coumarique (Ibañez *et al.*, 2003 ; Pérez *et al.*, 2007) notamment l'acide rosmarinique (2 à 3 %), l'acide carnosique (1,5 et 2,5%) (Bérangère *et al.*, 2000).

- ✓ Des flavonoïdes : genkwanine, cirsimarine (**Carvalho et al., 2005**). ériocitrine, hespéridine, diosmine, apigénine (**Yang et al., 2008**).
- ✓ Des diterpénoïdes et triterpènes phénoliques (**Mahmoud., 2005**).

Ces substances lui confèrent des propriétés: digestive, stimulante, détoxiquante, diurétique, Expectorante, antispasmodique et antinévralgique (**Zhiri et Boudoux., 2006**). Il est recommandé aux convalescents, aux surmenés, aux dépressifs, de même qu'aux personnes sujettes aux palpitations, aux migraines, aux angoisses et aux insomnies, connu également pour ses caractéristiques antibactériennes et anti-inflammatoires, (**Cheung et Tai., 2007 ; Wang et al., 2008**), Il aurait également une action contre le cancer et il améliore la circulation sanguine dans le cerveau (**Kabouche., 2005**).

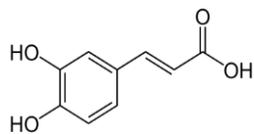
Les extraits végétaux de romarin peuvent être appliqués à la conservation des aliments en protégeant des huiles contre l'auto-oxydation (**Zoubeidi., 2004**), ces extraits inhibent la formation de substances polaires, les polymères et la décomposition des triglycérides polyinsaturés grâce à sa capacité de produire des antioxydants similaires aux antioxydants synthétique (BHA, BHT, BTHQ) (**Kozłowska et al., 2015**).

II-2-2-Le thym (*Thymus vulgaris*)

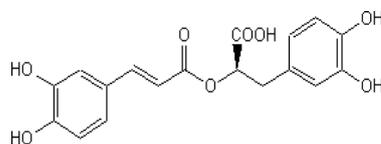
L'une des plantes aromatique les plus utilisées pour ces applications très vastes qui touchent le domaine alimentaire, souvent employée dans l'assaisonnement des aliments et des boissons et celui de la médecine traditionnelle (**Adwan et al., 2006**).

De nombreuses études ont révélé que le *Thymus vulgaris* est très riche en plusieurs composés bioactifs, dont la teneur varie selon la variabilité des conditions géographiques, climatiques, de séchage, de stockage et les techniques employées pour l'extraction et l'identification (**Amiot., 2005**). Ces composés peuvent interférer avec des composants lipidiques mineurs et peuvent également influencer le processus d'autoxydation (**Bruneton ., 1999**) grâce à leur grande capacité antioxydante. Différents composés du thym lui permettent de posséder un tel statut, Nous distinguons (figure 2) :

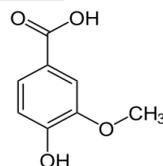
Acides phénoliques



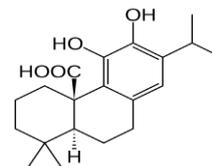
Acide caféique



Acide Rosmarinique

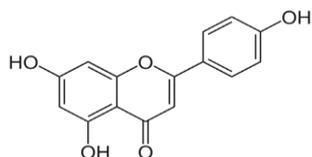


Acide Vanéllique

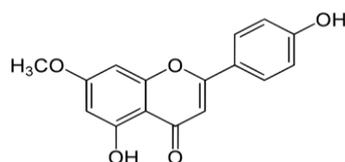


Acide Carnosique

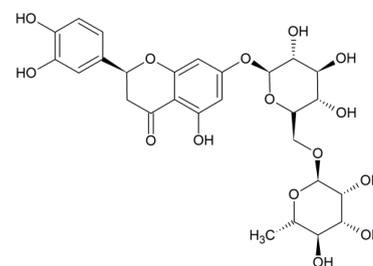
Flavonoïdes



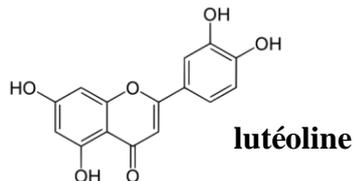
Apigénine



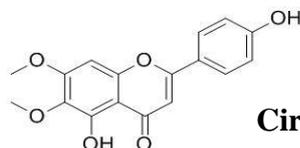
Genkwanine



Eriocitrine

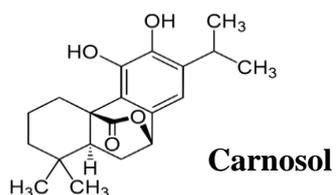


lutéoline

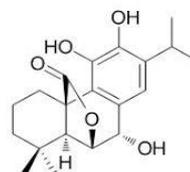


Cirsimaritine

Diterpénoïdes phénoliques



Carnosol



Rosmanol

Figure 1 : Structure des principaux composés bioactifs de romarin (*Rosmarinus officinalis*).

✓ Les acides phénoliques : acide caféique (**Cowan., 1999**), acide rosmarinique (**Takeuchi et al., 2004**), Acide chlorogénique.

✓ Les flavonoïdes : hespéridine, eriotrécine, narirutine (**Takeuchi et al., 2004**), lutéoline (**Bazylko et Strzelecka., 2007**), Quercétine, Xanthomicrol (**Kulišic et al., 2005**).

✓ Les polyphénols condensés : tanin (**Cowan., 1999**).

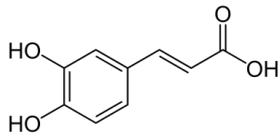
Les avantages du thym étonnants peuvent être attribués à sa valeur nutritionnelle riche, Cette herbe aromatique est chargée de phytonutrients, des minéraux et des vitamines qui sont vitales pour la bonne santé : acide nicotinique, riboflavine, Vitamine-A, Vitamine-C, Sodium, Potassium... (**Dauqan, 2017**).

De nos jours, le Thym est passé d'une herbe traditionnelle à une phytothérapie rationnelle. C'est une source incroyable de fer, de calcium, de manganèse et de vitamine K qui améliore également le flux sanguin et stimule l'ensemble du système, elle est recommandée comme substitut comme agent de prévention du cancer (**Javed et al., 2013 ; Ghasemi Pirbalouti et al., 2015**).

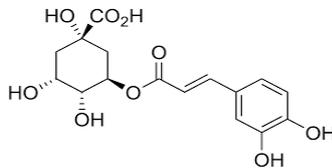
Ces principaux constituants du thym montrent des propriétés vermifuges et vermicides (**Bazylko et Strzelecka., 2007**), propriétés antivirales, antifongiques, anti inflammatoires, antibactériennes (**Al-Bayati., 2008**) et propriétés antioxydantes (**Takeuchi et al, 2004**) .En vertu de ces propriétés, le thym est utilisé comme conservateur (**Selmi et Sadok, 2008**)

Son huile est antiseptique et utilisée à ce titre pour soigner les infections pulmonaires comme l'asthme et la bronchite. Son action antiseptique s'exerce également sur le système digestif et notamment en cas de diarrhée (**Dauqan et Abdullah 2017**).

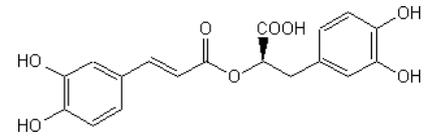
Acides phénoliques



Acide caféique

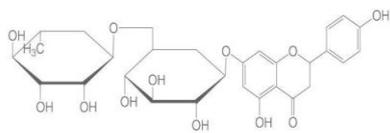


Acide chlorogénique

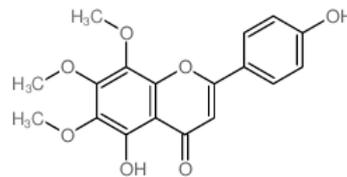


Acide Rosmarinique

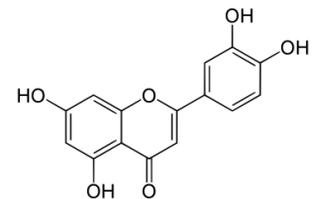
Flavonoïdes



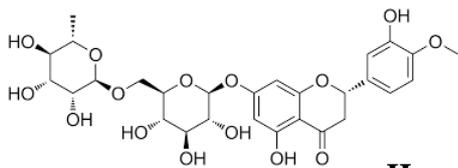
Narirutine



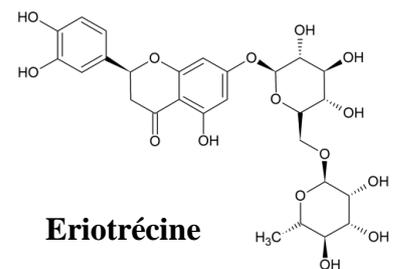
Xanthomicrol



Lutéoline

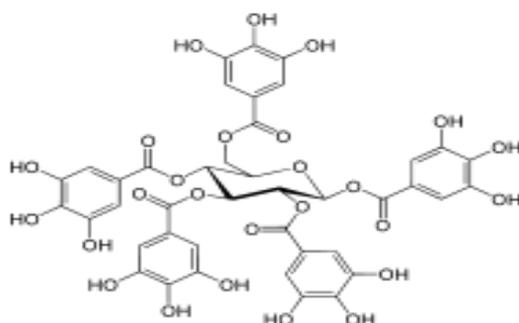


Hespéridine



Eriotrécine

Polyphénols condensés



Tanin

Figure 2 : Structure des principaux composés bioactifs du thym (*Thymus vulgaris*).

II-2-3-L'origan (*Origanum vulgare L*)

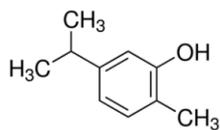
Herbe très utilisée dans le domaine alimentaire, principalement dans l'enrichissement des huiles raffinées afin de contrôler leur stabilité oxydative grâce à ces composés bioactifs.

Les substances photochimiques les plus importantes trouvées dans l'origan sont regroupées en fonction de leurs propriétés hydrophiles et hydrophobes en deux catégories : les huiles essentielles et les composés phénoliques. Bien que la recherche se soit souvent concentrée sur l'étude des huiles essentielles (**Leyva-López et al., 2017**). Ainsi, l'étude des composés hydrophiles tels que les composés phénoliques est souvent ignorée.

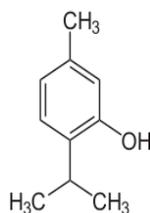
Les principaux types de composés bioactifs présents dans l'origan sont (figure 3):

- ✓ Les flavonoïdes : les flavones (lutéoline) sont les plus abondants de cette classe (**Kozłowska et al., 2015**).
- ✓ les acides phénoliques (**Lin et al., 2007**): l'acide caféique et l'acide rosmarinique (**Kouri et al., 2007**).
- ✓ les terpènes : le carvacrol, le thymol (**Mueller et al., 2013, Mancini et al., 2014**), le γ -terpinène, le *p*-cymène, le terpinène-4-ol, le linalol, le β -myrcène, l'hydrate de trans-sabinène (**Rodrigues et al., 2004**) et le β -caryophyllène, (**Kozłowska et al., 2015**).

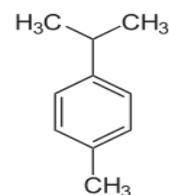
Il a été suggéré que l'origan est une plante qui possède une variété de propriétés thérapeutiques, allant d'antioxydantes, anti-inflammatoires, analgésiques et antimicrobiennes (**Teixeira et al., 2013- Vujcic et al., 2015**). Comme elle a été utilisée pour les troubles respiratoires (asthme, bronchite, toux), gastro-intestinaux (par exemple la diarrhée, les indigestions, les maux d'estomac), les menstruations et le diabète (**Morshedloo et al., 2017 ; Vujcic et al., 2016**). Elle est aussi employée en cas d'inflammations bucco-pharyngées (**Teuscher et al., 2005**).

Les terpènes

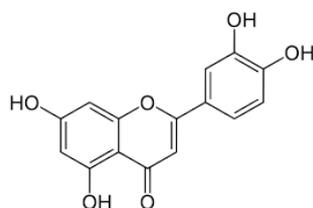
p-cymène



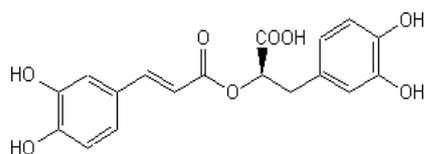
carvacrol



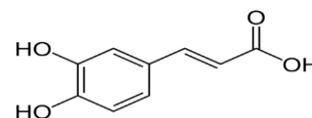
thymol

Flavonoïdes

Lutéoline

Acides phénoliques

Acide rosmarinique



Acide caféique

Figure 3: Structure des principaux composés bioactifs de l'origan (*Origanum vulgare L.*)

II-2-4-Feuilles d'olivier (*Olea europaea L*)

Les feuilles d'olivier (*Olea europaea L*) sont largement utilisées dans les remèdes traditionnels, Elles sont utilisées dans l'alimentation humaine sous forme d'extrait, de tisane et de poudre, De nombreux avantages sont liés aux propriétés et aux caractéristiques chimiques de la feuille d'olivier. Pour cette raison, de nombreuses études se concentrent sur l'utilisation de la feuille d'olivier pour la consommation humaine

Les principaux constituants bioactifs connus des feuilles d'oliviers sont (figure 4):

✓ les Secoiridoïde : oleuropeine, le sécologanoside, l'oléoside et le comselogoside, la présence de l'hydrotyrosol et le tyrosol qui sont des dérivés de l'oleuropeine (Karioti *et al.*, 2006) ,

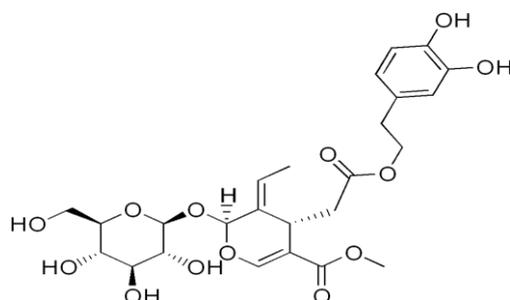
✓ les Flavonoïde : L'apigénine-7- O- rutinoside, la rutine, la lutéoline-7- O- glucoside et l'olivine (Bouaziz *et al.*, 2005 , Meirinhos *et al.*, 2005).

