

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



Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences Alimentaires  
Spécialité Sciences des Corps Gras

Réf :.....

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

## **MASTER 2**

### *Thème*

**Stabilité oxydative de l'huile  
d'olive**

Présenté par :

**MELLA Souhila & OURABAH Zahra**

Le jury composé de :

Mr: BACHIR BEY Mostapha

MCA

Président

Mr: TAMENDJARI Abderezak Professeur

Encadreur

Mme: DEFLAOUI Lila

MAA

Examineur

**Année universitaire : 2019 / 2020**

# Remerciements

*Nous remercions tout d'abord Dieu, le tout puissant de nous avoir accordé santé, courage et foi.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Mr TAMENDJARI, mon promoteur qui a veillé et dirigé ce labeur par son aide scientifique, ses précieux conseils.*

*Je remercie vivement, Mr BACHIR BEY de l'avoir fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Mme DEFLAOUI d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Enfin, mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à la personne la plus chère à mon cœur ma  
grand-mère*

*A mes chers parents*

*A mes sœurs et frères : Lynda, Kassa, Salim, Fareset Lydia*

*A mes chères tantes et oncles*

*A la mémoire d'ELYANE*

*A mes petits-enfants : Juba, Cynthia, beza, Mohammed et  
Meriem*

*A mes amis : Sofiane, Samia, Kenza, Melissa...*

*A tous ceux qui m'ont aidé pour la réalisation de ce travail.*

**SOUHILA**

# Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toutes mes études et qui ont sacrifié pour atteindre ce niveau je le remercie pour patience et confiance*

*A mon cher mari, mon petit ange qui est au paradis*

**ZAHRA**

# Sommaire

## Liste des abréviations

## Liste des tableaux

## Liste des figures

Introduction.....	01
-------------------	----

## Synthèse bibliographique

### Chapitre I : L'olive et huile d'olive

I-1 Introduction.....	01
I-2 Définition de l'olive.....	03
I-3 La composition de l'olive.....	03
I-4 Définition de l'huile d'olive.....	04
I-5 Classification de l'huile d'olive.....	04
I-6 La composition chimique de l'huile d'olive.....	05
I-6-1 Fraction saponifiable de l'huile d'olive.....	05
I-6-2 Fraction insaponifiable de l'huile d'olive.....	06

### Chapitre II : Mécanismes d'oxydation

II-1 L'altération des lipides.....	09
II-1-1 Hydrolyse.....	09
II-1-2 Oxydation .....	09
II-2 L'auto-oxydation de l'huile d'olive.....	10
II-2-1 Mécanismes réactionnels de l'auto-oxydation.....	10
II-3 La photo-oxydation des huiles.....	13
II-4 L'oxydation enzymatique de l'huile.....	14
II-5 Impact de l'oxydation des lipides .....	15

### Chapitre III : Facteurs de la stabilité oxydative

III-1 La stabilité oxydative de l'huile d'olive.....	17
III-2 Méthodes d'évaluation de l'état d'oxydation des huiles.....	17
III-3 Méthodes de détermination de la stabilité oxydative de l'huile d'olive .....	17
III-3-1 Test de Rancimat (OSI).....	17
III-3-2 Mesure de l'oxygène absorbé.....	18
III-3-3 Méthode de l'étuve ou de Schaal.....	19
III-4 Les variables influençant la stabilité à l'oxydation des huiles d'olive.....	19
III-4-1 L'effet des variables externes .....	19
III-4-1-1 Influence de température et la concentration en l'oxygène.....	19
III-4-1-2 Effet de la lumière.....	19
III-4-2 Facteurs de composition de l'huile d'olive et action des antioxydants.....	20
III-4-3 Variables influençant la composition de l'huile d'olive.....	25
III-4-3-1 Variables agissant avant l'extraction d'huile.....	26
III-4-3-2 Variables agissant durant l'extraction de l'huile.....	27
III-4-3-3 Variables agissant après extraction de l'huile.....	29

## **Chapitre IV :Effet du stockage sur les composés mineurs et la qualité de l'huile d'olive**

IV-1Indices de qualité.....	32
IV-2 Les composés phénoliques.....	32
IV-3 Tocophérols.....	35
IV-4 Pigments.....	36
IV-5 Composés volatiles.....	37
IV-6 Propriétés organoleptiques et sensorielles.....	39
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>40</b>

### **Références bibliographiques**

### **Résumé**

## Liste des abréviations

**ADN** : Acide disoxyribo- nucléique

**AG**: acide gras

**COI**: conseil oléicole international

**HT** : hydroxytyrosol

**HOEV**: Huile olive extra-vierge

**HOV** : Huile d'olive vierge

**HOVC** : Huile d'olive vierge courante

**HOVL** : Huile d'olive vierge lampante

**ISO** : OrganisationInternationalede Normalisation

**LOX**: lipoxygénase

**T** : tyrosol

**TIR** :Temps d'Induction de test de Rancimat exprimés en heure

## Liste des tableaux

N°	Titre	page
<b>I.1</b>	Critères de qualité des différentes catégories d'huile d'olive	04
<b>I.2</b>	Composition en acide gras d'une huile d'olive	06
<b>II.1</b>	Les principales altérations que peuvent subir les corps gras	09
<b>III.1</b>	Points clés des principaux facteurs externes et constituants de l'huile d'olive qui influencent l'oxydation des lipides	30
<b>III.2</b>	Variables influençant la composition et la stabilité de l'huile d'olive	31
<b>IV.1</b>	Caractéristiques sensorielles et seuils de perception (mg kg <sup>-1</sup> ) de quelques composés marqueurs de l'oxydation de l'huile d'olive vierge	38



## Liste des figures

N°	Titre	page
<b>I.1</b>	Représentation schématique de l'olive ; (a) coupe longitudinale, (b) coupe transversale	03
<b>I.2</b>	Structure d'un glycérol et d'un triglycéride	05
<b>I.3</b>	Structure générale d'un squalène.	06
<b>I.4</b>	Structure générale d'une vitamine E.	07
<b>II.1</b>	Schéma général de l'auto-oxydation des lipides	10
<b>II.2</b>	Représentation simplifiée de la cinétique de formation et de décomposition des hydroperoxydes et de la cinétique de formation des produits secondaires d'oxydation.	12
<b>II.3</b>	Décomposition des hydroperoxydes et formation des produits secondaires d'oxydation	12
<b>II.4</b>	Réaction de l'oxygène singulet avec un acide gras insaturé	14
<b>II.5</b>	La voie de la « Lipoxygénase » impliquée dans la formation des composés volatiles	15
<b>III.1</b>	Système de mesure de stabilité oxydative (test de Rancimat)	18
<b>III.2</b>	Stabilisation de radicaux par l'hydroxytyrosol	24
<b>III.3</b>	(a) piégeage de ROS ( $R^\bullet$ ) par les flavonoïdes (Fl-OH) et (b) sites de liaison pour les métaux traces où $Men^+$ indique des ions métalliques	24
<b>III.4</b>	Mécanisme d'action des tocophérols (donneur d'hydrogène)	25

# **Introduction générale**

L'huile d'olive est le produit méditerranéen par excellence. On la retrouve à travers l'histoire, depuis la civilisation grecque jusqu'à nos jours. Elle est la principale source de matières grasses du régime crétois ou du régime méditerranéen qui sont bien connus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine (**Veillet, 2010**).

Les huiles d'olive vierges sont des huiles obtenues à partir du fruit de l'olivier (*Olea europaea* L.) uniquement par des moyens mécaniques ou d'autres moyens physiques dans des conditions, notamment thermiques, qui n'entraînent aucune altération de l'huile, et qui n'ont subi aucun traitement autres que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration (**COI, 1996**). L'utilisation de ces techniques physiques permet la préservation de nombreux composés qui font de l'huile d'olive un produit unique parmi les huiles végétales. Son caractère unique est dû à l'abondance d'acides gras, monoinsaturé et polyinsaturés, mais aussi à la présence de nombreuses molécules bioactives, comme les hydrophiles phénols, phytostérols, tocophérols et carotènes qui offrent plusieurs propriétés fonctionnelles ainsi qu'une longue durée de stockage en raison de leur grande stabilité à l'oxydation (**Sanchez et al., 2002 ; Rotondi et al., 2004**).

La production d'huile d'olive vierge (VOO) est limitée à plusieurs mois par an ; cela conduit à la nécessité de stocker l'huile pour assurer un approvisionnement continu aux consommateurs. Ce stockage est réalisé à différents niveaux de la chaîne alimentaire, par exemple dans des cuves lors des échanges, ou en bouteilles chez les détaillants. Pendant le stockage, VOO est exposé à des variables externes qui provoquent des modifications de sa composition entraînant une perte de sa qualité nutritionnelle et des modifications de ses caractéristiques sensorielles (**Morales et al, 2013**). Il est bien connu que VOO est plus résistant à l'oxydation que les autres huiles comestibles en raison de sa composition. Malgré cela, de nombreuses études (**Morales et al , 1997; Méndez et Falqué, 2007; Sikorska et al , 2008**) ont démontré que les conditions de stockage ont une forte influence sur les dégradations des huiles. Les changements oxydatifs peuvent entraîner le développement de mauvais arômes, la perte de nutriments et de bioactifs, et même la formation de composés potentiellement toxiques, rendant ainsi le produit impropre à la consommation (**Shahidi et Zhong, 2010**). L'oxydation, un processus inévitable qui peut démarrer après la récolte des olives notamment lors de l'extraction de l'huile d'olive vierge conduit à une détérioration progressive du produit qui devient plus accentuée lors du stockage de l'huile (**Bendini et al., 2010**).

L'autoxydation, la photooxydation et l'oxydation enzymatique, impliquent des radicaux libres et / ou d'autres espèces (**Shahidi et Zhong, 2010**). L'autoxydation est le processus le plus courant parmi tous et se définit comme la réaction spontanée des lipides avec l'oxygène atmosphérique par une réaction en chaîne des radicaux libres. La photooxydation implique l'excitation d'un photosensibilisateur et le transfert d'énergie aux molécules lipidiques ou à l'oxygène. L'oxydation peut également être catalysée par certaines enzymes telles que les lipoxygénases. Les acides gras insaturés sont les principaux réactifs affectés par de telles réactions (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

Cette synthèse bibliographique met l'accent sur les mécanismes et les facteurs d'oxydation des lipides (l'huile d'olive), l'action des antioxydants, la stabilité oxydative et enfin les modifications qui surviennent dans les huiles d'olive au cours de leur stockage.

# **Chapitre I**

## **L'olive et huile d'olive**

## I-1 Introduction

L'olive est le fruit de l'olivier *Euleo* européens, arbre fruitier caractéristique des régions méditerranéennes. La couleur de l'olive dépend du moment de sa cueillette, d'abord verte avant maturation, puis violet ou tournante à maturation et enfin vire au noire après maturation.

## I-2 Définition de l'olive

L'olive est une drupe plus au moins sphérique et de taille variable en fonction de la variété. Elle comprend l'épicarpe qui généralement se colore pendant la maturité physiologique et le mésocarpe qui contient la plus grande partie d'huile (figure I.1). L'endocarpe ou noyau dur, long, pointu à son extrémité et renferme une graine où se trouve l'embryon et les réserves alimentaires (Amouretti et Comet, 2000).

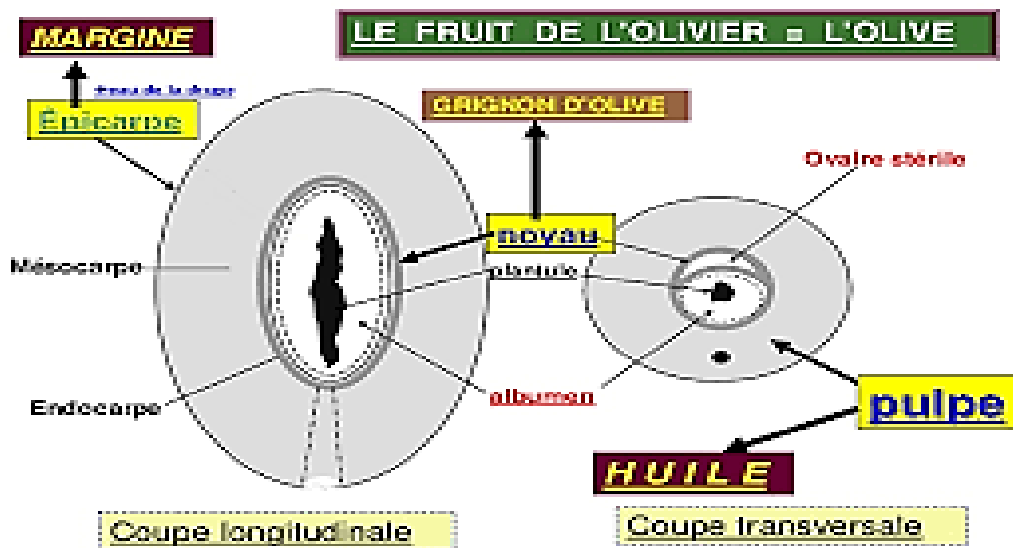


Figure I.1 : Représentation schématique de l'olive reporté par (Amouretti et Comet, 2000).

## I-3 Composition d'olive :

L'olive est constituée de l'épicarpe (2-2,5 % du poids de l'olive), de mésocarpe ou pulpe (71,5-80,5 %) ; de l'endocarpe (17,3 à 23,0 %) et d'amande (2,0-5,5). L'olive est de forme ovale constituée d'un péricarpe et d'un endocarpe. Elle pèse de 2 à 12 g, bien que certaines variétés puissent peser jusqu'à 20 g (Nerfzaoui ,1983). La composition chimique moyenne de l'olive est la suivante : eau, 50 % ; huiles 22 % ; polyphénols 1,5 % ; protéines 1,5 % ; sucres 18 % ; cellulose 5,5 % ; minéraux (cendres) et les glycosides de phénols (Benlemlih et Ghanama, 2016).

**I-4 Définition de l'huile d'olive**

L'huile d'olive est une huile provenant uniquement du fruit de l'olivier (*Olea europaea*), à l'exclusion des huiles obtenues par solvants ou par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature (CODEX ALIMENTAIRE, 1981).

**I-5 Classification de l'huile d'olive**

L'huile d'olive vierge qui doit être obtenue par simple pression des fruits mûrs ou par centrifugation comprend diverses appellations (Tableau I.1) : l'huile d'olive vierge propre à la consommation en l'état (l'huile d'olive vierge extra, l'huile d'olive vierge, l'huile d'olive vierge courante), et l'huile d'olive non propre à la consommation en l'état (lampante) (COI, 2016). **Tableau I.1:** Critères de qualité des différentes catégories d'huile d'olive (COI, 2016).

Critères	Huiles d'olive consommable en l'état			Huiles d'olive avec traitement		
	HOEV	HOV	HOVC	HOVL	Huile d'olive raffinée	Coupage huile d'olive raffinée-HOV
<b>Caractéristiques organoleptiques:</b>						
- Fruité	Me > 0	Me > 0	Me = 0	-	-	-
- Défaut	Me = 0	0 < Me < 2,5	2,5 < Me < 6,0	Me > 6,0	-	-
<b>Acidité libre (% d'acide oléique)</b>	≤ 0,8	≤ 2,0	> 3,3	≤ 3,3	≤ 0,3	≤ 1
<b>Indice peroxyde (meq O<sub>2</sub>/kg)</b>	≤ 20	≤ 20	≤ 20	Non limitée	≤ 5	≤ 15
<b>Extinction (UV)</b>						
- K <sub>232</sub>	≤ 2,5	≤ 2,6	-	-	-	-
- K <sub>270</sub>	≤ 0,22	≤ 0,25	≤ 0,3	-	≤ 1,25	≤ 1,16
<b>Teneur en eau et matières volatiles</b>	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,1	≤ 0,1

**HOEV:** Huile olive extra-vierge ; **HOV** : Huile d'olive vierge ; **HOVC** : Huile d'olive vierge courante ; **HOVL** : Huile d'olive vierge lampante

## I-6 Composition chimique de l'huile d'olive

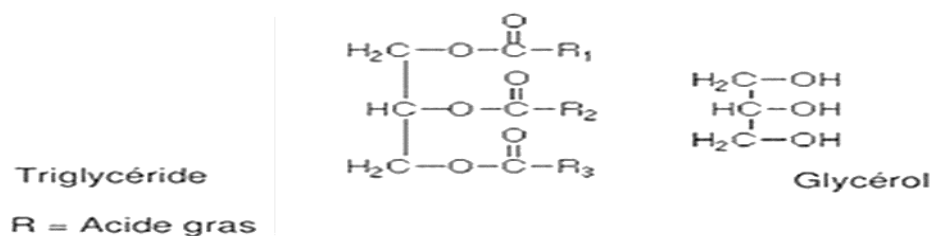
La composition biochimique de l'huile d'olive contient des éléments majeurs et mineurs. La fraction majeure dite saponifiable est représentée par les triglycérides et les acides gras libres. La fraction mineure (insaponifiable) offre à l'huile ses propriétés sensorielles et biologiques (Pinelli *et al.*, 2003 ; Murkovic *et al.*, 2004).

### I-6-1 Fraction saponifiable de l'huile d'olive

La fraction saponifiable est constituée d'acides gras et de leurs dérivés (acylglycérols, phosphatides). Elle représente environ 99% de l'huile et lui confère la plupart de ses caractéristiques physiques, chimiques et métaboliques.

- **Les glycérides**

Les triglycérides sont les véritables constituants des huiles d'olive vierge (figure I.2). Ils proviennent de l'estérification des trois fonctions alcools du glycérol par des acides gras.



**Figure I.2** Structure d'un glycérol et d'un triglycéride rapporté par (Keirsse, 2003)

L'huile d'olive est constituée de 98% à 99% de triglycérides, de 2 à 3% de diglycérides et de 0,1 à 0,25% de monoglycérides (Velasco et Dobarganes, 2002).

Les principaux triglycérides de l'huile d'olive sont : la trioléine, la dioléopalmitine, la dioléolinoléine, la palmitooléolinoléine et la dioléostéarine (Ryan *et al.*, 1998 ; Boskou *et al.*, 2006).

- **Les acides gras**

Dans le cas de l'huile d'olive les triglycérides représentent entre 98% et 99% de la masse totale. La composition en acide gras est très variable et dépend de la variété d'olives, la région de production et de l'année de la récolte (influence des conditions environnementales). Des normes telles que celle du Codex Alimentaires régulent cependant cette variabilité en plaçant des limites hautes et basses sur les proportions de chacun des acides gras (tableau I.2).