✓ Les Triterpènes : acide oléanolique, (Movsumov *et al.* , 1985, Movsumov, 1994), acide ursolique ,uvaol , acide maslinique, (Bianchi *et al.*, 1992).

Des extraits de feuilles dans de l'eau douce et chaude sont consommés pour augmenter la diurèse et traiter l'hypertension et l'asthme bronchique (Özcan *et al.*, 2017).

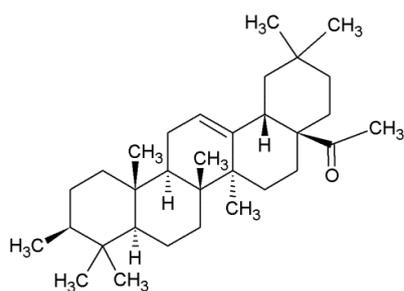
Les feuilles d'olivier affectent également le métabolisme, elles sont donc utilisées en phytothérapie traditionnelle. De nombreuses études, *in vitro et in vivo*, ont démontré leurs importantes propriétés biologiques, y compris les effets radio-protecteurs, anti-prolifératifs et cytotoxiques sur les cellules cancéreuses de la prostate et du sein. une activité antifongique, antioxydante et des effets anti-athérosclérotiques, hypoglycémiques et cardioprotecteurs ont été rapportés (Özcan *et al.*, 2017).

Les Sécoiridoïdes

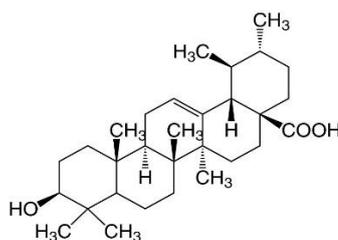


Oleuropéine

Les tritérpènes

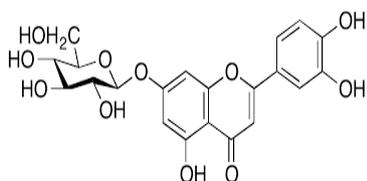


Acide oléanolique

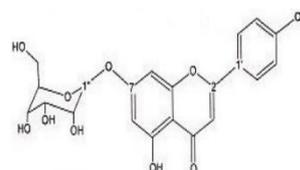


Acide ursolique

Flavonoïdes



Lutéoline glucosidique



Apigénine 7 glucosidique

Figure 4: Structure des principaux composés bioactifs de feuilles d'olivier (*Olea europaea* L.)

Chapitre III : Effets de l'enrichissement des huiles raffinées

III-1-Effet de l'enrichissement sur les paramètres physico-chimiques

La stabilité et la qualité des huiles sont déterminées par la mesure de l'acidité, de l'indice de peroxyde, de l'absorbance dans l'UV et de la viscosité. L'enrichissement des huiles par différentes plantes influe sur ces paramètres. Plusieurs études ont porté sur l'effet de l'enrichissement sur les paramètres de qualité des huiles enrichies.

III-1-1-Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde, exprimé en tant que milliéquivalent oxygène/kg d'huile, est une mesure largement utilisée pour mesurer le degré d'oxydation des huiles, par la génération des produits d'oxydation « les peroxydes » qui sont généralement issus par le contact de l'oxygène de l'air avec l'huile, Ces produits d'oxydation favorisent l'athérosclérose et les maladies coronariennes (**Subramanian *et al.*, 2002**).

L'étude réalisée par **Tao *et al.*, (2017)** a montré que l'enrichissement des huiles d'arachide et de lin par l'extrait huileux de romarin (EHR) et par l'extrait de romarin en poudre(ERP) s'accompagne d'une réduction de l'indice de peroxyde en comparaison aux échantillons d'huiles témoins. Et ce, en dépit de la sensibilité de l'huile de lin à l'oxydation en raison de sa teneur élevée en acide linoléique.

Aussi, l'enrichissement des huiles de maïs, de tournesol et de colza par l'extrait phénolique de feuilles d'olivier a montré une augmentation de la stabilité de toutes les huiles enrichies estimée entre 60 et 90% (**Sanchez de Medina *et al.*, 2011**).

Pour l'enrichissement de l'huile de colza avec différentes herbes (sauge, argousier, camomille romaine et herbe douce) a permis une diminution de l'autoxydation de l'huile (tableau I). L'extrait d'herbe douce s'est montré le plus efficace car après 70 jours de stockage a marqué l'indice de peroxyde le plus faible approximativement 20 meq kg-1 avec des concentrations de 0.10 et de 0.20 %, alors que dans les échantillons témoin, il est passé à 793,72 meq kg-1, dans les échantillons avec les extraits d'autres herbes à 350±926 meq kg-1. (**Bandoniène *et al.*, 2000**).

Un enrichissement de l'huile de tournesol soumis à une friture a été réalisé avec l'extrait de romarin (**Alizadeh *et al.*, 2015**) et a montré trois tendances évolutives. L'indice de peroxyde

à augmenter de manière significative à la fin de la première période de friture, puis une phase de diminution a précédé une nouvelle hausse de cet indice.

Tableau I : Effet de divers extraits sur la formation de peroxydes dans l'huile de colza à 40° C en comparaison au BHT (**Bandoniene et al., 2000**).

additifs	Concentrations %	Indices de peroxyde (meq kg-1) après un temps de stockage constant (jours)									
		0	3	7	14	21	28	35	49	63	70
Témoin		0.74	7.72	22.04	42.34	72.95	96.99	120.7	232	819	794
BHT	0.02	0.74	3.86	9.45	11.86	20.90	28.96	36.8	65.9	98.5	125
ESG	0.10	0.74	5.73	7.99	9.02	10.03	11.13	12.9	20.1	29.4	44.9
EAG	0.20	0.74	11.52	10.83	43.00	24.86	76.27	101	87.3	313	705
ECM	0.20	0.74	8.95	13.36	25.62	45.98	75.63	101	151	342	658
ECR	0.20	0.74	6.11	5.76	18.60	35.62	61.37	136	82.6	271	674
EHD	0.20	0.74	5.09	7.88	13.99	7.35	7.29	8.24	16.8	16.1	19.3
ETN	0.10	0.74	5.60	5.40	16.32	28.01	52.84	79.0	133	309	607

BHT : Hydroxytoluène butylé , **ESG** : extrait de sauge , **EAG** : extrait de argousier , **ECM** : extrait costmary, **ECR**: extrait de Camomille romaine, **EHD**: extrait d'herbes douces **ETN** : extrait de tanaïsie

La tendance à la réduction, selon **Guillén et al., (2005)**, est liée à la décomposition des hydroperoxydes en produits d'oxydation secondaires tels que: hydrocarbures, les alcools, les cétones et les aldéhydes. La deuxième augmentation des indices de peroxyde est due à l'accélération de l'oxydation durant la friture. Le stade décroissant des IP des huiles contenant de l'extrait de romarin s'est poursuivi jusqu'à la quatrième période de friture et après cette période, une augmentation nette et prononcée a été remarquée. À la fin de l'opération de friture, l'IP de cet échantillon a atteint (1,2 meq O₂ / kg), cette valeur équivaut à plus de la moitié de celle de l'échantillon témoin. Ces résultats montrent que l'extrait de romarin retarde significativement la formation d'hydroperoxydes (p <0,05). **Chen et al., (2013)** ont également rapporté que l'ajout de 200 ppm d'extrait de romarin à l'huile de tournesol a réduit la valeur

finale de l'indice de peroxyde après 21 jours de stockage à 60 ° C de 272 meq O₂/ kg à 75,7 meqO₂ /kg.

II-1-2-Indice d'acidité (IA)

Ce paramètre de qualité est un indicateur de la concentration des acides gras libres (généralement exprimée en pourcentage d'acide oléique). Une faible valeur de l'IA caractérise une huile de bonne qualité (**Sanchez de Medina et al., 2011**).

Tao et al., (2017) ont effectué un suivi de L'IA des huiles de lin (HL) et d'arachide (HA) au cours d'un stockage accéléré (figure 5), une augmentation significative a été constaté au cours du stockage des huiles. L'enrichissement de ces huiles par l'extrait huileux de romarin (EHR) et l'extrait de romarin en poudre (ERP) a permis de constater une fréquence d'augmentation moindre par rapport aux huiles témoins (non enrichies).

L'IA est de 0,93 mg de KOH/g pour les échantillons de l'HA, et de 0,40 mg de KOH/g pour les échantillons d'HL. Après un stockage de 24 jours, l'IA a augmenté de 0,18fois et de 1,06 fois pour les échantillons témoins des HA et HL, respectivement. L'enrichissement avec l'ERP a conduit à une augmentation seulement de 0,04 fois et de 0,66 fois pour les échantillons HA et HL, respectivement. Tandis que l'enrichissement avec l'EHR a montré une augmentation légèrement plus importante avec l'ERP de 0.07 fois et de 0.69 fois par l'HA et l'HL respectivement.

A l'inverse, **de Medina et al., (2011)** ont constaté une augmentation légère d'IA due au transfert de masse des phénols vers les huiles cibles avec une augmentation maximale de 0,15 unités. L'augmentation a été particulièrement significative dans les huiles enrichies à une concentration plus élevée de phénol avec les deux types d'extraits (grignon pâteux et feuille d'olivier). Néanmoins, la variation de l'IA reste inférieure à la norme.

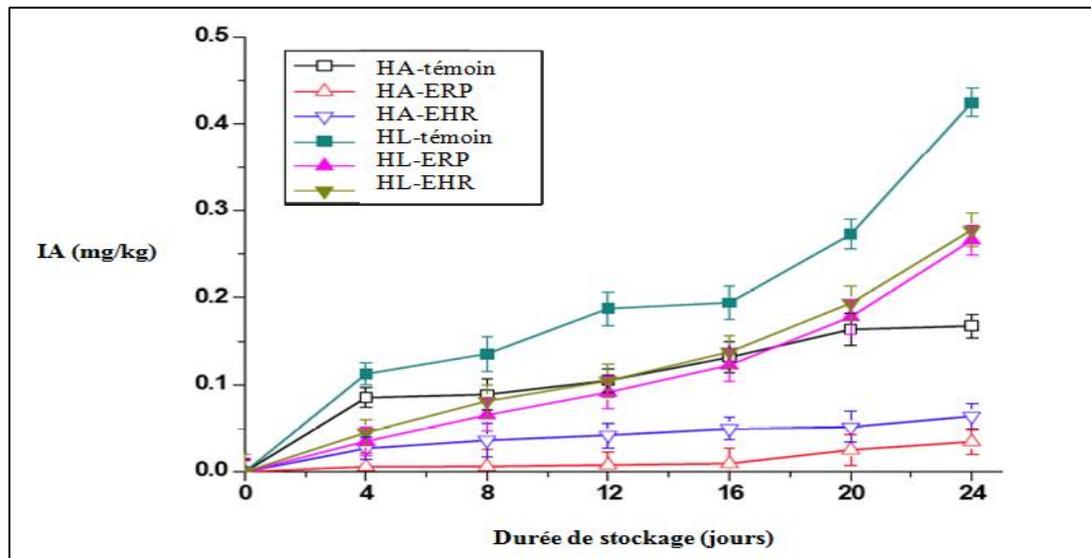


Figure 5 : Augmentation relative de l'indice d'acidité (IA) d'échantillons d'huile d'arachide et d'huile de lin en stockage accéléré (**Tao et al., 2017**).

III-1-3-Absorbance dans l'UV

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

Karoui et al., (2011) ont évalué l'absorbance dans l'UV (232nm et 270nm) de l'huile de maïs enrichie avec le thym, et l'huile témoin. L'huile enrichie a montré une augmentation de l'absorbance à 200 °C aux longueurs d'ondes de 232 et 270 nm atteignant des valeurs maximales de 4,11 et 2,42, respectivement à 200°C. Cette augmentation est due, selon **Farmer et Sutton, (2002)**, à la formation de diènes et de triènes conjugués qui est proportionnelle à l'absorption d'oxygène et à la formation de peroxydes pendant les premières étapes de l'oxydation.

Cependant, l'huile témoin a montré des valeurs plus élevées d'absorbance à 232 nm (4,89) et une absorbance similaire à 270 nm (2,44). La figure VI montre l'évolution de cet indice durant le chauffage. La diminution de l'absorbance à l'UV des huiles enrichies avec le thym est encore plus remarquée avec l'augmentation du temps de friture. En effet, **Houhoula**

et al., (2004) ont observé une augmentation des diènes conjugués avec le temps de friture, leur formation sont alors inhibée par les antioxydants apportés par le thym.

Zeribi, (2013) a observé également une augmentation régulière de K232 et K270 en fonction de fritures successives pour les échantillons d'huile de Soja raffinée non enrichie, Cependant, les huiles raffinées enrichies avec les feuilles d'oliviers ont stabilisé cette augmentation et la résistance à l'oxydation des huiles raffinées a été améliorée par la présence de l'extrait riche en hydroxytyrosol. En parallèle, la valeur de l'huile de palme enrichie avec l'extrait de romarin et de sauge a tendance à diminuer après quelques jours (Cheman, 2000), Cette différence selon Augustin et Berry, (1983), s'explique par le fait que les augmentations de la teneur en diènes se sont produites à des stades ultérieurs de la friture

III-1-4- Viscosité

La viscosité est un paramètre rhéologique nécessaire pour la manipulation des produits fluides tels que les huiles végétales, Il a été bien établi que la température a une forte influence sur la viscosité des produits fluides, la viscosité diminue avec l'augmentation de la température (Singh et Heldman, 2001)

La viscosité des huiles a été mesurée pendant la friture par Cheman, (2000) L'enrichissement des huiles avec du romarin et de la sauge permet une réduction significative de la viscosité des huiles après friture. L'enrichissement de ces huiles permet un apport en antioxydants qui inhibent l'oxydation des acides gras insaturés, à l'origine de l'augmentation de la viscosité.

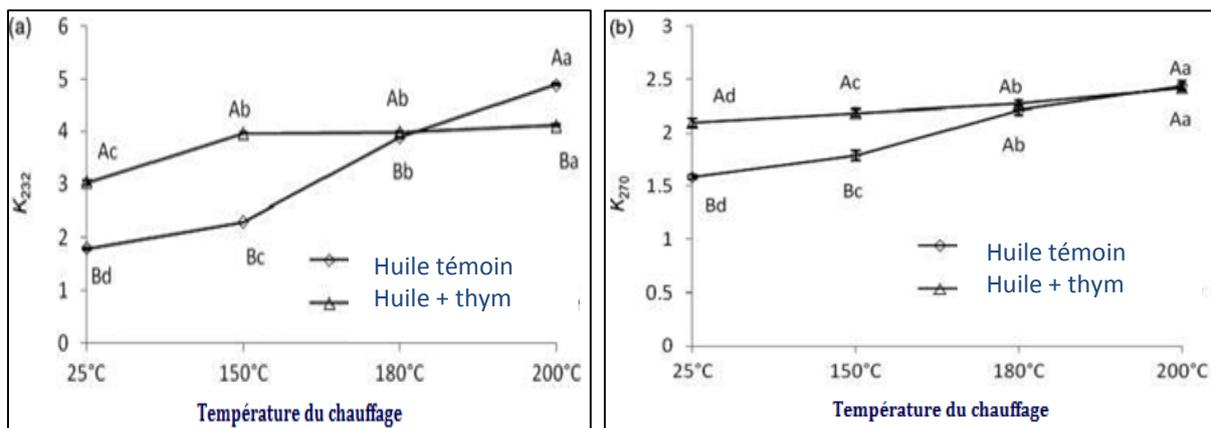


Figure 6: Modification des valeurs de (a) K232 et (b) K270 de l'huile de maïs pendant l'oxydation thermique. Les données avec des lettres majuscules différentes, pour les échantillons d'huile, et des lettres minuscules, pour les températures de chauffage (Karoui *et al.*, 2011).

III-1-5-Indice de réfraction (IR)

L'indice de réfraction (IR) nous renseigne sur la pureté de l'huile. Il dépend de la composition chimique des huiles et de la température.

Ghiduruş et Varga (2017), ont suivi le changement d'IR dans l'huile de tournesol enrichis avec extrait de romarin lors de la friture. Les résultats ont montré que l'IR varie en fonction des trois étapes d'auto-oxydation. Atteignant un maximum au cours de l'étape de propoagation. Les anioxydants apportés par le romarin tel que les flavonoïdes et les dérivés polyphénoliques, bloquent l'oxydation des huiles au cours de la friture ; réduisant ainsi l'indice de réfraction des huiles enrichies.

III-2-Effet de l'enrichissement sur le profil en acide gras

Les acides gras libres peuvent rendre les huiles sensibles à l'oxydation (**Mannekote et Kailas, 2012**). La présence de deux doubles liaisons augmente le risque d'oxydation de 10 à 40 fois qu'en présence d'une double liaison (**Szterk et al., 2010**). Une teneur plus élevée en acides gras saturés (AGS) des huiles végétales est souhaitable pour améliorer leur stabilité oxydative.

La composition en acides gras des huiles de tournesol et de soja enrichies avec la marjolaine (*Origanum majorana L.*), le thym (*Thymus vulgaris L.*) et l'origan (*Origanum vulgare L.*) a été étudiée par **Kozłowska et Gruczyńska (2018)**. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré que le pourcentage des acides gras saturés dans l'huile de tournesol s'élève à 10,7 %, tandis que la valeur obtenue pour l'huile de soja est légèrement supérieure (15,5%), dont les principaux constituants sont les acides palmitique (C16:0) et stéarique (C18:0).

Le contenu des monoinsaturés (AGMI) et les acides gras polyinsaturés (AGPI) dans le soja est légèrement inférieur (25,9 et 58,6%, respectivement) par rapport à leur teneur dans l'huile de tournesol (28,0 et 61,3 %, respectivement). Ces valeurs sont en accord avec celles de **Veronezi et al., (2014)**. Toutefois, les travaux réalisés par **Chowdhury et al., (2007)** ont révélé une teneur plus élevée en AGMI et un pourcentage plus faible en AGPI dans l'huile de tournesol.

Parmis les AGMI, l'acide oléique (C18:1) est l'acide gras dominant (25,4 % dans le soja et 27,7 % dans le tournesol).

Cependant, l'acide linoléique (C18:2) et l'acide linoléique (C18:3) sont les acides gras dominants des AGPI.

Le niveau le plus haut d'acides gras insaturés dans l'huile de tournesol par rapport au soja, en particulier l'acide linoléique, le rend plus sensible au processus d'oxydation. Par conséquent, l'ajout d'antioxydants, apportés par les plantes, est efficace pour inhiber l'auto-oxydation de cette huile (**Kozłowska et Gruczyńska, 2018**).

Une autre étude réalisée par **Cordeiro et al., (2012)** sur l'effet des antioxydants du Romarin (*Rosmarinus officinalis L.*) sur l'oxydation des huiles de tournesol, de maïs et de soja caractérisées par une teneur élevée en acides gras insaturés. L'huile de tournesol présente la teneur la plus élevée en acides gras insaturés, soit 89,5 % ; correspondant à 32,6 % d'acides gras mono-insaturés (AGMI) et 56,9 % d'acides gras polyinsaturés (AGPI) Suivie de l'huile de maïs (84,5 %), et l'huile de soja est celle qui a présenté la plus faible quantité d'acides gras insaturés, 76,3 % (Tableau II).

Tableau II : profil en acides gras des différentes huiles raffinées après friture et enrichies avec différentes plantes.

Nom commun		(Cordeiro et al., 2012)			
		Acides Gras %			
		TT	TT+R	TM	TM+R
C16:0	Acide palmitique	5,5-7,7	6.3	9,1- 16,8	13.2
C18:0	Acide stearique	2,8-6,5	3.8	1,4-3	2.3
C20:0	Acide δ-linolenique	0,2-0,4	-	0,3-0,7	-
C18:1	Acide oléique	14-38	33.1	20-38	39.2
C18:2	Acide linoléique	48,2-74,2	56.9	39,5-65	44.4
C18:3	Acide linoléique	0-0,1	-	0,6-1,4	-

TM : huile témoin de Maïs, TM+R : huile de Maïs + Romarin, TT : huile témoin de tournesol, TT+R : huile de tournesol + Romarin.

Le profil en acide gras pour l'huile de soja raffinée et enrichie avec les feuilles d'olivier a été étudié par **Zeribi, (2013)**. Il a été constaté que l'huile de soja raffinée est riche en AGPI (55,67%). Cependant, une perte (53,10%) est constatée après cinq séances de fritures (résultat rapporté auparavant par **Che Man, (1999)**). L'enrichissement de cette huile avec l'extrait de

feuilles d'olivier a permis de maintenir le même taux d'AGPI (55,36 %) après friture. L'analyse a montré également que l'acide linoléique (49,72, 48,51 et 49,52%) et l'acide linoléique (5,95, 4,59 et 5,84%) sont principalement représentés dans l'huile de soja raffinée avant et après la cuisson à la poêle et dans l'huile de soja raffinée enrichie, respectivement (tableau III). à savoir que la perte en acides gras insaturés (AGIS), en particulier la diminution significative de l'acide linoléique (C18:2) de l'huile raffiné non enrichi après cuisson à la poêle, est due à la dégradation oxydative des acides gras insaturés en acides gras primaires et en produits d'oxydation secondaires.

Veronezi *et al.*, (2012) a évalué le profil d'acides gras de l'huile de soja traitée avec de l'extrait de l'éthanol de basilic pendant la thermoxydation. Les plus grandes quantités d'acides gras trouvées dans tous les traitements concernaient l'acide gras linoléique, suivi par l'acide oléique, palmitique et δ -linoléique. Toutefois, Au cours du chauffage, les pertes en acide linoléique sont réduites de 8,44% à 1,39% après enrichissement. Aussi, les pertes en acide linoléique passent de 27,73 % à 8,47 % (tableau III), ce qui montre que l'enrichissement avec l'extrait de basilic minimise la dégradation des acides gras insaturés. Ces résultats sont intéressants du fait que la perte de ces acides gras essentiels représenter une perte nutritionnelle pour l'huile.

Tableau III : profil d'acides gras des différentes huiles raffinées enrichies avec des différentes plantes médicinales après la friture.

Acides Gras (%)	Nom commun	(Zribi <i>et al.</i> , 2013)		(Che Man, 1999)			(Veronezi <i>et al.</i> , 2012)	
		Acides Gras (%)		TP	TP+S	TP+R	TS	TS+B
C16:0	Acide palmitique	8-13	13.39	43	39.77	41.61	10.70	10.88
C18:0	Acide stearique	2-5	3.80	4,4	4.10	4.01	3.49	3.43
C20:0	Acide δ -linolenique	0.2-0.5	0.36	0,4	-	-	0.35	0.31
C18:1	Acide oléique	20-50	26.32	37,1	44.34	42.64	25.12	25.01
C18:2	Acide linoleique	35-60	49.72	9,9	10.14	9.88	53.79	53.81
C18:3	Acide linoléique	4-10	5.95	0,3	0.24	0.23	5.41	5.31

TP : huile témoin de palme, TS : huile de soja. TP+ S : huile de palme +Sauge, TS+FO : huile de soja + feuilles d'olivier, TP+ R : huile de palme + Romarin, TS+B : huile de soja + Basilic.

Les acides linoléique et palmitique sont généralement utilisés comme indicateurs de l'étendue de détérioration des huiles, l'acide linoléique est sensible à l'oxydation, alors que l'acide palmitique est plus stable. Par conséquent, le rapport C18:2/C16:0 est utilisé pour indiquer le degré de détérioration oxydative de l'huile de friture. Les résultats de **De Marco, (2007)** montre que le ratio diminue pendant la friture mais augmente dans le cas d'un enrichissement de l'huile avec un extrait de feuilles d'olivier.

III-3-Effet de l'enrichissement sur la quantité et le profil des composés phénoliques (HPLC)

Salta et al., (2007) ont étudié la stabilité oxydative de l'huile de tournesol, huile de palme, et un coupage (mélange de l'huile de tournesol, l'huile de palme et l'huile de coton) enrichies aux extraits polyphénoliques de la feuille d'olivier.

Les polyphénols totaux des huiles enrichies et commerciales ont été estimés par la méthode colorimétrique (le test de Folin-Ciocalteu), tandis que l'identification et la quantification des composés phénoliques ont été analysés par HPLC.

L'Extraction des polyphénols des huiles enrichies avec 195 mg d'EAC/ kg, a révélé une teneur en polyphénols notable répondant à des taux de 80% dans l'huile de tournesol, 81% dans l'huile de palme, 103% dans l'huile d'olive et 90% dans le coupage. Les composés phénoliques identifiés et quantifiés dans les extraits méthanoliques d'huiles avant et après l'enrichissement avec l'extrait de feuilles d'olivier ainsi que la composition phénolique de l'extrait de la feuille d'olivier sont présentés dans le tableau 4 (**Salta et al., 2007**).