Tableau I.2 : Composition en acide gras d'une huile d'olive (COI, 2015).

Acides gras	Normes COI (2015)
Aide myristique (C14:0)	< 0,03
Acide palmitique (C16:0)	7,50 - 20,00
Acide palmitoléique (C16:1)	0,30 - 3,50
Acide heptadécanoïque (C17:0)	< 0,30
Acide heptadécénoïque (C17:1)	< 0,30
Acide stéarique (C18:0)	0,50 - 5,00
Acide oléique (C18:1)	55,00 - 83,00
Acide linoléique (C18:2)	2,50 - 21,00
Acide linoléique (C18:3)	< 1,00
Acide arachidique (C20:0)	< 0,60
Acide eicosénoïque (C20:1)	< 0,40
Acide behénique (C22:0)	< 0,20
Acide lignocérique (C24:0)	< 0,20

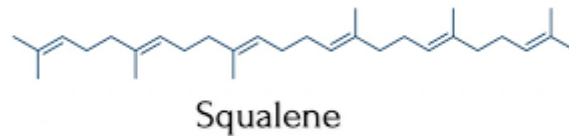
### I-6-2 Fraction insaponifiable de l'huile d'olive

Les substances insaponifiables indiquent l'ensemble des constituants (naturels) qui ne réagissent pas avec un hydroxyde alcalin pour donner des savons et qui, après saponification restent solubles dans des solvants classiques des corps gras (hydrocarbures saturés, éthers diéthylique ou diisopropylique, solvants chlorés, etc.). Ces substances représentent de 2 à 4% de l'huile et constituent un mélange complexe de composés appartenant à des familles chimiques diverses :

#### •Les hydrocarbures :

Le principal hydrocarbure de l'huile d'olive est le squalène (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>) (figure I.3). Celui-ci apparaît dans la voie de la biosynthèse du cholestérol. L'huile d'olive vierge extra contient du squalène à raison d'environ 400 - 450 mg/100g, tandis que l'huile d'olive raffinée en contient 25 % de moins .

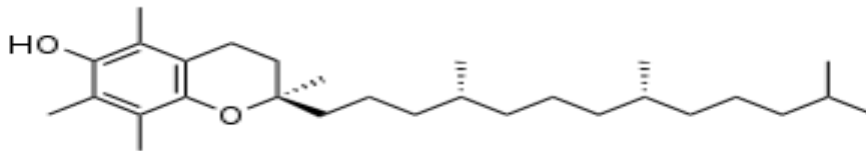
Le squalène présente un effet protecteur à des faibles températures et à l'obscurité (**Velasco et Dobarganes,2002**).



**Figure I.3:** Structure générale d'un squalène(Lanzon *et al.*, 1994)

#### •Les tocophérols (vitamine E) :

Les tocophérols sont reconnus pour leur double action bénéfique(figure I.4). En effet ils ont tout d'abord l'atout d'être une vitamine liposoluble (vitamine E) et ils ont également une forte activité anti oxygène. La teneur totale en tocophérols dans les huiles d'olive est très variable. L'alpha-tocophérol représente à lui seul 90% de la totalité des tocophérols, Cette forme possède la plus forte activité vitaminique et est la plus active. Elle s'oppose au rancissement et à la polymérisation de l'huile, et protège contre les mécanismes athérogènes. Mais on trouve également un peu de beta et gamma tocophérols, alors que le delta tocophérol n'est présent qu'à l'état de traces ( **Cuvelier et al.**, 2003)



**Figure I.4:** Structure générale d'une vitamine E(**Cuvelier et al.**, 2003)

#### •Les composés aromatiques :

Plus de cent composés contribuent à l'arôme délicat et unique de l'huile d'olive. Ces composés proviennent des fruits et ils sont ajoutés à l'huile durant le broyage et le malaxage des olives (**Angerosa et al.**, 2001). Ils sont constitués d'un mélange de composés volatils tels que les hydrocarbures, les aldéhydes, les alcools, les cétones, les furanes et les esters, qui sont des molécules de faible poids moléculaire (**Luna et al.**, 2006).

#### •Les stérols :

Les stérols végétaux appelés phytostérols occupent la plus grande partie de la matière insaponifiable des huiles constituants non glycéridique, ils représentent en poids environ 50% de l'insaponifiable. Le patrimoine en phytostérols de l'huile d'olive est singulier. En effet, c'est la seule huile qui contient un taux particulièrement élevé de  $\beta$ -sitostérol, substance qui s'oppose à l'absorption intestinale du cholestérol. La composition stérolique est spécifique

pour chaque espèce végétale. Plusieurs études ont identifié trois principaux stérols dans les huiles d'olive : le  $\beta$ - sitostérol, le campestérol et le stigmastérol (**selamia, 2018.**)

### •Les composés phénoliques (antioxydants) :

L'huile d'olive renferme plus de 30 composés phénoliques (**Tuck et Hayball, 2002**). Ce sont des substances naturelles qui confèrent à l'huile d'olive des propriétés organoleptiques et contribuent à la bonne stabilité de l'huile à l'auto-oxydation (**Perrin, 1992**). Les composés phénoliques de l'huile d'olive appartiennent à diverses familles ; acides et alcools phénoliques, sécoïridoïdes, lignanes, flavonoïdes, etc. (**Ninfali et al., 2001**). Une forte teneur en composés phénoliques semble constituer un attrait nutritionnel et donc pourrait favoriser une variété d'olive plutôt qu'une autre. Les teneurs usuelles pour une huile d'olive oscillent généralement entre 75 à 700 mg/kg (**Morello et al, 2005 ; Issaoui et al., 2009**).

Les principaux composés phénoliques sont l'hydroxytyrosol (HT), le tyrosol (T), les substances chimiquement dérivées de l'HT et de l'oleuropéine (ester de l'acide élenoléique et de l'HT) responsable de l'amertume du fruit, la diméthyloléuropéine, le ligstroside et le verbascoside (**Boskou et al., 2006**). Les deux principaux flavonoïdes présents dans l'huile d'olive vierge sont la lutéoline et l'apigénine (**Cortesi et Rovellini, 2004**).

### •Pigments (Les chlorophylles et carotène):

La couleur de l'huile d'olive est un paramètre de qualité qui dépend de sa composition en pigments (**Roca et Minguez-Mosquera, 2001**). Ils sont responsables de la couleur verdâtre à jaune de l'huile d'olive (**Boskou et al., 2006**). La composition et la teneur totale en pigments naturellement présents dans l'huile sont d'importants paramètres de qualité, parce qu'ils sont corrélés avec la couleur, qui est un attribut de base pour évaluer la qualité de l'huile d'olive. (**Boskou et al., 2006**). Les pigments ont également un caractère antioxydant dans l'obscurité et pro-oxydant dans la lumière et semblent jouer un rôle important dans la stabilité oxydative de l'huile au cours de son stockage (**Oueslati et al., 2009**). Ils sont représentés par les chlorophylles et leurs produits de dégradation ; les phéophytines et par les caroténoïdes .

- **Les autres composés**

L'huile d'olive contient d'autres composés tels que les phospholipides avec des teneurs allant de 60 à 165 ppm ; représentés par la phosphatdylcholine et la phosphatdyléthanolamine, les cires qui se trouvent à une teneur inférieure à 250 ppm (**Viola, 1997**).

# **Chapitre II**

## **Mécanismes d'oxydation**

## II-1 L'altération des lipides

L'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies d'altération des lipides au cours de la production, du stockage et de la transformation des huiles (Tableau II.1). L'altération des huiles entraînent es modifications chimiques et organoleptiques.

**Tableau II.1:** Les principales altérations que peuvent subir les corps gras (*Gerde et Jose Arlando , 2006 .*)

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

### II-1-1 Hydrolyse

L'hydrolyse des lipides est principalement le fait d'enzymes lipolytiques. L'hydrolyse permet la production d'acides gras libres. Les acides gras libres formés peuvent ensuite servir de substrats pour les réactions d'oxydation .

L'hydrolyse des triglycérides se produit dans l'olive lorsque le fruit est abîmé ou infecté, huiles contenant des margines lors du stockage.( *Blecker et al., 2008*).

### II-1-2 Oxydation

Les lipides subissent au cours de leur conservation ou de leurs utilisations, des altérations de type autoxydatif.Les oxydations représentent les principales altérations des matières grasses insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. Selon les mécanismes réactionnels mis en œuvre, les oxydations sont subdivisées en autooxydation, photooxydation et oxydation enzymatique (*Rahmani, 2007*). L'oxydation des lipides a été reconnue comme un problème

majeur affectant les huiles comestibles, ceci en influençant négativement leurs propriétés chimiques, nutritionnelles et sensorielles (Velasco et Dobarganes, 2002).

## II-2 L'auto-oxydation d'huile d'olive

Initialement, l'oxydation des lipides se fait de manière lente, ensuite, elle augmente soudainement, et la durée de la première étape est appelée « période d'induction » ou « temps d'induction » (Velasco et Dobarganes, 2002).

L'auto-oxydation dépend de plusieurs facteurs qui sont, entre autres, le degré d'insaturation de l'huile, les acides gras libres, la présence de traces métalliques et d'eau, l'emballage utilisé, la température ambiante, l'oxygène de l'atmosphère et l'exposition à la lumière du jour pour les emballages transparents.