Le principal composé phénolique dominant dans l'extrait de feuille d'olivier est l'oleuropéine, suivies par la quercétine et l'hydroxytyrosol. Avant l'enrichissement, les composés phénoliques identifiés dans les huiles sont le tyrosol, vanilline, l'acide p-hydroxybenzoïque, l'acide férulique et l'acide oléanolique. Après l'enrichissement, l'oleuropéine prédominé (tableau IV), suivi des autres polyphénols cibles en petites quantités. En effet, l'enrichissement des huiles a permis un apport en oleuropéine de près de 41% pour l'huile de tournesol, 50% pour l'huile de palme, 63% pour l'huile d'olive, et 60% pour le coupage (**Salta et al., 2007**).

Sanchez de Medina *et al.*, (2011) ont ajouté du grignon pâteux dans des différentes huiles, il a été remarqué un apport en 4 composés phénoliques à toutes les huiles; l'hydroxytyrosol qui représente une teneur très élevée dans toutes les huiles, le tyrosol, et la lutéoline qui a marqué en particulier une teneur plus élevée dans l'huile de soja, et le 3,4 - DHPEA-EDA (oleuropéine-aglycone di-aldéhyde). Un facteur d'enrichissement plus faible a été trouvé pour le p-HPEA-EDA (décarboxyméthyl ligstroside-aglycone).

Tableau IV : composés polyphénoliques de l'extrait de feuilles d'olivier et dans les huiles comestibles avant et après enrichissement (**Salta *et al.*, 2007**)

composés	Feuilles d'olivier mg/kg	coupage		Huile de tournesol		Huiles de palme		L'huile d'olive	
		avant	après	Avant	après	Avant	après	Avant	après
Oleuropeine	1682	nd	110.8	nd	74.9	nd	92.2	nd	116
Tyrosol	13.8	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	12.3	12.8
Vanilline	nd	0.7	0.7	nd	nd	0.7	0.7	0.7	0.7
l'acidep-hydroxybenzoïque	7.1	nd	0.3	nd	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
l'acide oléanolique	18.9	0.8	0.9	nd	0.3	nd	0.6	125	125
l'acide férulique	11.2	nd	0.9	0.8	0.9	0.7	0.9	0.8	1.0
l'acide p-hydroxy-phényl-acétique	9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.4	0.4
l'hydroxy-tyrosol	34.1	nd	1.3	nd	1.1	nd	1.1	0.8	1.0
acide protocatéchuique	11.9	nd	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd
l'acide p-coumarique	15.5	nd	0.7	nd	0.8	nd	0.7	0.8	0.8
Quarsetine	52.2	nd	2.4	nd	2.4	nd	2.3	nd	2.3
Vaniletandiol	8.5	nd	0.4	nd	0.4	nd	0.4	nd	0.4

Une autre étude réalisée par **Karoui *et al.*, (2016)** portant sur l'enrichissement de l'huile de maïs raffinée avec les composés bioactifs extraits du thym a permis l'identification par

HPLC des composés phénoliques de l'huile enrichie. Un total de quatorze composés phénoliques ont été identifiés dans l'huile aromatisée (91,94 % des teneurs total en phénols), dont la principale classe phénolique est celle des monoterpènes phénoliques (thymol 55,84 %), suivie des acides phénoliques (18,58 %), (les acides caféique, gallique, chlorogénique, trans-2-hydroxycinnamique, vanillique, p-coumarique, rosmariniques et o-coumariques) et enfin les flavonoïdes (quercétrine, lutéoline, quercétine et apigénine) avec un pourcentage de 17,52 %. la présence de flavonoïdes et d'acides phénoliques dans l'huile aromatisée pourrait être liée à la migration des composés phénoliques des fleurs de thym vers l'huile Cependant, aucun composé n'a été détecté dans l'huile témoin

Ortega-García et al., (2006) ont mentionné qu'en particulier, la teneur totale en polyphénols de l'huile déterminée par colorimétrie est réduite presque à zéro avec le raffinage. **Jabri Karoui et al., (2016)** confirment ces données. L'huile aromatisée présente une teneur totale en phénols beaucoup plus élevée que l'huile brut. Aussi, les huiles essentielles (HE) de l'espèce *Thymus vulgaris* ont été signalées comme étant une sources riche en monoterpènes phénoliques comme le carvacrol, suivies par les hydrocarbures monoterpéniques (**Karoui et al., 2012**).

Kowalski et al., (2020) ont réalisé une aromatisation de l'huile de colza à la marjolaine. Les composés phénoliques dominants de l'huile essentielle de cette plante sont le thymol et le carvacrol. D'autre part, des recherches réalisées par (**Miguel, 2010**), indiquent que les composants volatils de la marjolaine ayant une activité antioxydante confirmée sont : α -terpineol, terpinen-4-ol, γ -terpinene, α -thujene et le sabinene. Tous Ces composés ont été identifiés dans les huiles aromatisées à la marjolaine.

Outre l'huile essentielle, l'extrait phénolique de la marjolaine contient également des composés bioactifs tels les flavonoïdes (apigénines, hispidulines, lutéoline-7-O-bêta-glucoside, 6-hydroxyapigénine, 7-O-b-glucosides), les triterpènes et les stérols, qui migrent vers la solution pendant la macération (**Vagi et al., 2005 ; Fecka et Turek 2008**). Ces composés présents dans l'extrait de la marjolaine et non dans l'huile essentielle, seraient responsables de la plus grande capacité antiradicalaire vis-à-vis des radicaux DPPH dans les macéras par rapport à l'échantillon préparé par l'ajout de l'huile essentielle de marjolaine à l'huile de colza.

III-4-Effet de l'enrichissement sur les tocophérols, squalènes, pigments chlorophylles, triacylglycérols (TAG), et caroténoïdes

III-4-1- Tocophérols

Les tocophérols sont les plus importants antioxydants naturellement présents dans la plupart des huiles végétales. Ces composés montrent leur activité antioxydante en donnant un atome d'hydrogène phénolique aux radicaux libres, retardant ainsi les processus autocatalytiques et de peroxydation des lipides (Choe *et al.*, 2009).

Redondo-Cuevas *et al.*, (2018) ont étudié l'effet de l'extrait de romarin sur les tocophérols de l'huile de colza, ils ont constaté après exposition au traitement thermique une meilleure préservation de l' α - tocophérol et du γ -tocophérols a des concentrations différentes d'extrait de romarin. Dans cette même optique, les travaux de Saudi *et al.*, (2016) une préservation de 50 % des tocophérols totaux de l'huile de soja est constatée lorsqu'elle est chauffé à 180°C pendant 18 heures.

Dias *et al.*, (2015) ont montré que l'extrait de romarin lyophilisé a préservé beaucoup plus la teneur en γ -tocophérol de l'huile de soja.

III-4-2-Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments qui confèrent une couleur jaune aux huiles, ils sont également connus pour protéger les lipides de l'auto-oxydation par les radicaux libres, en favorisant l'arrêt de la réaction peroxydation en chaîne (Choe *et al.*, 2009 ; Zeb *et al.*, 2013).

Karoui *et al.*, (2010) ont noté que la teneur initiale en caroténoïdes de l'huile de maïs raffinée aromatisée avec le thym est plus élevée que celle de l'huile témoin. Lorsqu'elles sont chauffées, une diminution de la teneur en caroténoïdes de ces huiles est observée.

Par contre, les travaux de Redondo-Cuevas *et al.*, (2018) ont montré qu'une concentration supérieure à 0,5% (p/p) de poudre de romarin, donne un effet bénéfique sur la stabilité de la xanthophylle et du bêta-carotène dans l'huile de colza, et ce, dans des conditions d'oxydation plus sévères. On conclut que les antioxydants apportés par le romarin

se caractérisent par leur thermostabilité qui permet une protection des caroténoïdes lors du chauffage de l'huile, tandis que ceux contenus dans le thym sont sensibles à la température. Il est donc important de faire un bon choix de la plante dans le cas où l'huile aromatisée sera sujette à un chauffage. Aussi, l'oxydation des carotènes est proportionnelle à l'oxydation des graisses insaturées qui se produit dans les huiles polyinsaturées comme l'huile de maïs.

III-4-3-Chlorophylles

La teneur en chlorophylles est un paramètre de qualité important. En effet ces pigments exercent une action antioxydante en absence de la lumière et un effet oxydant dans la lumière (**Gutierrez et al., 1992**).

Le chauffage des huiles de colza avec les feuilles d'olivier (entières, coupées, broyées) traitées à la chaleur (étuvées à 40°C) ensuite à la vapeur (10min Dans une marmite à vapeur) contribue au transfert accru de la chlorophylle vers l'huile, par contre avec les feuilles fraîches et entières, les huiles renferment une faible quantité de chlorophylles (**Majetić., 2019**). Des changements de couleur et de teneur en chlorophylles ont été observé par (**Karoui et al., 2011**) en suivant la stabilité de l'huile de maïs aromatisée avec le thym, l'augmentation de la teneur en chlorophylle est proportionnelle à l'augmentation de la couleur verdâtre de l'huile. En effet, selon **Schoefs, (2002)** la chlorophylle est utilisée comme colorant et antioxydant naturel dans les produits alimentaires.

III-4-4- Squalène et les phytostérols

De faibles quantités de squalène ont été détectées dans l'huile de tournesol et l'huile de palme et une teneur élevée en phytostérols a été constatée par (**Chiou et al., 2009**) dans l'huile de tournesol enrichie avec l'extraits des feuilles d'oliviers dont le b-sitostérol est le phytostérol prédominant. La concentration du phytostérols a diminué alors que le squalène est remarquablement stable pendant la friture (**Kalogeropoulos et Andrikopoulos., 2004**).

Les phytostérols individuels, ainsi que le squalène, ne semblent pas être affectés « positivement ou négativement » par l'enrichissement de l'huile avec l'extrait de feuilles d'olivier, Ainsi, les polyphénols ne semblaient pas affecter de manière détectable la détérioration oxydative des phytostérols et du squalène (**Chiou et al., 2009**).

III-4-5-Triacylglycerols (TAG)

Les triacylglycérols des huiles comestibles sont généralement utilisés pour évaluer les effets anti- et/ou pro-oxydants; en outre, il est également utilisé pour étudier l'efficacité des produits synthétiques et les antioxydants naturels (Khan et Shahidi, 2001).

La quantité des oligomères des TAG de l'huile de colza a été déterminée par HPLC combinée avec chromatographie par perméation de gel (AOCS Cd 22-91), avant la friture une limite de 12 % d'oligomères TAG est atteinte dans les huiles enrichies par différentes plantes végétales (sauge, romarin, thym et laurier), tandis que la formation d'oligomères TAG dans le témoin a dépassé la limite réglementaire acceptée (Taha *et al.*, 2014).

Aucune différence significative dans l'augmentation des TAG oligomères n'a été constatée entre les huiles enrichies par différentes plantes végétales, mais cette augmentation a été très rapide comparant avec l'huile témoins, malgré leur plus grande stabilité à l'oxydation et leur teneur en phénols, cependant cette augmentation peut s'expliquer par : la présence des quantités élevées de précurseurs d'oligomères tels que les mono- et di-acylglycérols, et d'autres composés oxydés dans les herbes et compte tenu de la méthode d'extraction utilisée dans cette étude.

Les résultats de cette étude ont montré que l'extrait de romarin est le plus efficace dans l'augmentation de la stabilité oxydative de l'huile de colza et de ses TAGs, suivi de l'extrait de thym, et de sauge (Figure 7).

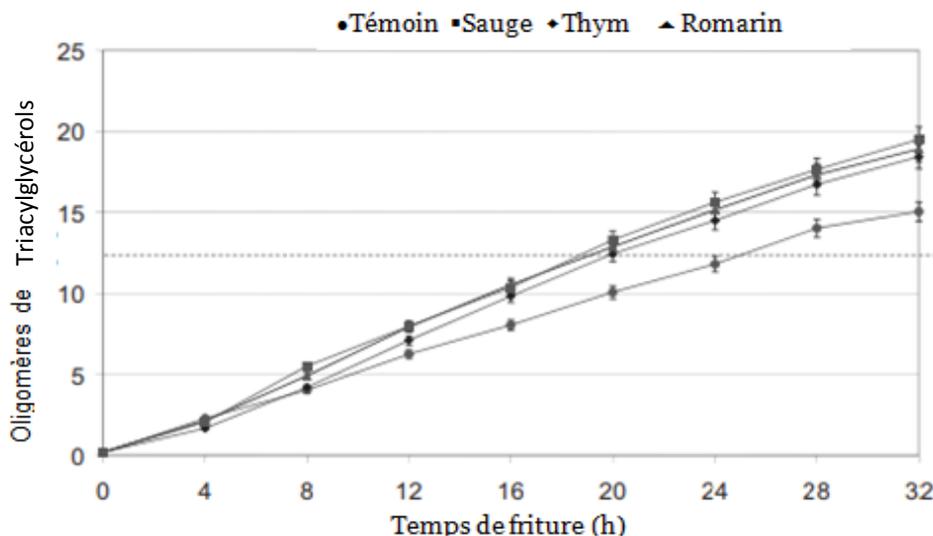


Figure 7: Formation de triacylglycérols oligomères pendant la friture avec de l'huile de colza raffinée traitée avec différentes herbes (Taha *et al.*, 2014).

Dans cette même optique, **Nogala-Kalucka *et al.* (2005)** affirment que l'extrait de romarin sont plus efficace que les antioxydants synthétiques, et contribue efficacement à l'inhibition de la formation des substances polymères et la décomposition des triacylglycérols polyinsaturés (**Reblova *et al.*, 1999**).

III-5-L'effet de l'enrichissement sur les composés volatiles

Saoudi *et al.*, (2016) ont étudié la diffusion des composés volatils de différentes plantes aromatiques : thym et romarin, vers l'huile raffinée de soja ainsi que leur résistance à la friture. L'analyse de ces composés a été réalisée par la méthode de microextraction en phase solide (SPME). La macération directe des plantes dans le soja a permis l'extraction des composés volatils dont la majorité est des monoterpènes.

Environ 18 composés identifiés étaient présents à la fois dans l'huile de soja aromatisé au romarin ou au thym (Tableau V). Et environ 19 composés différents ont été identifiés dans les produits aromatisés au romarin dans l'huile de soja avant le chauffage. Deux composés, le 1,8-cinéole (42,07 %) et le -pinène (13,06%) étaient les constituants les plus importants de cette huile.

De ces 19 différents composés, seuls 7 étaient présents après 6 h de friture; certains composés sont encore présents après 12 h de friture mais en moindre quantité: le camphène, le 1,8-cinéole, le camphre et le bornéol. Mais aucun composé aromatique volatil n'a été détecté après 24 h de friture dans les deux huiles aromatisées étudiées.

Dans les échantillons d'huile de soja aromatisée au thym, 23 composés ont été identifiés avant la friture. Les composés volatils se sont diffusés des herbes dans l'huile de soja pendant la macération: p-cymène, γ -terpinène, myrcène et thymol étaient les plus dominants. Contrairement à l'huile aromatisée au romarin, aucun composé aromatique n'a été détecté après 12 h de chauffage (**Saoudi *et al.*, 2016**).

Kowalski *et al.*, (2018) ont effectué une analyse chromatographique de l'huile de colza enrichie du romarin par de différentes manières : par macérations classiques de romarin, macération assistée par ultrasons et par macération assistée par micro-ondes. L'analyse a révélé la présence de 15 composés volatils dans l'huile de colza enrichie par macération classique de romarin à 25°C (Tableau V). Le composé volatil le plus dominant est le 1,8-cinéole, suivi de l' α -pinène et camphre et une teneur relativement élevée en bornéol.

L'enrichissement par macération assistée par ultrasons (avec une puissance des ultrasons de 240W et une fréquence de 40 kHz, pendant 60 min à 25 °C) de l'huile de colza par le romarin ne diffère pas en termes de qualité mais certaines différences ont été constatées dans le contenu des fractions, Le contenu total des composants analysés pour l'échantillon soumis à la sonication est de 53,66 µg/ml, (**Kowalski et al., 2018**). Alors que l'analyse de l'huile après macération avec du romarin, soumise à l'effet des micro-ondes à une température de 40 °C pendant 60 min a révélé la présence de 13 composés, la concentration totale est de 50,10 µg/ml. Le contenu des composantes dominantes dans le macérat était le suivant : 1,8-cinéole, α -pinène, camphre et bornéol (**Kowalski et al., 2018**).

L'analyse des résultats montre que les ultrasons ont considérablement augmenté l'efficacité de l'extraction des composés aromatiques, ceci est en accord avec des études antérieures sur le processus d'extraction (**Vinatoru et al., 1997**), En outre, la fraction volatile libérée de la matière végétale au moyen des ultrasons peut différer dans sa composition de celle obtenue avec les méthodes classiques (**Da Porto et Decorti, 2009 ; Kowalski et Wawrzykowski, 2009**).

Tableau V : les concentrations de la fraction volatile des huiles raffinées et enrichies au thym et au romarin.

Composés volatils (µg/ml)	(Saoudi et al., 2016)		(Kowalski et al., 2018)		
	Huile de Soja		huile de colza		
	thym	romarin	Romarin		
	Macération		Macération	Sonication	Micro-onde
α -Pinene	2.01	13.06	5.44	10.32	4.52
Camphene	0.42	2.87	2.41	3.92	2.36
β -Myrcene	13.70	8.65	0.3	1.37	0.25
α -Terpinene	7.07	2.15	<0.05	<0.05	<0.05
p-Cymene	27.28	6.63	0.33	1.28	0.31
D-Limonene	4.07	9.155	0.25	1.32	0.11
1,8-Cineole	5.53	42.07	27.32	38.61	27.28
γ -Terpinene	18.42	1.55	<0.05	<0.05	<0.05
Camphre	0.14	5.31	4.45	8.83	5.73
Borneol	0.21	1.63	0.2	4.07	4.63
Thymol	10.26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

III-6-Effet de l'enrichissement sur l'activité antioxydante

Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits de plantes dans les huiles enrichies, Dans notre étude plusieurs auteurs se sont orientés sur l'utilisation de test de DPPH (2, 2-diphényl- 1-picrylhydrazyl) qui a pour principe de mesurer la capacité des composés à transférer des atomes H labiles aux radicaux cette méthode est généralement standardisée par rapport au Trolox.

Kozłowska et Zawada ., (2015) ont constaté que les extraits de différentes herbes ont amélioré les propriétés de piégeage des radicaux des huiles de tournesol et de colza, mais leur influence sur le début de l'oxydation rapide des lipides, dépend du type d'huile et de la concentration de l'extrait. Il convient de noter que la capacité de piégeage des radicaux DPPH des extraits d'herbes dans les échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration. L'extrait de romarin a aussi montré une bonne activité antioxydante dans l'huile de tournesol (**Chen *et al.*, 2013**) Cette capacité antioxydante peut s'expliquer par les structures chimiques des acides carnosique et du carnosol présents dans l'extrait de romarin.

Une autre étude **Salta *et al.*, (2007)** a estimé la capacité antioxydante des huiles raffinées de tournesol et l'huile de palme, enrichies en extraits de feuilles d'olivier. Une augmentation de l'activité antioxydante a été constatée qui est due principalement aux polyphénols d'extrait de feuilles d'olives. L'enrichissement de l'huile avec l'oleuropéine s'est montré moins efficace en raison de l'importance de l'effet synergique entre les composants de l'extrait de feuille d'olive.

III-7-Effet de l'enrichissement sur la stabilité oxydative

La stabilité des huiles végétales contre l'oxydation peut être évaluée via plusieurs manières, par Rancimat en mesurant le temps d'induction (**Zribi, 2013 ; Sahin *et al.*, 2020**), l'indice de peroxyde et l'absorbance dans l'UV (**Mezza *et al.*, 2017**).

Il est bien établi que l'utilisation des plantes aromatiques améliore la stabilité oxydative des huiles formulées. Toutefois, cette stabilité est différente selon la nature de l'huile, le temps de chauffage appliqué et la concentration de la plante utilisée pour l'enrichissement.

Antoun et Tsimidou, (1998) ont indiqué que la stabilité à l'oxydation est plus importante dans les huiles aromatisées. Aussi, **Zribi, (2013)** ont rapporté que la stabilité plus faible de l'huile de soja raffinée, avant la cuisson est due à sa teneur très faible en phénols (25,00

mg.kg⁻¹). La résistance à l'oxydation des huiles raffinées est considérablement améliorée lorsque l'extrait d'hydrolysat de feuilles d'olivier a été incorporé, grâce à sa richesse en hydroxytyrosol, un antioxydant très puissant qui contribue à la stabilisation de cette huile.

Les travaux de **Saoudi et al., (2016)**, ont montré que des huiles traitées au romarin présentent le plus fort taux de stabilité oxydative suivie de celle traitées au Thym.

Après 6 h de chauffage, l'huile macérée avec du romarin a toujours la meilleure stabilité. Contrairement à l'antioxydant synthétique TBHQ, l'extrait de romarin avec une concentration de 2.000 mg kg⁻¹ a montré une action antioxydante remarquable dans les trois huiles végétales : mais, soja et tournesol (**Cordeiro et al., 2012**). A cet effet, des études thermogravimétriques ont montré que l'extrait de romarin peut être un antioxydant thermostable (**Santos et al., 2012**). Les travaux de **Cordeiro et al., (2012)** ont montré une augmentation nette du temps d'induction oxydatif des huiles de tournesol, de maïs et de soja enrichies avec le romarin (Tableau VI).

Ben-Ali et al., (2013) ; **Lalas et Dourtoglou (2003)** ont également observé une augmentation de la stabilité à l'oxydation de l'huile de soja lorsque 400 mg/kg de romarin ont été ajoutés, en utilisant le test de Rancimat à 90°C. aussi, (**Veronezi et al., 2014**) ont constaté que le traitement de l'huile de soja avec 3 000 mg/kg d'extrait de basilic a permis de maintenir la même stabilité oxydative jusqu'à 10 h de chauffage à une température de 180°C.

D'après **Zribi et al., (2013)** la résistance à l'oxydation des huiles raffinées a été considérablement améliorée lorsque l'extrait d'hydrolysat de feuilles d'olivier a été incorporé, grâce à sa richesse en hydroxytyrosol, un antioxydant très puissant qui contribue à la stabilisation, comme il a été approuvé également par (**Sahin et al., 2020**) les huiles sont plus stables, après les avoir enrichies avec les extraits de feuilles d'oliviers, d'une autre part, il montre que les additifs naturels ont surpassé les additifs synthétiques (200mg /g de l'huile) pour améliorer la stabilité oxydative.

Tableau VI : Stabilité oxydative des huiles végétales obtenues par la méthode PDSC, exprimée en termes d'TIO (Cordeiro *et al.*, 2012).

exemple	TIO/min
HT	65.0
HT+ R	149.9
HT+ TBHQ 100	82.8
HT+TBHQ 200	103.8
HM	168.6
HM+ R	285.9
HM + TBHQ100	110.9
HM+ TBHQ 200	112.7
HS	149.7
HS + R	236.5
HS+ TBHQ 100	158.6
HS+ TBHQ 200	169.7

HT : huile de tournesol ; HT+R : huile de tournesol +Romarin ; HS+ TBHQ100 : huile de tournesol + TBHQ 100 ; HS+ TBHQ100 : huile de tournesol + TBHQ200; HM : huile de maïs ; HM+R : huile de maïs + Romarin ; HM+TBHQ100 : huile de maïs +TBHQ100 ; HM+TBHQ200 : huile de maïs +TBHQ200 ; HS: Huile de soja ; HS+R: Huile de soja + romarin ; HS+TBHQ100: Huile de soja+TBHQ100 ; HS+ TBHQ200: Huile de soja+TBHQ200.

III-8-Effet de l'enrichissement sur la stabilité à la friture

L'importance de l'enrichissement des huiles est perceptible lors du chauffage dans le but de maintenir la stabilité des huiles à la friture. Pendant la friture, l'huile subit des réactions complexes ce qui entraîne une dégradation rapide de l'huile. Certaines de ces dégradations produisent des composés souhaitables car elles sont responsables des caractéristiques organoleptiques typiques des produits frits, mais d'autres dégradations détériorent la qualité de l'huile (Boskou, 2003). Les antioxydants naturels sont utilisés pour améliorer la stabilité thermique de l'huile pendant le traitement, car ils peuvent stabiliser les radicaux libres, inactiver les métaux pro-oxydants ou désactiver l'oxygène singulet.

Des cycles de fritures sont réalisés par plusieurs auteurs et différents paramètres sont analysés pour caractériser la qualité de l'huile de friture utilisée.

III-8-1-Triacylglycérols di- et polymérisés (TGDP)

Le paramètre le plus fiable utilisé pour l'évaluation de la qualité des huiles de friture usagées est la mesure de la teneur des triacylglycérols Di et polymérisé (TGDP). La teneur

limite dans différents pays a été fixée entre 10 et 12 %, indiquant que l'huile de friture usagée n'est plus adaptée à la consommation humaine et doit être éliminée. **Matthaus et al., (2014)** ont remarqué que tous les antioxydants ajoutés à l'huile de canola montrent un effet sur la formation de TGDP lors de la friture par rapport aux témoins. L'effet anti-polymérisant le plus fort a été constaté pour l'huile de canola fortifiée en canolol ensuite vient l'extrait de romarin et le TBHQ qui ont donné moins de 8 % de TGDP mais l'extrait enrichi en canolol a donné un meilleur effet anti polymérisation qui représente seulement la moitié du taux de polymérisation des huiles enrichies en ER ou TBHQ. L'extrait de l'origan a aussi montré une bonne efficacité sur l'accumulation des TGDP dans l'huile de coton (**Houhoula et al., 2004**).

III-8-2-Composés polaires

Le second paramètre est la mesure de la teneur en composés polaires. Étant donné que la fraction polaire des huiles de friture usagées est soupçonnée de contenir la plupart des substances nocives. Plusieurs pays ont établi une limite pour les teneurs en composés polaires totaux des huiles de friture usagées entre 24 et 27 % (**Paul et al., 1997**).