### II-2-1 Mécanismes réactionnels de l'auto-oxydation

L'autooxydation (rancissement oxydatif) est le processus le plus courant parmi tous et se définit comme la réaction spontanée des lipides avec l'oxygène atmosphérique par une réaction en chaîne des radicaux libres (Shahidi et Zhong, 2010). L'auto-oxydation lipidique passe par trois étapes distinctes d'initiation, de propagation et de terminaison (figure II-1), conduisant à une série de changements chimiques complexes.

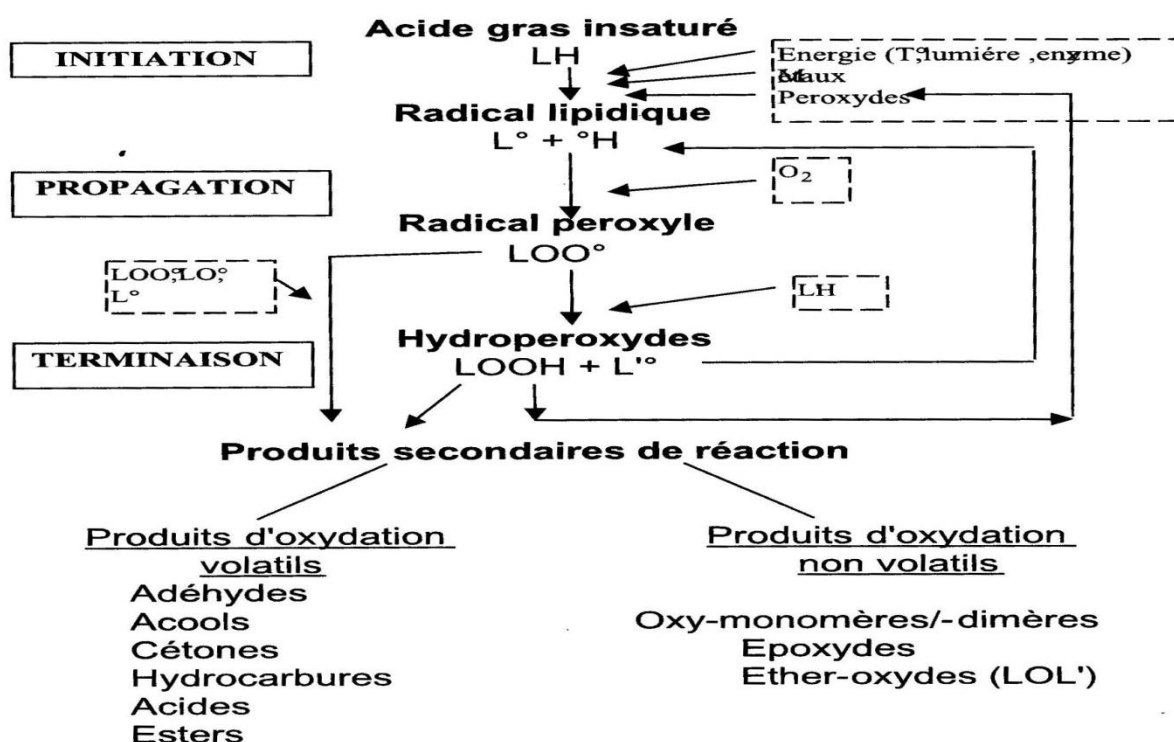
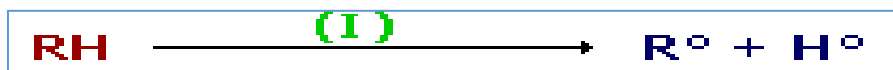


Figure II.1 : Schéma général de l'auto-oxydation des lipides (Alais et al., 2003)

- **Initiation**

En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène d'une chaîne d'acide gras généralement insaturé pour former un radical libre centré sur le carbone ( $R^\bullet$ ) (radical alkyle). (Selamia, 2018)



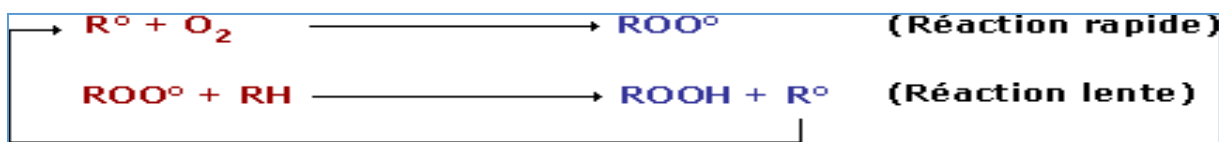
L'oxydation des huiles est d'abord très lente du fait de la faible vitesse d'initiation. En effet le départ de l'atome hydrogène est peu probable en raison de l'énergie d'activation élevée de la réaction. Il est cependant facilité par :

- Le chauffage (thermolyse)
- La lumière (photolyse)
- Les radiations ionisantes
- La présence d'ions métalliques polyvalents libres ou liés à des molécules organiques

- **Propagation**

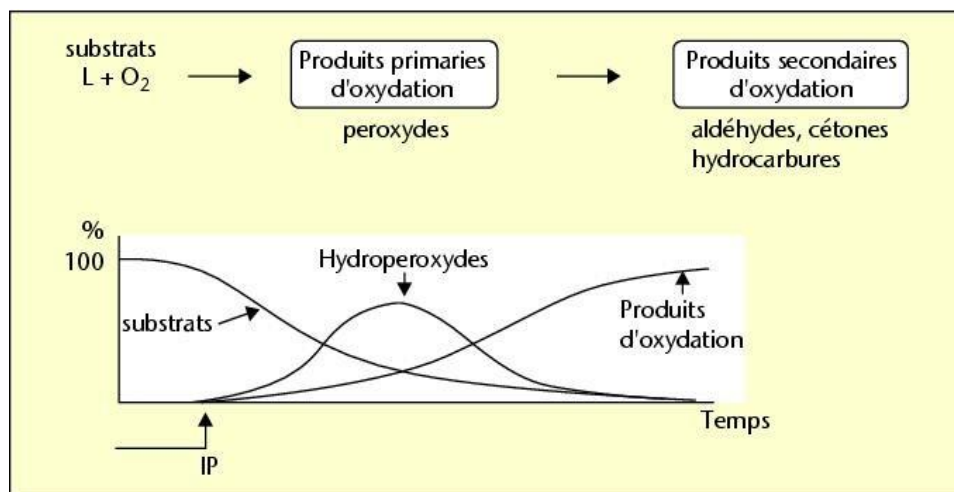
Les radicaux d'acides gras ainsi formés réagissent avec l'oxygène triplet dissout dans la phase lipidique ou atmosphérique après diffusion. La réaction d'un radical libre avec une molécule d'oxygène est très rapide lorsque la teneur en oxygène n'est pas limitant.

L'interaction conduit à la formation d'un radical peroxy ( $ROO^\bullet$ ). Le dernier stabilise sa structure par l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une autre chaîne d'acide gras (RH). Le radical libre d'acide gras ( $R^\bullet$ ) ainsi formé peut continuer la réaction suivant le même principe, c'est la phase de propagation.



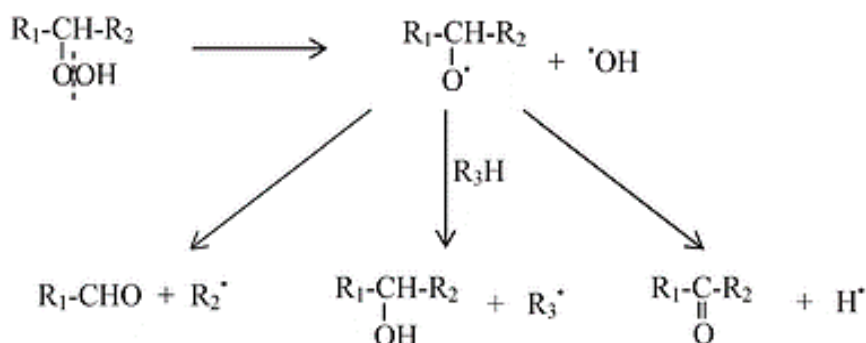
Comme le montre la figure II.2, la phase de propagation peut elle-même être décomposée en deux étapes séquentielles :





**Figure II.2 :** Représentation simplifiée de la cinétique de formation et de décomposition des hydroperoxydes et de la cinétique de formation des produits secondaires d'oxydation (Jude, 2004)

- La première étape correspond à l'apparition des peroxydes, composés primaires d'oxydation. À ce stade, dit de peroxydation, la flaveur de rance peut ne pas être perceptible, la qualité marchande du produit n'est pas encore altérée ;
- La deuxième étape se traduit par l'évolution des hydroperoxydes en composés secondaires d'oxydation, par deux voies principales :
- une voie de scission (figure II.3), conduisant par coupure à la libération de composés volatils (chaînes carbonées courtes et moyennes), notamment aldéhydiques, responsables des flaveurs de rance, caractérisés par un seuil de détection très faible ;



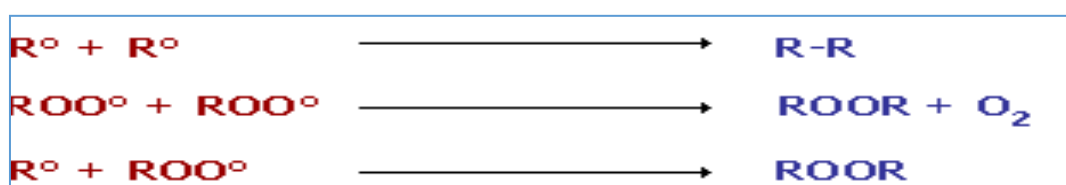
**Figure II.3 :** Décomposition des hydroperoxydes et formation des produits secondaires d'oxydation (Shahidi et Zhong, 2010).