Matthaus et al., (2014) ont trouvé que la formation des composés polaires a été réduit de manière significative pour l'extrait enrichi en canolol avec ses différentes concentrations tandis que l'huile fortifiée avec le TBHQ restée juste en dessous de la limite contrairement à l'extrait de romarin qui a dépassé la limite de 25 % de composés polaires totaux

Houhoula et al., (2004) ; Jorge et al., (2014) ont montré l'efficacité de l'extrait de l'origan dans la réduction des composé polaires dans l'huile de coton et de soja, respectivement contrairement à l'extrait de romarin qui n'a aucun effet dans l'huile de canola (**Matthaus et al., 2014**).

III-8-3-Indice d'iode

Une autre analyse est utilisée pour estimer la résistance des huiles à la friture : l'indice d'iode a pour objectif de donner quelques informations sur le nombre d'insaturations des acides gras. Plus l'indice d'iode est élevé, plus il y a de doubles liaisons dans la molécule. En raison de la dégradation des molécules d'acides gras pendant la friture (**Matthaus et al., 2014**)

Matthaus et al., (2014) ont observé que la dégradation la plus faible des doubles liaisons a été constatée que dans l'huile de canola enrichie avec l'extrait de canolol contient des acides gras moins insaturés suivi de l'huile canola enrichi avec l'extrait de romarin.

L'extrait de feuille d'olivier a pu empêcher la dégradation des acides gras dans les huiles de soja et de tournesol traduit par un indice d'iode supérieur à celui trouvé dans les échantillons de contrôle de **Zahran et al., (2015)**.

III-8-4-Indice d'anisidine

L'indice d'anisidine (An) est une mesure de la teneur en aldéhydes qui proviennent de l'oxydation secondaire des huiles, principalement des 2,4-diénales et des 2-alcénales (**AOCS, 1992**).

Zahran et al., (2015) ont constaté que la valeur de l'anisidine (An) de tous les échantillons augmente avec l'augmentation du temps de friture. L'utilisation de l'extrait de feuille d'olivier dans l'huile de soja et de tournesol (**Zahran et al., 2015**) et l'extrait d'origan dans l'huile de coton (**Houhoula et al., 2004**) et l'extrait de canola dans l'huile de canola (**Matthaus et al., 2014**), réduisent la formation d'aldéhyde ce qui explique la réduction de l'An, contrairement à l'extrait de romarin, qui n'a aucun effet dans l'huile de canola (**Matthaus et al., 2014**).

III-8-5- Estimation de la teneur totale des polyphénols

Chiou et al., (2007) se sont intéressés à la rétention et la distribution des polyphénols après friture. Il en est ressorti qu'après friture, les huiles de friture ont conservé leurs antioxydants naturels de l'extrait de feuilles d'olivier ajoutés ; ce qui a conduit à la production de frites riches en polyphénols comme l'oleuropéine. Les polyphénols semblent avoir mieux résisté à la friture à la poêle lorsqu'ils sont absorbés par les aliments frits que lorsqu'ils restent dans l'huile de friture.

Tableau VII : Effet de l'ajout d'origan à l'huile de friture sur les constantes de vitesse de l'augmentation des différents indices d'oxydation **Houhoula et al., (2004)**.

additifs	Indice d'anisidine. (h-1)	composés polaire. (g/100g)	Triacylglycerols polymérisés. (h-1)	Triacylglycérols dimères. (g/100g)
aucun	12.70	1.76	0.24	0.64
Origan broyé	9.54	1.22	0.17	0.34
Extrait d'éthanol	8.79	1.22	0.17	0.33

Conclusion

Les huiles raffinées occupent une place importante dans le régime alimentaire. Ces huiles sont vulnérables au processus d'oxydation, ce qui a poussé les chercheurs à se focaliser sur les voies d'amélioration de la qualité et de la stabilité des huiles raffinées par l'ajout des extraits de plantes riches en antioxydants naturels.

L'objectif de cette étude est de réaliser une synthèse bibliographique sur l'effet de l'enrichissement des huiles raffinées avec différentes plantes sur les paramètres de qualité des huiles, leur composition et la stabilité oxydative des huiles.

Cette revue bibliographique a montré que l'enrichissement des huiles par différentes plantes telles : l'origan, le thym, le romarin ou les feuilles d'olivier améliore les paramètres physico-chimiques et joue un rôle préventif contre l'oxydation des huiles au cours du stockage et du traitement thermique. L'enrichissement par ces plantes influe sur les paramètres de qualité des huiles, une réduction de l'indice d'acidité, de l'indice de peroxyde et de l'absorbance dans l'UV a été constatée dans plusieurs études en réponse à la diminution de la formation des produits primaires et secondaires d'oxydation. Cet enrichissement est également responsable de la diminution de la viscosité des huiles après friture.

Il contribue efficacement à l'inhibition de la formation des substances polymères et à la décomposition des TAG polyinsaturés.

L'enrichissement des huiles permet un apport en caroténoïdes et une préservation des tocophérols qui contribuent à leur tour, dans la stabilité oxydative des huiles formulées. Aussi, Il inhibe efficacement l'auto-oxydation des huiles riches en AGPI.

Plusieurs études ont montré que l'enrichissement des huiles permet un apport en différents composés phénoliques tels l'hydroxytyrosol ou l'oleuropéine qui sont des antioxydants très puissants, ce qui contribue à l'augmentation du pouvoir antioxydants des huiles enrichies, et par conséquent, de leur stabilité oxydative. Une meilleure stabilité thermique, notamment à la friture, est mise en évidence suite à l'enrichissement par des antioxydants thermostables tels que ceux apportés par le Romarin.

Les Travaux des auteurs ont également montré une aromatisation des huiles via cet enrichissement par diffusion des composés volatils des plantes aux huiles, certains de ces composés résistent à plusieurs cycles de friture. Les ultrasons augmentent efficacement

l'extraction des composés aromatiques et permettent, de ce fait, une aromatisation de ces huiles dites « plates ».

Les extraits des différentes plantes utilisées pour l'enrichissement des huiles raffinées constituent une source prometteuse en antioxydants naturels pour les huiles raffinées. L'enrichissement des huiles par ces plantes apporte une protection pour les huiles contre les processus oxydatifs, appréciée surtout après plusieurs cycles de friture.

L'enrichissement des huiles raffinées donne un meilleur résultat du point de vue qualitatif, nutritionnel et organoleptique. Il est donc favorable de concentrer les recherches sur une valorisation des sous-produits des plantes, en les utilisant comme additifs, ou antioxydants naturels

Bibliographie

- Adwan G., Abu-Shanab B., Adwan K., Abu-Shanab F., 2006, Antibacterial Effects of Nutraceutical Plants Growing in Palestine on *Pseudomonas aeruginosa*, *Turk J Biol*, 30 : 239-242.
- Al-Bayati F.A., 2008. Synergistic antibacterial activity between *Thymus vulgaris* and *Pimpinella anisum* essential oils and methanol extracts. *J of Ethnopharm.*, 166 (3) : 403-406.
- Alizadeh L., Nayebzadeh K., Mohammadi A., 2015. A comparative study on the in vitro antioxidant activity of tocopherol and extracts from rosemary and *Ferulago angulata* on oil oxidation during deep frying of potato slices. *J Food Sci Technol*. 53, 611–620
- Amiot J., 2005. *Thymus vulgaris*, un cas de polymorphisme chimique pour comprendre l'écologie évolutive des composés secondaire. Thèse de doctorat :Ecole nationale supérieure d'Agronomie de Montpellier :136
- Bandoniene D., Pukalskas A., Venskutonis P.R., Gruzdiene D., 2000, Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil, *Food Research Int*, 33 : 785-791.
- Bashi D.S., Mortazavi SA, Rezaei K, Rajaei A, Karimkhani MM., 2012. Optimization of ultrasoundassisted extraction of phenolic compounds from Yarrow (*Achillea beibrestinii*) by response surface methodology, *Food Sci and Biotec*, 21(4):1005-11.
- Bauer w. J., Badoud R., Loliger J., Eturnaud A., 2010. Science et technologie des aliments. 1ed ,P.P.U.R, Lausanne,suisse :720.
- Bazylo A., et Strzelecka H., 2007, A HPTLC densitometric determination of luteolin in *Thymus vulgaris* and its extracts, *Fitoterapia*, 78(6) : 391-395.
- Bouaziz M., Grayer R.J., Simmonds M.S.J., Damak M., Sayadi S.,2005, Identification et potentiel antioxydant des flavonoïdes et des phénols de faible poids moléculaire dans le cultivar d'olive Chemlali cultivé en Tunisie,*J Agric Food Chem* , 53: 236-241.
- Bérangère R.S., Goetz P., Paris M., 2000, Les plantes médicinales, selection du rearer's digest, Paris : 235.
- Berger K.G., The practise of frying.1985, Palm Oil Research Institute of Malaysia, Bangi, Selangor, Malaysia: *Porim Techo*, No 9.
- Ben-Ali M., Khalil D., Mohamed D.,Noureddine A., 2014, Stabilization of Sunflower Oil During Accelerated Storage: Use of Basil Extract as a Potential Alternative to Synthetic Antioxidants, *Inter J of Food Properties*, 17(7), 1547–1559.
- Bianchi G., Pozzi N., Vlahov G., 1994, Acides triterpéniques pentacycliques dans les olives, *Phytoch* , 37 (1) : 205-207.
- Bianchi G., Murelli C., Vlahov G., 1992, Cires superficielles à base d'olives, *Phytoch* , 31: 3503-3506.
- Bruneton J, 1999. Pharmacognosie. Phytochimie, plantes médicinales. 3édi, Tec et Doc. Lavoisier, Paris : 1120.

- Campeol E., Flamini G., Cioni P.L., Morelli I., D'Andrea F., Cremonini R., 2004, 1,5-Anhydroxylitol de feuilles d' *Olea europaea* , *Recherche sur les glucides* , 339: 2731-2732.
- Carnevale R., Silvestri R., Loffredo L., Novo M., Cammisotto V., Castellani V., Bartimoccia S., Nocella C., Violi F.,2018. Oleuropein, un composant de l'huile d'olive extra vierge, abaisse la glycémie postprandiale chez des sujets sains, *Br J Clin Pharmacol* ,84 : 1566-1574.
- Carvalho R. N. Jr., Moura L. S. P.,Rosa T.V., Meireles M. A. A., 2005. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, *J. of Supercr Fluids* 35: 197–204.
- Celano M., Maggisano V., Lepore S.M., Russo D., Bulotta S., 2019. Secoiridoids d'olive et dérivés comme médicaments coadjuvants potentiels dans le cancer: une analyse critique des études expérimentales, *Pharmacol Res* ,142 : 77–86.
- Che Man Y. B., Tan C. P., 1999. Effects of Natural and Synthetic Antioxidants on Changes in Refined, Bleached, and Deodorized Palm Olein During Deep-Fat Frying of Potato Chips. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 : 331–339.
- Che Man Y.B., Jaswir I.,2000, Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined, bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying .*Food Chem*, 69 : 301-307.
- Chen X., Zhang Y., Zu Y., Yang L., Lu Qi., Wang Wei.,2013. Antioxidant effects of rosemary extracts on sunflower oil compared with synthetic antioxidants. *Int. J. Food Sci. Technol*: 1-7.
- Cheung S., Tai J., 2007, Anti-proliferative and antioxidant properties of rosmary *Rosmarinus officinalis*, *Oncology reports*, 17 (6) : 1525-1531.
- Chiou A., Nick K., Fotini N., Salta., Panayioti E., Nikolaos K., Andrikopoulos.,2000, Pan-frying of French fries in three different edible oils enriched with olive leaf extract: Oxidative stability and fate of microconstituents. *Food Sci and Technol* ,42 : 1090–1097.
- Choe E., Min D.B., 2009. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods, *Compr.Rev. Food Sc, Food Saf*, 8: 345 358.
- Cordeiro A.M.T.M., Medeiros M.L., Santos N.A. Pontes A. L. Souza N., Queiroz A.G., Souza.,2012, Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract. *J Therm Anal Calorim* 113, 889–895.
- COSSUT J., 2001 Les corps gras : Entre tradition et modernité. Projet réalisé dans le cadre de du DESS en QUALIMAPA. Université des sciences et technologie de Lille – Institut agroalimentaire de Lille.
- Cowan M.M., 1999, Plant products as antimicrobial agents, *Clin micro rev.*, 12: 564-570.
- Chowdhury K., Banu L.A., Khan S., Latif A., 2007. Studies on the fatty acid composition of edible oil. Bangladesh, *J Sci Ind Res* ,42:311– 316.