- Une voie dite de remaniement, conduisant suite à différents types de pontage intra- ou inter-acides gras ou suite à l'apparition de fonctions oxydées (fonctions cétone, époxy, hydroxy)

sur les acides gras. A ce stade dit de rancissement, la flaveur de rance est bien entendu perceptible, et peut être accompagnée par d'autres conséquences d'ordre fonctionnel (aspect, couleur, texture) et d'ordre physiologique (altérations des acides gras essentiels et des vitamines liposolubles). (Shahidi et Zhong, 2010).

### • Terminaison

Lorsque la concentration en radicaux libres devient suffisamment importante, ces derniers peuvent de combiner pour terminer la réaction. Toutes ces réactions donnent lieu à des polymères non-radicalaires.



Il est à noter que certains antioxydants vont provoquer la terminaison de la peroxydation en piégeant les radicaux peroxydes. Ces antioxydants sont appelés « chain breaking »

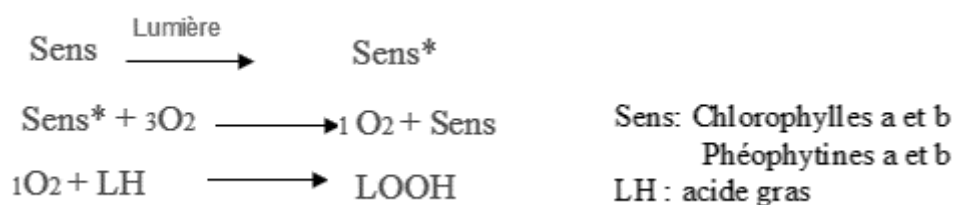
Globalement, l'auto-oxydation de la matière grasse évolue en 3 périodes distinctes :

- La période d'induction où il y a formation d'hydroperoxydes stables, le goût de la matière grasse n'est pas altéré, (Cillard et Cillard, 2006)
- La période d'oxydation active où la formation des hydroperoxydes est accélérée,
- La période d'accélération des réactions secondaires. L'absorption de l'oxygène est rapide sans qu'il y ait augmentation de l'indice de peroxyde, le goût de la matière grasse est fortement altéré.

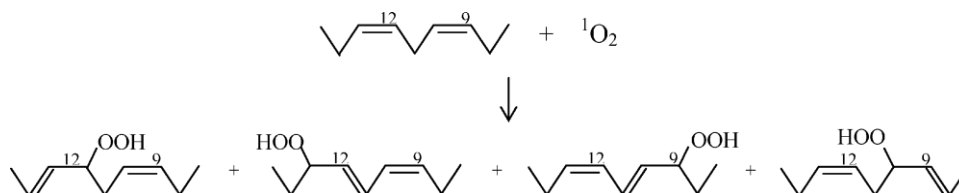
### II-3 La photo-oxydation des huiles

La photo-oxydation est un processus non radicalaire contrairement à l'auto-oxydation. Elle nécessite de la lumière et un photo-sensibilisateur (Shahidi et Zhong, 2010).

L'oxygène à l'état excité (singulet) réagit directement avec les doubles liaisons d'acides gras insaturés par des voies non radicalaires. L'oxygène singulet est une des principales espèces réactives de l'oxygène (ROS) facilement (1500 fois plus rapide que l'oxygène triplet). Les photosensibilisateurs singulets excités sont très instables et ont tendance à revenir à l'état fondamental en réagissant directement avec les substrats lipidiques (photosensibilisateurs de type I) ou en activant l'oxygène triplet en oxygène singulet (photosensibilisateurs de type II), ce qui déclenche facilement le processus d'oxydation.



L'oxygène singlet se fixe directement sur les doubles liaisons des acides gras insaturés (figure II.4)



**Figure II.4 :** Réaction de l'oxygène singlet avec un acide gras insaturé (**Shahidi et Zhong, 2010**)

Les composés phénoliques n'ont pas d'activité antioxydante vis-à-vis de la photo-oxydation. Les travaux de recherche de **Rahmani et Saad (1989)** et ceux de **Kiritsakis et Osman (1995)** ont montré que la vitesse de photo-oxydation de l'huile d'olive croît avec les concentrations de chlorophylles ou de phéophytines qui lui sont ajoutées. Les chlorophylles se trouvent ainsi directement impliquées dans les phénomènes oxydatifs.

#### II-4 Oxydation enzymatique de l'huile

L'oxydation enzymatique par la lipoxygénase est l'une des voies qui permet le développement des arômes. Lors du malaxage de la pâte d'olive, ces enzymes se retrouvent en contact avec acides gras et elles les oxydent. Les composés C6 et C5 sont produits par voie enzymatique à partir d'acides gras polyinsaturés (linoléique et linoléinique) par la voie dite de la lipoxygénase (LOX) (figure II.5). Quantitativement, les aldéhydes linéaires insaturés et saturés en C6 sont la fraction la plus importante des composés volatils dans les huiles d'olive vierges de haute qualité (**Angerosa et al., 2004**). Les profils qualitatifs de ces composés volatils dépendent du niveau et de l'activité de chaque enzyme impliquée dans cette voie LOX (**Aparicio et Morales, 1998; Angerosa et al., 2001**).



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

- Impact économique : perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit. C'est le cas, par exemple, des huiles d'olive vierges dont le prix est fonction de la qualité : « extra », « fine », « courante » et « lampante ». L'huile d'olive vierge « extra » est de meilleure qualité et se vend plus chère que les autres catégories. L'huile d'olive vierge « lampante », ne pouvant être consommée en l'état, est vendue à bas prix pour un usage industriel ou aux unités de raffinage. **Rahmani (2007)**

# **Chapitre III**

## **Facteurs de la stabilité oxydative.**

**III-1 La stabilité oxydative de l'huile d'olive**

En raison de l'évolution de la dégradation oxydative, le niveau d'oxydation aux premiers stades du processus donne de mauvaises informations sur le comportement ultérieur de l'huile et pour cette raison l'évaluation de la stabilité de l'huile vis-à-vis de l'oxydation est considérée comme encore plus importante que l'évaluation du degré d'oxydation de l'huile (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

La stabilité oxydative est un paramètre important pour évaluer la qualité des corps gras car elle donne une bonne évaluation de leur susceptibilité à l'oxydation de l'huile (test d'oxydabilité) est estimée par la méthode de Rancimat décrite dans la norme (**ISO 6886, 1996**).

**III-2 Méthodes d'évaluation de l'état d'oxydation des huiles**

L'état d'oxydation dans lequel se trouve une huile peut être mesuré de diverses manières, selon que l'on dose l'apparition des produits primaires d'oxydation (diènes conjugués, hydro peroxydes) ou des produits secondaires (polymères, composés volatils...) la consommation d'oxygène ou d'acide gras insaturés, ou encore la co-oxydation d'autres substrats, tel que des pigments et des protéines.

L'évaluation de l'état d'oxydation par plusieurs méthodes, permettant de suivre en parallèle la formation des produits primaires et secondaires (**Cuvelier et Mailard, 2012**).

La mesure de l'état d'oxydation dans lequel se trouve une huile à temps donné ne permet en général pas de prédire son évolution (**Cuvelier et mailard, 2012**).

En revanche, il est possible de mesurer son oxydabilité ou sa résistance à l'oxydation en mettant en œuvre des tests accélérés. On peut citer le test de Schaal ou test à l'étuve, et des tests plus récents, automatisés tel que Rancimat ou OSI, Oxidograph et Oxipress.

**III-3 Méthodes de détermination de la stabilité oxydative de l'huile d'olive****III-3-1 Test de Rancimat (OSI)**

Le Rancimat est une méthode pour mesurer la stabilité de l'oxydation (Figure III.1). Test TIR basé sur l'accélération du processus de vieillissement de l'échantillon en augmentant la température en faisant passer un courant continu d'air à travers. Il mesure le temps nécessaire à l'oxydation du produit et définit le temps d'induction ou de stabilité à l'oxydation (OSI). Le logiciel StabNet permet une gestion et une évaluation des données simple, rendent le Rancimat sûr et convivial. Le test au Rancimat a été reconnu comme une méthode officielle à l'échelle internationale (**ISO 6886, 2009**).

Le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique, sous un bullage intensif d'air. Ainsi, un flux d'air fixé à 10 litres par heure traverse les dix échantillons d'huile de 3 grammes chauffé à 98°C. Les acides organiques, produits de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée (d'une quantité de 60 millilitres) dans laquelle est immergée une électrode de la mesure de la conductivité électrique. L'électrode est connectée à un dispositif de mesure et d'enregistrement. La fin de période d'induction est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement. Les résultats sont exprimés sous forme de courbes par le temps d'induction à l'oxydation en heure et correspond au temps pendant lequel l'huile résiste à un stress oxydatif.

Les différentes caractéristiques de Rancimat on peut citer :

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



**Figure III.1:** Système de mesure de stabilité oxydative (test de Rancimat)

### III-3-2 Mesure de l'oxygène absorbé

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



### III-3-4 Méthode à l'étuve ou test Schaal

Ce test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve portée à 60°C. La mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements faits toutes les 48, ou 24h (Wolf, 1968). Cette méthode présente l'avantage de se rapprocher des conditions réelles de stockage (cas des flacons transparents d'huiles conservés à la lumière du jour et à température ambiante).

### III-4 Les variables influençant la stabilité à l'oxydation de l'huile d'olive

#### III-4-1 L'effet des Variables externes

Les variables externes les plus importantes influençant la stabilité de l'huile d'olive vis-à-vis de l'oxydation sont la concentration en oxygène, la température et la lumière (Velasco et Dobarganes, 2002). Tous ces éléments doivent être soigneusement surveillés pour éviter les altérations de l'huile et prolonger sa durée de conservation (Bendini *et al.*, 2010).

##### III-4-1-1 Influence de la température et de la concentration en oxygène

Il n'est pas facile de différencier les effets individuels de la température et de l'oxygène sur le processus d'oxydation car de fortes interactions existent entre eux. Le niveau d'oxygène dans l'huile dépend des conditions utilisées dans certaines opérations technologiques telles que la centrifugation et / ou la décantation et la filtration. L'espace de tête dans le conteneur et la perméabilité à l'oxygène du matériau d'emballage sont deux variables à considérer car ils jouent un rôle majeur dans la stabilité de l'huile lors du stockage .

L'utilisation d'azote comme gaz conditionneur a permis d'éviter le risque d'oxydation pendant le stockage (Di Giovacchino *et al.*, 2002).

Pour préserver la majorité des composés bénéfiques possibles, tels que les pigments et les polyphénols, il est préférable de procéder à une conservation à l'abri de la lumière et à basse température, autour de 10 °C, ainsi qu'en réduisant l'oxygène de l'espace de tête à 2% (Iqdiem *et al.*, 2020).

##### III-4-1-2 Effet de la lumière

L'exposition de l'huile à la lumière déclenche l'auto-oxydation et produit une photo-oxydation. Il a été observé que même de petites doses de rayonnement UV peuvent induire une oxydation dans l'huile d'olive vierge (Luna *et al.*, 2006).

L'oxygène singulet produit sous l'action de photo-sensibilisateurs (chlorophylle) réagit environ 1 000 à 10 000 fois plus vite que l'oxygène normal dans un état fondamental triplet à température ambiante. Par conséquent, la prévention de la photoxydation pendant le stockage est d'une grande importance pour assurer une stabilité à l'oxydation élevée (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

### III-4-2 Facteurs de composition de l'huile d'olive et action des antioxydants

L'huile d'olive vierge est principalement composée de triacylglycérols (environ 95%), une petite quantité variable d'acides gras libres et de composés glycéridiques mineurs - glycérides partiels, phospholipides et triacylglycérols oxydés - et environ 1% de constituants insaponifiables de structure et de polarité variées. La plupart des groupes de composés mineurs auraient un effet bénéfique ou néfaste sur la stabilité de l'huile, bien que la contribution positive des antioxydants primaires présents dans la fraction insaponifiable soit le déterminant majeur de la résistance de l'huile d'olive vierge à l'oxydation (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

- **Composés majeurs : Triacylglycerols**

La composition en acides gras et en triacylglycérol de l'huile d'olive vierge diffère considérablement en fonction principalement de la latitude, du climat, de la variété et du stade de maturité des olives. Les pourcentages des deux principaux acides gras insaturés, les acides oléique et linoléique, varient de 55 à 83% et de 3,5 à 21%, respectivement. (**Aparicio et al., 1999**) en analysant 79 échantillons d'huiles d'olive vierges cv. Picual y Hojiblanca, ont rapporté une contribution de 24% de la composition d'acides gras à la stabilité à l'oxydation mesurée par Rancimat. Les huiles avec un rapport acide oléique / acide linoléique élevé ont tendance à être plus stables contre l'oxydation que les huiles avec un faible rapport entre ces deux acides gras (**Aparicio et al. 1999 ; Spatari et al., 2017**). Cette contribution était bien inférieure à celle de 51% trouvée pour les polyphénols.

**Bendini et al. (2010)** rapportaient que la sensibilité des lipides à l'oxydation augmente à mesure que le niveau d'insaturation de ses acides gras augmente. Le linoléate est 40 fois plus réactif que l'oléate, tandis que le linolénate est 2,4 fois plus réactif que le linoléate. La position de l'acide gras dans triacylglycérol affecte également sa sensibilité à l'oxydation ; ils sont légèrement moins stables à l'oxydation lorsque le linoléate est dans le 1,2- plutôt que la position 1,3-triacylglycérol. Il a également été rapporté que la présence de mono- et

diacylglycérols et de triacylglycérols oxydés n'a qu'un faible effet pro-oxydant **Bendini et al. (2010)**.

- **Les acides gras libres**

Selon (**Velasco et Dobarganes 2002**), un effet prooxydant des acides gras libres sur les huiles comestibles a été démontré par l'addition de différents acides gras à des substrats purifiés. Les résultats ont clairement montré que la stabilité mesurée par Rancimat diminuait avec un taux croissant d'acides gras libres. D'après **Bendini et al. (2010)**, l'action prooxydante des acides gras libres semble être exercée par le groupe carboxylique, ce qui accélère la vitesse de décomposition des hydroperoxydes.

- **Phospholipides**

Les huiles d'olive vierges contiennent des phospholipides dont la teneur est comprise entre 40 et 135 mg / kg. L'activité antioxydante des phospholipides a été attribuée à leur capacité à chélater les métaux et ainsi à inactiver leur effet prooxydant. De plus, ils peuvent agir comme synergistes avec les composés phénoliques et les tocophérols contribuant à renforcer leur activité antioxydante (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

- **Autres composés glycéridiques mineurs**

La présence de glycérides partiels dans l'huile d'olive vierge est due soit à une biosynthèse incomplète du triacylglycérol, soit à des réactions hydrolytiques. La légère action prooxydante des glycérides partiels et des triacylglycérols oxydés a été démontrée par l'addition de quantités variables aux huiles raffinées (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

- **Chlorophylles et dérivés**

Les chlorophylles et leurs dérivés sont présents dans les huiles d'olive en quantités variables principalement sous forme de produits de dégradation, tels que les phéophytines. La teneur en chlorophylles et leurs dérivés dépend du stade de maturité des olives et décroît continuellement du début à la fin de la période de cueillette des olives (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

En présence de lumière, les chlorophylles et leurs dérivés sont les promoteurs les plus actifs de l'oxydation photosensibilisée dans l'huile d'olive vierge contribuant grandement à leur sensibilité à l'oxydation. Les chlorophylles peuvent également agir comme de faibles

antioxydants lors de l'oxydation dans l'obscurité probablement en raison de leur capacité à donner de l'hydrogène (**Psomiadou et Tsimidou, 2002**)

- **Métaux**

Les métaux réagissent directement avec les lipides pour produire des radicaux alkyles lipidiques (**Choe et Min, 2006**). Selon **Bendini et al. (2010)**, les métaux de transition, principalement le fer et le cuivre, peuvent autocatalyser la décomposition des hydroperoxydes en fonction de leur potentiel d'oxydoréduction pour produire des radicaux lipidiques peroxy et alcoxy qui initient une oxydation radicalaire en chaîne. Le  $\text{Fe}^{+3}$  provoque également la décomposition de composés phénoliques tels que l'acide caféique dans l'huile d'olive et diminue la stabilité oxydative de l'huile (**Keceli et Gordon 2002**).

- **Squalene**

Le squalène est le principal constituant de l'insaponifiable de l'huile d'olive avec une concentration allant jusqu'à 40% en poids. **Psomiadou et Tsimidou (1999)** ont rapporté des résultats intéressants de l'action du squalène à des températures basses ou modérées. Ils ont constaté que le squalène joue un rôle limité dans la stabilité de l'huile d'olive vierge en raison de la présence de composés plus actifs tels que les polyphénols et les tocophérols.

- **Sterols**

Les stérols sont également des constituants majeurs de la fraction insaponifiable et leur teneur est de l'ordre de 180-265 mg / 100 g d'huile correspondant à environ 20% de l'insaponifiable. Des expériences détaillées ont montré que le  $\beta$ -sitostérol, le campestérol et le stigmastérol étaient inefficaces, tandis que le  $\Delta 5$ -avénastérol et d'autres stérols apparentés tels que le  $\Delta 7$ -avénastérol et le citrostadiénol étaient actifs à des températures élevées (**Velasco et Dobarganes, 2002**).

- **Les antioxydants**

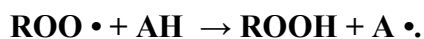
- **❖ Polyphénols et Tocophérols**

Les antioxydants sont des composés qui prolongent la période d'induction de l'oxydation ou ralentissent la vitesse d'oxydation. Les antioxydants éliminent les radicaux libres tels que les radicaux alkyles lipidiques ou les radicaux peroxy-lipidiques, contrôlent les métaux de transition, piègent l'oxygène singulet et inactivent les sensibilisateurs. Les antioxydants

peuvent donner des atomes d'hydrogène aux radicaux libres et les convertir en produits non radicaux plus stables(Decker,2002).