-
- Cuvelier M.E., Maillard M.N., 2012. Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Qualité sec alim* 19: 125-132.
- Da Porto C., Decorti D., 2009. Ultrasound-assisted extraction coupled with under vacuum distillation of flavour compounds from spearmint (carvone-rich) plants: Comparison with conventional hydrodistillation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 :795–799.
- Dauqan E.M.A., Abdullah A., 2017; Medicinal and Functional Values of Thyme (*Thymus vulgaris* L.) *Herb. J App Biol Biotech*, 5(02):017-022.
- De Marco E., Savarese M., Parisini C., Battimo I., Falco S., Sacchi R., 2007, Frying performance of a sunflower/palm oil blend in comparison with pure palm oil, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 109(3): 237–246.
- De Medina V.S., Priego-Capote F., Jimenez-Ot C., Luque de Castro M.D., 2011, Quality and Stability of Edible Oils Enriched with Hydrophilic Antioxidants from the Olive Tree: The Role of Enrichment Extracts and Lipid Composition, *J Agric Food Chem*, 59 : 11432–11441.
- Denis J., 1992. Raffinage des corps gras, In : Manuel des corps gras, Tome. 2Ed : Technique et documentation, Lavoisier ,Paris :787-1580.
- Dias, L.S., Menis, M.E.C., & Jorge, N., 2014. Effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) extracts on the oxidative stability and sensory acceptability of soybean oil. *J of the Sci of Food and Agric*, 95(10): 2021–2027
- Dijkstra A., 2010. Enzymatic degumming, *European j Lipid Sci Technol*, 112: 1178-1189.
- Doré C., Varoquaux F., 2006. Histoire et amélioration de cinquante plantes cultivées. 1Edi, Quae :840.
- Duquesnoy E., Castola V., Casanova J., 2007. Triterpènes dans l'extrait d'hexane de feuilles de *Olea europaea* L: analyse par spectroscopie RMN ¹³ C. *Anal phytochim*, 18: 347–353.
- Elamrani A, Natalia B. Pigni, Strahil B , Benaissa M, Viladomat F, Carles C, and Jaume B., 2010, Two New Alkaloids from *Narcissus serotinus* L., *Molecules*, 15 : 7083-7089.
- Evrard J., Pagès-Xatart-Pares X., Argenson C., Morin O., 2007. Procédés d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza, *Cah. Nutr. Diét.* 42: 13-23.
- Emmanuel O., Aluyor., Mudiakoghene Ori-Jesu., 2008. The use of antioxidants in vegetable oils , *African J Biotechnol* .7 : 4836-4842.
- Ferrari R.A., Schulte E., Esteves W., Brühl L., Mukherjee K.D., 1996. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing, *J Am Oil Chem Soc* ,73: 587–592.
- Fine F., Joffre F., 2015. Impact de la trituration et du raffinage sur la teneur en micronutriments des huiles végétales, Communication présentée au cours de la journée GLN sur le thème : consommations et fonctionnalités des lipides, Nouveaux horizons, Paris, France.

- Gariboldi P., Jommi G., Verotta L., 1986. Secoiridoids d' *Olea europaea* . *Phytochim* ,25: 865–869.
- Ghasemi Pirbalouti A., EmamiBistghani Z., Malekpoor F. 2015. An overview on genus *Thymus*. *J of Herbal Drugs*. 6 (2): 93-100.
- GHIDURUŞ M., VARGA M., 2017. Natural antioxydants used in frying oils to minimize the accumulation of toxic compounds. *AgroLife Sci J* ,6 :119-124.
- Gramza-Michalowska A., Sidor M., Hes J., 2011. *Food Biochem*. 35: 1723–1736.
- Gutierrez, F. J. Garrido, L. Gallardo, B. Gandul, M.I. Minguez, J.,1992. Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *Am. Oil Chem. Soc.* 69(9): 866.
- Guinda Á., Lanzón A., Rios J.J., Albi T.,2002. L'isolement et la quantification des composants de la feuille d'olivier: extrait d'hexane. *Grasas y Aceites* , 53: 419-422.
- Hadolin M. A., Hras R., Davorin Bauman and Zeljko Knez, 2004. Isolation and concentration of natural antioxidants with high-pressure extraction, *InnoVe Food Sci & Emer Techno*, 5 (2): 245-248.
- Herodez S. S., Hadolinb M., Skergeta M., Zeljko Knez., 2003. Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis L.*) leaves, *Food Chem*, 80 : 275 – 282.
- Houhoula D.P., Oreopoulou V., Tzia C., 2004. Antioxidant efficiency of oregano in frying and storage of fried products. *Eur J Lipid Sci Technol*, 106: 746–751.
- Hansen K., Adsersen A., Christensen S.B., Jensen S.R., Nyman U., Smitt U.W., 1996. Isolement d'un inhibiteur de l'enzyme de conversion de l'angiotensine (ACE) d' *Olea europaea* et *Olea lancea* . *Phytomédecine* ,2: 319-325.
- Ibanez E., Aranzazu O., 1999, Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Different Preprocessed Rosemary Plants, *JAgric. Food Chem*, 47: 1400- 1404.
- Imran M., Nadeem M., Gilani S.A, Khan S., Sajid M.W., Amir R.M., 2018. Antitumor Perspectives of Oleuropein and Its Metabolite Hydroxytyrosol .*J Food Sci* , 83 : 1781-1791.
- Jorge N., Veronezi C.M., Del Ré P., 2014, antioxydant effet of thym and oregano extracts in soybean oil under thermoxidation, *J of Food Proces and Preserv*. ISSN 1745-4549.
- Kabouche A., 2005. Etude phytochimique de plantes médicinales appartenant à la famille des Lamiaceae. Diplôme de Doctorat d'état en chimie, Université Mentouri-Constantine :385.
- Kalogeropoulos N., Andrikopoulos N.K., 2004. Squalene in fats and oils used for the domestic and commercial frying of potatoes. *Inter J of Food Sci and Nutrit*, 55 : 125–129.
- Karleskind A., 1992. Propriétés des corps gras. Manuel des corps gras. Tome1. Technique et documentation. Lavoisier Paris : 318.

- Karioti A., Chatzopoulou A., Bilia A.R., Liakopoulos G., Stavrianakou S., Skaltsa H., 2006. Novel glucosides secoiridoid dans *Olea europaea* feuilles souffrant d'une carence en bore. *Biosc, biotechno biochim*, 70: 1898–1903.
- Karoui I.J., Msaada1 K., Abderrabba M., and Marzouk B., 2016. Bioactive Compounds and Antioxidant Activities of Thyme- Enriched Refined Corn Oil. *J Agric Sci Technol*, 18: 79-91.
- Karoui I.J., Dhifi W., Ben Jemia M., Marzouk B., 2011. Thermal stability of corn oil flavoured with *Thymus capitatus* under heating and deep-frying conditions. *J Sci Food Agric*, 91: 927–933.
- Kartika I.A., 2005. Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. thèse : science des agroressource, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE :333.
- Kivilompolo M., Obúrka V., Hyötyläinen., 2008. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography in the analysis of antioxidant phenolic compounds in wines and juices. *Anal Bioanal Chem*, 391: 373–380.
- Kozłowska M., Zawada K., 2015. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils enriched with herb extracts by EPR spectroscopy. *Chem Pap*, 69 : 950–95.
- Kozłowska M., Laudy A.E., Przybyl J., Ziarno M., Majewska E., 2015. Compostion chimique et activité antibacteriennes de certaines plantes medicinales de la famille des lamiaceae . *Acta Pol Pharm*, 72 : 757–67.
- Kozłowska M., Gruczyńska E., 2018. Comparison of the oxidative stability of soybean and sunflower oils enriched with herbal plant extracts. *Chem. Pap.* 72: 2607–2615
- Kowalski R., Kowalska G., Pankiewicz U., Mazurek A., Sujka M., Włodarczyk-Stasiak M., Kałwa. K., 2018. Effect of the method of rapeseed oil aromatisation with rosemary *Rosmarinus officinalis L.* on the content of volatile fraction . *LWT - Food Sci and Technol* 95: 40–46.
- Kowalski R., Kowalska G., Pankiewicz1 U., Włodarczyk S M., Sujka M ., Mazurek A., 2020. Effect of rapeseed oil aromatisation with marjoram on the content of volatile fraction and antioxidant properties. *J Food Sci Technol*, 57: 1138–1149.
- Kulisic T., Radonic A., Milos M., 2005. Antioxidant properties of thyme (*Thymus vulgaris L.*) and wild thyme (*Thymus serpyllum L.*) essential oils. *Italian J. Food Sci*, 17(3): 1-10.
- Katalinic V., Milos M., Kulisic T., Jukic M., 2006. Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. *Food Chem*, 94(4), 550–557.
- Lalas S., Dourtoglou V., 2003. Use of rosemary extract in preventing oxidation during deep-fat frying of potato chips. *J of the Amer Oil Chems' Soc*, 80(6): 579–583.

- Leyva-López N., Gutiérrez-Grijalva E., Vazquez-Olivo G., Heredia J., 2017. Huiles essentielles d'origan: activité biologique au-delà de leurs propriétés antimicrobiennes. *Mol* ,22 : 989
- Lin L.Z., Mukhopadhyay S., Robbins R.J., Harnly J.M ., 2007. Identification et quantification des flavonoïdes de l'origan mexicain (*Lippia graveolens*) par analyse LC-DAD-ESI / MS. *J Food Compos Anal* , 20 : 361–369.
- Lence S. H., Agarwal S., 2003. Assessing the feasibility of processing and marketing niche Soy oil.
- Luque-García J. L., Luque de Castro M.D., 2004. Extraction de soxhlet assistée par ultrasons: Une approche rapide pour le traitement des échantillons solides: Application à l'extraction de la graisse totale des graines oléagineuses. *J Chromatogr A* ; 1034 : 237-242.
- Mahmoud A.A., Al-Shihry S.S., Son B.W., 2005, Diterpenoid quinones from (*Rosmarinus officinalis* L.). *Phytochemistry*.; 66: 1685–90.
- Majetic V. G., Bencek M., Lukic B., Broznic B., Koprivnjak O., 2019. Natural enrichment of refined rapeseed oil with phenols and chlorophylls from olive leaves of Oblica cultivar. *J Food Sci. Technol.* 11 (2) : 202-209.
- Mancini E., Camele I., Elshafie H.S., De Martino L., Pellegrino C., Grulova D., 2014. Composition chimique et activité biologique de l'huile essentielle d'Origanum vulgare ssp. hirtum de différentes régions des Apennins du Sud (Italie). *Chim et biodiv.* 11 (4): 639-51.
- Mannekote J.K., Kailas S.V., 2012, the effect of oxidation on the tribological performance of few vegetable oils. *J Mater Res Technol* 1: 91–95.
- Martins N, Barros L, Santos-Buelga C., Henriques M., Silva S, Ferreira I.C., 2014. Décoction, infusion et extrait hydroalcoolique d'*Origanum vulgare* L.: différentes performances en matière de bioactivité et de composés phénoliques. *Chim alim*, 158: 73-80.
- Matthau B., Pudel F., Chen Y., Achary A., Hollander U.T., 2014. Impact of Canolol Enriched Extract from Heat-Treated Canola Meal to Enhance Oil Quality Parameters in Deep Frying: a Comparison with Rosemary Extract and TBHQ-Fortified Oil Systems. *J Am Oil Chem Soc.* DOI 10.1007/s11746-014-2561-8.
- Meirinhos J., Silva B.M., Valentão P., et al., 2005. Analyse et quantification des composés flavonoïdes des cultivars de feuilles d'olivier portugais (*Olea europaea* L.). *Nat Prod Res* ,19: 189-195.
- Mezza, G. N., Borgarello, A. V., Grosso, N. R., Fernandez, H., Pramparo, M. C., & Gayol, M. F. 2018. Antioxidant activity of rosemary essential oil fractions obtained by molecular distillation and their effect on oxidative stability of sunflower oil. *Food Chem*, 242 : 9–15.
- Morshedloo M.R., Craker L.E., Salami A., Nazeri V., Sang H., Maggi F., 2017. Effet du stress hydrique prolongé sur la teneur en huile essentielle, des compositions et des motifs d'expression du gène de synthèse mono- et sesquiterpène dans deux origan (*Origanum vulgare* L.) sous-espèces . *Physio et biochim vég*, 111: 119-28.

- Movsumov I.S., Aliev A.M., 1985. Acides oléanolique et maslinique du fruit d' *Olea europaea* . *Chimie des composés naturels* ,21: 125-126.
- Movsumov I.S., 1994. Composants des feuilles d' *Olea verrucosa* . *Chim des comp natur*, 30: 626.
- Mueller K., Blum N.M., Mueller A.S., 2013. Examen du potentiel d'induction d'anti-inflammatoires, d'antioxydants et de xénobiotiques de l'extrait de brocoli et de diverses huiles essentielles au cours d'une colite induite par le DSS chez les rats. *Gastro-entérologie*, *ISRN* : 710- 856.
- Münch E.W., 2004. Enzymatic Degumming Processes for Oils from Soya, Rape and Sun: 1-47.
- Mussini P., Orsini F., Pelizzoni F., 1975. Triterpenes dans les feuilles d'*Olea europaea* . *Phytochim* ,14: 1135.
- Nguyen van C., 2010. Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale ; applications aux opérations d'extraction et de transestérification in situ. Thèse : Génie des Procédés Industriels, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE UFR Pôle Sciences et Technologie: 170.
- Nogala-Kalucka M., Korczak J., Dratwia M., Lampart-Szczapa E., Siger A., Buchowski M., 2005. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. *Food Chem.* 93: 227–235.
- Nieva-Echevarría B., Manzanos M.J., Goicoechea E., Guillen M.D., 2015, 2,6-Di-tert-butylhydroxytoluene and its metabolites in foods. *Compr Rev Food Sci F.* 14:67–80.
- Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS). 1992. 4th edn., AOCS Press, Champaign , Additions and Revisions, Method Cd: 18–90.
- Organisation de coopération et de développement économique (OCDE), 2001. *La biotechno au serv de la dura indust.* France.
- Özcan MM., Matthäus B., avantages et propriétés bioactives des feuilles d'olivier (*Olea europaea* L). *EUR Food Res Technol.*
- Paiva-Martins F., Gordon MH., 2001. Isolement et caractérisation du composant antioxydant 3,4-dihydroxyphényléthyl 4-formyl-3-formylméthyl-4-hexénoate de feuilles d'olivier (*Olea europaea*). *J Agric Food Chem* , 49: 4214–4219.
- Penckay I., 2010. Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Génie Chimique de l'Académie Bulgare des Sciences.
- Pérez M.B., Calderón N. L., Croci C. A., 2007. Radiation–induced enhancement of antioxidant activity in extracts of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L). *Food chem*, 104: 585-592.

- Pierre M., Lis M., 2007. Secrets des plantes. Editions Artemis, Paris 1: 463.
- Paul S, Mittal G.S., Chinnan M.S., 1997. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Crit Rev Food Sci Nutr* ,37: 635–662.
- Peter K.V., 2001. Handbook of herbs and spices – volume 1. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. : 14-21.
- Rebrova Z., Kudrnova J., Trojckovav ., Pokornyl J.,. 1999. Effet of Rosemary extracts on the stabilization of frying oil during deep fat fraying. *J of Food Lip*. 6: 13-23.
- Reighard T S., Olesik S V., 2006. Bridging the Gap Between Supercritical Fluid Extraction and Liquid Extraction Techniques: Alternative Approaches of the Extraction of Solid and Liquid Environmental Matrices, *Criti Rev in Analy Chem*, 26 (2et3): 1-39.
- Redondo-Cuevas L., Hayes H., Nicol F., Raikos V., Rosemary powder filtrate improves the oxidative stability and antioxidant properties of rapeseed oil: potential applications for domestic cooking.
- Rodenbush C.M., Hsieh F.H., Viswanath D.D., 1999, Density and Viscosity of Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 1415–1419.
- Rodrigues M.R., Krause L.C., Caramao E.B., dos Santos J.G., Dariva C., Vladimir de Oliveira J., Composition chimique et rendement d'extraction de l'extrait d'*Origanum vulgare* obtenu à partir de CO₂ sous et supercritique. *J chim agric aliment*, 52: 3042–7.
- Ruzzolini J., Peppicelli S., Andreucci E., Bianchini F., Scardigli A., Romani A., la Marca G., Nediani C., Calorini L., 2018. Oleuropein, the main polyphenol of *Olea europaea* Leaf Extract, has an anti-cancer effect on human BRAF melanoma cells and potentiates the cytotoxicity of current chemotherapies. *Nutrim* ,10 : 1950.
- Régis J., Joffre F., Fine F., 2016. Impact de la trituration et du raffinage sur la teneur en micronutriments des huiles végétales de colza, soja et tournesol. *lipid cons fun*, 23 :302
- Sahin S., Elhussein E., Gulmez1 O., Kurtulbas E., Yazar S. 2020.Improving the quality of vegetable oils treated with phytochemicals: a comparative study. *J Food Sci Technol*. doi: 10.1007/s13197-020-04428-z .
- Salta F., Mylona A., Chiou A., Boskou G and Andrikopoulos N., 2007. Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils Enriched in Polyphenols with Olive Leaf Extract. *Food Sci Technol Int*, 13: 413-421.
- Santos N.A., Cordeiro AMTM, Damasceno S.S., Aguiar R.T., Rosenhaim R., Carvalho Filho J.R., Santos I.M.G, Maia A.S.,Souza A.G., 2012. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. *Fuel*.;97: 638–43.
- Savarese M., de Marco E., Sacchi R., 2007. Caractérisation d'extraits phénoliques d'olives (*Olea europaea* cv. Pisciotana) par spectrométrie de masse à ionisation par électrospray. *Chim alim*, 105:761–770.

- Saoudi S., Chammem N., Sifaoui I., Bouassida-Beji M., Ignacio A., Jiménez, Isabel L., Bazzocchi., Diniz Silva S., Hamdi M., Bronze M.R., 2016. Influence of Tunisian Aromatic Plants on the Prevention of oxidation in Soybean oil under Heating and Frying Conditions. *Food Chem* , 212, 503–511.
- Savournin C., Baghdikian B., Elias R., Dargouth-Kesraoui F., Boukef K., Balansard G., 2001. Analyse rapide de chromatographie liquide à haute performance pour la détermination quantitative de l'oleuropéine dans les feuilles d'*Olea europaea*. *J Agric Food Chem*, 49: 618–621.
- Schumacher B., Scholle S., Hölzl J., Khudeir N., Hess S., Müller C.E., 2002. Lignans isolés de la *valériane* : identification et caractérisation d'un nouveau dérivé d'olivil avec une activité agonistique partielle au niveau des récepteurs d'adénosine A1. *J prod naturels* , 65: 1479–1485.
- Schoefs B., 2002. Chlorophyll and carotenoid analysis in food products: properties of the pigments and methods of analysis. *Trends Food Sci Technol* 13: 361–371.
- Selmi S., Sadok S., 2008. The effect of natural antioxidant (*Thymus vulgaris Linnaeus*) on flesh quality of tuna (*Thunnus Linnaeus*) during chilled storage. *Pan–American Jof aquatic sci.*, 3 (1): 36-45.
- Shirsath S., Sonawane S., Gogate P., Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations-A review of current status. *Chemical Engineering and Processing: Process intensification*. 2012; 53: 10-23.
- Singh, R.P., Heldman D.R., 2001. Introduction to Food Engineering, Academic Press, London, 659.
- Singh G.P., Marimuthu C.S., Deheluani C.A.N., Catalan., 2006. *J. Agric. Food Chem.* 54 174.
- Szterk A., Roszko M., Sosińska D., Derewiaka D., Lewicki P.P., 2010. Chemical composition and oxidative stability of selected plant oils. *J Am Oil Chem Soc* 87:637–645.
- Taha E., Abouelhawa S., El-Geddawy M ., Sorour M., Aladedunye F.,Matthäus B.,2014. Stabilization of refined rapeseed oil during deep-fat frying by selected herbs. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*116: 771–779.
- Tao D, Pan L., Zhang Y., 2017. Comparison of Antioxidant Activity of Rosemary Extract in Peanut Oil and Flaxseed Oil in Relation to their Fatty Acids Compositions. *Int J Food Proces techno*,4:.31-40.
- Teixeira B., Marques A., Ramos C., Serrano C., Matos O., Neng N.R., et al., 2013. Composition chimique et bioactivité de différents extraits d'origan (*Origanum vulgare*) et d'huile essentielle. *J sci aliment agric*, 93: 2707–14.
- Toth J., Mrlinova M., Tekelova D., Korenova M., 2003. Rosmarinic acid – an important phenolic active compound of lemon balm (*Melissa Offcinalis L.*), *Acta Facult. Pharm. Univ. Comenianae* 50, 139-146.

- Veronezi C.M., Costa T., Jorge N., 2012. Basil (*Ocimum basilicum L.*) as a natural antioxidant. *J Food Process Preserv* 38: 255–261.
- Veillet, S., Tomao V., Chemat F., 2009. Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatisation of olive oil with basil. *Food Chem*, 123(3): 905–911.
- Vinatoru M., Toma M., Radu O., Filip P., Lazurca D., Mason T., 1997. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. *Ultrason Sonochem.* 4: 135–139.
- Virost M., Tomao V., Colnagui G., Visinoni F., Chemata F., 2007. New microwave-integrated Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. *J of Chromato A.* 7:1174 (1-2):138-44.
- Vujcic M., Nikolic I., Kontogianni V.G., Saksida T., Charisiadis P., Vasic B., et al., 2016. Extrait d'acétate d'éthyle d'*Origanum vulgare L. ssp. hirtum* prévient le diabète induit par la streptozotocine chez les souris C57BL / 6 . *J food sci* , 81 :1846-53.
- Vujcic M., Nikolic I., Kontogianni V.G., Saksida T., Charisiadis P., Orescanin-Dusic Z., et al., 2015. L'extrait méthanolique d'*Origanum vulgare* améliore le diabète de type 1 grâce à une activité antioxydante, anti-inflammatoire et anti-apoptotique *BRIT J NUTR* , 113: 770–82.
- Wang X.F., Li C., Shi Y.P., Di D.L., 2009. Deux nouveaux glycosides secoiridoïdes des feuilles d' '*Olea europaea L.* *J. Asian Nat. Prod. Res* ,11: 940–944.
- Wang H., Provan G. J., Helliwell K., 2004. Determination of rosmarinic acid and caffeic acid in aromatic herbs by HPLC, *Food Chem.* 87: 307 – 311.
- Wang W., Wu N., Zu Y. G., Fu Y. J. 2008. Antioxidant activity of *Rosmarinus officinalis L* oil compared to its main compounds. *F chem.* 108 : 1019-1022.
- Wang L., Waller C. L., 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Sci& Tech*, 17: 300 – 312.
- Yang J., Wang Y., Yang B., Mainda G., Guo Y., 2006. Degumming of vegetable oil by a new microbial lipase. *Food Technol Biotechnol.* 44: 101.
- Yang B., Zhou R., Yang J.G., Wang Y.H., Wang, W.F., 2008. Insight into the Enzymatic Degumming Process of Soybean Oil. *J Am Oil Chem Soc*, 85: 421–425.
- Zeb A., Murkovic M., 2013. Pro-oxidant effects of β -carotene during thermal oxidation of edible oils. *J Am Oil Chem Soc* ,90: 881–889
- Zahran H. A., El-Kalyoubi M.H., Khallaf M.M., Abdel-Razek A.G., 2015. Improving Oils Stability during Deep-Fat Frying using Natural Antioxidants Extracted from Olive Leaves using Different Methods. *Middle East J. Appl. Sci*, 05: 26-38.
- Zgorka V., Glowniak K., 2001. Variation of free phenolic acid in medicinal plants belonging to the Lamiaceae family, *J. of Pharmal and Biomed Analy*, 26. :79 – 87.
- Zhiri A., Baudoux D., 2006. huiles essentielles chymotypées et leurs synergies, ISBN : 6-8.

Zoubeidi C., 2004. Etude des antioxydants dans le *Rosmarinus officinalis* .*Labiataea* ; thèse de magistère ; université de Ouargla.

Zribi A., Gargouri B., Jabeur H., Rebaï A., Abdelhedi R., Bouaziz M., 2013. Enrichment of pan-frying refined oils with olive leaf phenolic-rich extract to extend the usage life. *Europ J of Lipid Sci and Techn*, 115(12) : 1443–1453.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'estimation de l'effet de l'enrichissement des huiles raffinées avec différentes plantes. Cette revue bibliographique montre que l'enrichissement des huiles par différentes plantes telles : l'origan, le thym, le romarin ou les feuilles d'olivier améliorent les paramètres de qualité des huiles, une réduction de l'indice d'acidité, de l'indice de peroxyde, de l'absorbance dans l'UV et de la viscosité a été constaté dans plusieurs études en réponse à la diminution de la formation des produits primaires et secondaires d'oxydation.

Cet enrichissement contribue efficacement à l'inhibition de la formation des substances polymères et à la décomposition des TAG polyinsaturés ainsi qu'une meilleure préservation des tocophérols, des caroténoïdes, des chlorophylles apportés par l'enrichissement. Plusieurs études ont montré que l'enrichissement des huiles permet un apport en différents composés phénoliques tels l'hydroxytyrosol, l'oleuropéine qui contribuent à l'augmentation du pouvoir antioxydants des huiles raffinées enrichies, il permet également une diffusion des composés volatils des plantes aux huiles lors d'une aromatisation des huiles. L'enrichissement des huiles par ces plantes apporte une protection pour les huiles contre les processus oxydatifs, appréciée surtout après plusieurs cycles de friture.

Mots clés: enrichissement, extraits de plante, huiles raffinées, activité antioxydante, composés phénoliques, antioxydants naturels

Abstract

The objective of this study is to estimate the effect of enrichment of refined oils with different plants. This literature review shows that the enrichment of oils with different plants such as oregano, thyme, rosemary or olive leaves improves the quality parameters of the oils, a reduction in acidity index, peroxide value, UV absorbance and viscosity has been observed in several studies in response to the decrease in the formation of primary and secondary oxidation products.

This enrichment effectively contributes to the inhibition of the formation of polymeric substances and the decomposition of polyunsaturated TAGs as well as a better preservation of the tocopherols, carotenoids and chlorophylls provided by the enrichment. Several studies have shown that the enrichment of oils allows a contribution of different phenolic compounds such as hydroxytyrosol, oleuropein which contribute to increasing the antioxidant power of enriched refined oils, it also allows a diffusion of volatile compounds from plants to oils during the aromatization of oils. The enrichment of oils by these plants provides protection for the oils against oxidative processes, especially appreciated after several frying cycles.

Keywords: enrichment, plant extract, refined oils, antioxidant activity, phenolic compounds, natural antioxidants.