L'huile d'olive est riche en composés mineurs aux caractéristiques antioxydantes, tels que les polyphénols, les caroténoïdes, le squalène et les tocophérols (Amiot, 2014).

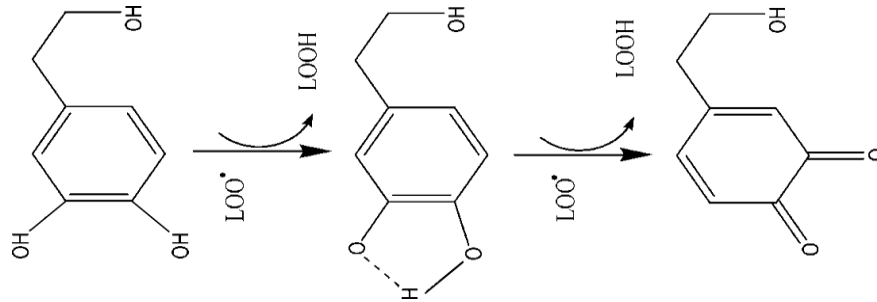
Les polyphénols et les tocophérols sont les deux principaux groupes de composés phénoliques agissant comme antioxydants primaires pour inhiber l'oxydation des huiles d'olive vierges. Ils agissent principalement comme des casseurs de chaîne en donnant un radical hydrogène à des radicaux alkylperoxydes formés lors de l'étape de propagation de l'oxydation lipidique et formant ensuite un radical stable (A •) grâce à la réaction bien connue :



Le tyrosol, l'hydroxytyrosol, les flavonoïdes (apigénine, lutéoline), l'oleuropéine et l'oléocanthal font partie des composés phénoliques de l'huile d'olive aux caractéristiques antioxydantes (Amiot, 2014).

La relation directe entre la teneur en composés phénoliques de VOO et sa stabilité à l'oxydation est bien connue depuis longtemps (Bendini *et al.*, 2010). Environ 50% de la stabilité est apportée par les polyphénols (Gutierrez *et al.*, 2001). Yamani *et al.* (2019 ) notaient une contribution des caroténoïdes et des polyphénols à la stabilité oxydative d' environ 51%.

Les polyphénols et en particulier les ortho-diphénols seraient les plus importants contributeurs à la stabilité à l'oxydation des huiles d'olive vierges (Bendini *et al.*, 2010). Dans le cas de l'hydroxytyrosol et de ses dérivés secoiridoïdes, qui présentent une activité antioxydante similaire, la formation d'un radical stable a été proposée pour expliquer leur activité antioxydante. En revanche, le tyrosol et ses dérivés présentent une activité très faible ou non antioxydante. La présence de composés phénoliques dans l'huile d'olive vierge est donc extrêmement importante, car ils combattent l'oxydation des lipides dans ses premiers stades (Figure III.2) .( Tripoli *et al.*, 2005)

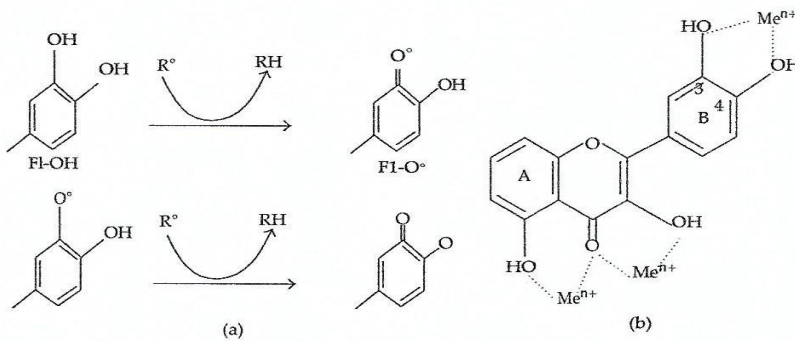


**LOO•**, lipoperoxy radical.

**Figure III-2** :Stabilisation de radicaux par l’hydroxytyrosol(**Tripoli et al., 2005**)

Parmi les flavonoïdes de l’huile d’olive, la lutéoléine et l’apigénine sont les plus importants (**Bendini et al., 2007**).Les flavonoïdes possèdent de nombreuses propriétés, mais la propriété la mieux décrite de presque tous les groupes de flavonoïdes est leur capacité à agir comme antioxydants(**Figure III-3**).

La configuration, la substitution et le nombre total de groupes hydroxyles influencent considérablement leur action antioxydante : piégeage des radicaux et capacité de chélation des ions métalliques ( **Kumar et Pandey, 2013**).



**Figure III-3** : (a) piégeage de ROS ( $R^\bullet$ ) par les flavonoïdes (Fl-OH) et (b) sites de liaison pour les métaux traces où  $Me^{n+}$  indique des ions métalliques (**Mateos, 2002**).

Bien que l’  $\alpha$ -tocophérol soit considéré comme l’antioxydant le plus pertinent dans les huiles

végétales, ainsi que dans la protection des structures lipidiques in vivo, plusieurs chercheurs ont rapporté une activité antioxydante plus faible que l'hydroxytyrosol (Mateos, 2002).

Les tocophérols font partie des phénols lipophiles. Ils peuvent transférer un atome d'hydrogène au niveau du groupe 6-hydroxy sur son cycle chromane en un radical lipidique peroxy et piéger les radicaux peroxy (figure III-4).

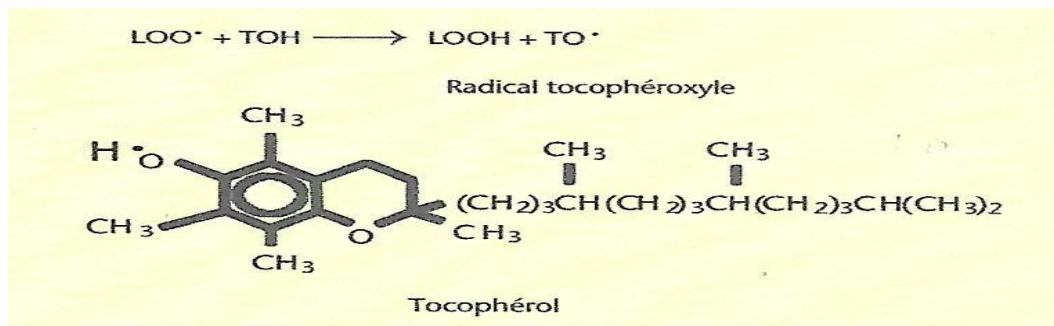
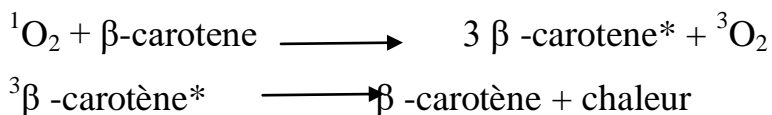


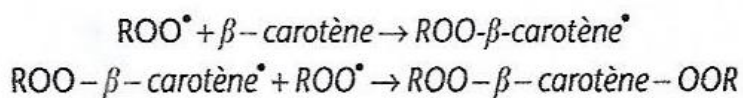
Figure III-4 : Mécanisme d'action des tocophérols (donneur d'hydrogène) (Cillard et Cillard, 2006)

### ❖ Les caroténoïdes

Les caroténoïdes les plus importants de l'huile d'olive sont la lutéoline et le β-carotène (Caramia et al., 2012). Ils sont des protecteurs efficaces de l'huile contre la photo-oxydation, car ils sont capables de désactiver le singulet d'oxygène en lui redonnant son statut de triplet



Selon Iannone et al. (1998), le bêta-carotène exercerait aussi son activité antioxydante via un mécanisme d'addition (réactions ci-dessous) :



### III-4-3 Variables influençant la composition de l'huile d'olive

La composition finale des huiles d'olive vierges est le résultat d'un grand nombre de variables intervenant depuis la formation d'huile dans l'olive jusqu'à la consommation. Ces importantes variables sont divisés en trois groupes : ceux qui agissent avant l'extraction de l'huile, ceux qui agissent pendant l'extraction du pétrole et enfin, ceux qui agissent après l'extraction du pétrole pendant le stockage.

### III-4-3-1 Variables agissant avant l'extraction d'huile

De nombreux facteurs tels que la variété d'olive, les conditions environnementales, climatiques, du sol et de culture, l'âge de l'arbre, la maturité de l'olive, la santé de l'olive, etc. sont impliqués dans les différences de composition de l'huile d'olive vierge lors de sa formation dans le fruit.

L'influence de la variété a été abordée par plusieurs auteurs. Parmi les variétés étudiées (Arbequina, Changlot Real et Coratina), les huiles issues de la variété Coratina ont montré la plus grande résistance à l'oxydation forcée en raison de leur forte teneur totale en phénols. Le pourcentage d'acide oléique, le rapport oléique sur linoléique plus linoléique, les polyphénols totaux, secoiridoïdes, phénols simples et la stabilité oxydative sont hautement dépendant de la variété (Ceci *et al.*, 2017). L'effet génétique est le principal facteur de variance à la fois des acides gras (C16: 0, C18: 1 et C18: 2) et les principaux composants mineurs (tocophérols totaux, phytostérols totaux et squalène) Navajas-Porras *et al.*, 2020).

L'influence de la maturité de l'olive sur la composition et la stabilité de l'huile d'olive vierge a fait l'objet de nombreuses investigations. En général, à mesure que le fruit mûrissait, l'huile devenait moins stable en raison de la diminution de la teneur totale en polyphénols, de l'augmentation des acides gras polyinsaturés (principalement l'acide linoléique) et de la diminution de la teneur en chlorophylle (Ayton *et al.*, 2007). Parallèlement à la diminution de l'acide oléique, des augmentations des teneurs en linoléique et palmitoléique ont également été observées (Bodoira *et al.*, 2016). Cette relation opposée entre O et L peut être due à l'activité de l'enzyme oléate désaturase transformant O en L (Hernández *et al.*, 2008).

Une récolte plus précoce associée à des indices de maturité plus faibles a augmenté l'OSI de toutes les huiles (Arbequina: de 6,3–13,8 h à 10,6–19,0 h, Changlot: de 6,0–12,1 h à 13,7–36,9 h et Coratina: de 20,5–26,0 h jusqu'à 24,6–42,4 h) (Ceci *et al.*, 2017).

La capacité antioxydante, le contenu phénolique total, les acides gras saturés et les acides gras monoinsaturés (AGMI) ont diminué au cours de la maturation, tandis que les acides gras polyinsaturés (AGPI) ont augmenté dans les deux variétés (Manzanilla and Picual) (Navajas-Porras *et al.*, 2020).

En outre, l'état de santé des olives a un effet considérable sur la stabilité de l'huile. En particulier, l'infestation par *Dacus Oleae* doit être contrôlée afin d'assurer une durée de conservation prolongée de l'huile (Medjkouh *et al.* 2016).



Pendant et après la récolte, les olives peuvent être meurtries facilitant le contact des lipases avec leurs substrats et la croissance de microorganismes contribuant à la lipolyse. Les conditions dans le tas de fruits pendant un stockage prolongé telles que l'augmentation de la température et de l'humidité favorisent à la fois les dégradations hydrolytiques et oxydatives. Des études sur le stockage des olives ont montré que des huiles d'olive acceptables pouvaient être obtenues après un mois de stockage à 5 ° C (**Kiritsakis *et al.*, 1998**). Le stockage doit être en caisse ajourée ou en palox. Les conditions favorisant une augmentation de la teneur en acides gras libres doivent être évitées car les acides gras libres accélèrent non seulement l'oxydation (diminution de la stabilité de l'huile), mais également l'hydrolyse des phénols complexes qui pourraient entraîner une concentration mineure de phénols dans l'huile en raison de la forte solubilité des phénols simples dans l'eau.

### III-4-3-2 Variables agissant durant l'extraction de l'huile

Depuis l'introduction de systèmes continus d'extraction d'huile d'olive, un nombre considérable d'études ont été menées pour étudier l'influence des différentes étapes du processus sur la qualité et la stabilité des huiles d'olive vierges.

- **Broyage**

Dans les systèmes continus, les moulins à pierre ont été remplacés par des concasseurs métalliques, généralement des concasseurs à marteaux. (**Velasco et Dobarganes, 2002**) ont rapporté que les huiles obtenues en utilisant des broyeurs à marteaux avaient une concentration en polyphénols plus élevée que les huiles obtenues en utilisant des moulins à pierre.

- **Préparation de la pâte de l'olive**

L'optimisation des teneurs en composés phénoliques et en composés aromatiques est très importante pour la qualité de l'huile d'olive et sa stabilité oxydative.

Le temps et la température de malaxage sont des paramètres généralement contrôlés par l'industrie pendant le processus d'extraction de VOO, ce qui peut potentiellement affecter le profil sensoriel et la composition du produit final. Le facteur «temps de malaxation» a été signalé comme étant positivement corrélé à la teneur en composés volatils, mais corrélée négativement avec la concentration de composés phénoliques totaux. La température de malaxation affecte négativement la quantité totale de sécoiridoïdes. **Caporaso (2016)**,

La diminution de la quantité d'oxygène est bénéfique pour la qualité de l'huile. Certaines sociétés d'extraction VOO ont commencé à appliquer une « technologie d'extraction sous vide » (Apollo Olive Oil, 2018). La malaxation sous vide a augmenté de manière significative la teneur totale en phénols de 22% par rapport au procédé à pression atmosphérique (**Miho et al., 2020**).

- **Procédés d'extraction**

La comparaison entre les différents systèmes d'extraction a fait l'objet de nombreuses investigations. Les huiles obtenues par extraction sous pression avaient des teneurs en polyphénols et en ortho-diphénols plus élevées et, par conséquent, des stabilités à l'oxydation plus élevées que celles obtenues par centrifugation à 3 phases. Des résultats similaires ont été trouvés lorsque les deux systèmes de centrifugation ont été comparés. Les huiles vierges obtenues par la centrifugation à 2 phases, qui ne nécessitent pas d'addition d'eau, ont montré une résistance à l'oxydation plus élevée que celles obtenues par extraction par le système à 3 phases. **Sciancalepore et al. (2000)** ont constaté que les huiles vierges obtenues par percolation à froid avaient une stabilité à l'oxydation plus élevée que celles issues d'un système d'extraction à 2 phases. L'influence des systèmes d'extraction (presse, centrifugation à deux et trois phases) sur la qualité des huiles d'olive extraites de deux variétés d'huile d'olive (Coratina et Koronakii) a été étudiée récemment par **Abd El-Hamid et al. (2019)**. Les systèmes d'extraction avaient un effet significatif sur la plupart des caractéristiques chimiques et la stabilité à l'oxydation des huiles en raison des différences dans leur teneur en antioxydants naturels, qui était plus élevée dans les huiles extraites par les systèmes à deux phases et à presses que dans celle extraite par le système à trois phases. L'évaluation sensorielle et l'indice de qualité globale ont indiqué que l'huile d'olive obtenue par le système à deux phases était la meilleure parmi les autres huiles obtenues par presse et à trois phases. (**Aissaoui et al ;2009**) avaient déjà noté que le système à trois phases pouvait entraîner des pertes considérables en polyphénols.

- **Filtration de l'huile**

Bien que la filtration élimine les solides en suspension, cela peut également entraîner des changements dans l'huile, en particulier la fraction mineure, comme la réduction des tocophérols, des phénols totaux et des composés phénoliques (**Sinesio et al.,2015**). La

déshydratation en particulier pourrait aider à prolonger la durée de conservation des huiles de haute qualité (Ngai et Wang, 2015).

L'acidité augmente plus rapidement dans les huiles non filtrées probablement à cause de l'humidité. Selon Velasco et Dobarganes (2002), les huiles filtrées sont moins stables que les huiles troubles contenant des matières en suspension et dispersées.

### III-4-3-3 Variables agissant après extraction de l'huile

Une fois l'huile d'olive extraite, la détérioration oxydative peut être influencée par des variables externes parmi lesquelles la disponibilité en oxygène, la température, la lumière et une éventuelle contamination métallique pendant le stockage.

Le matériau d'emballage choisi est un facteur externe qui influence la qualité extra-vierge au fil du temps. Plusieurs matériaux ont été utilisés : le verre teinté, le polyéthylène téréphtalate (PET), le fer-blanc, l'aluminium, les briques tétra ou les emballages bag-in-box (Pistouri *et al.*, 2010). Diverses études positionnent le verre comme l'un des matériaux qui préserve le mieux l'EVOO, car il s'agit d'un matériau inerte et, étant teinté, réduit le passage de la lumière. D'autre part, le polypropylène et le polyéthylène sont des matériaux qui présentent une perméabilité à l'oxygène élevée, ils ne sont donc pas recommandés pour préserver les propriétés de l'EVOO pendant une longue période (Abadi *et al.*, 2014). Cependant, comme cela s'est produit auparavant, ce facteur dépend également d'autres conditions. L'utilisation d'emballages bag-in-box dans un environnement domestique entre 22 et 37 °C semble être bénéfique pour la préservation et l'allongement de la durée de conservation de l'EVOO, comme l'a démontré une étude dans laquelle cette méthode d'emballage a été comparée à des conteneurs en fer blanc (Lolis *et al.*, 2019) et en verre foncé (Lolis *et al.*, 2020).

Les principaux facteurs externes et constituants de l'huile d'olive qui influencent l'oxydation des lipides et les variables influençant la composition et la stabilité de l'huile d'olive sont résumés respectivement dans ces tableaux. [ III.1 ] [ III.2 ].

**Tableau III-1:** Points clés des principaux facteurs externes et constituants de l'huile d'olive qui influencent l'oxydation des lipides (**Bendini *et al.*, 2010**).

<b>Facteurs</b>	<b>Points clés</b>
<b>Disponibilité de l'oxygène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pression partielle et diffusion</li> <li>- Perméabilité des matériaux d'emballage</li> <li>- Utilisation de gaz inertes dans le conteneur</li> </ul>
<b>Température de stockage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Augmente la constante de réaction</li> <li>- Améliore la formation et taux de décomposition des hydroperoxydes</li> <li>- Diminue la solubilité de l'oxygène</li> </ul>
<b>Exposition à la lumière</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Initie l'auto-oxydation</li> <li>- Produit une photo-oxydation : L'huile doit contenir des photosensibilisateurs</li> <li>- Opacité à la lumière du matériau d'emballage</li> </ul>
<b>Triacylglycérols</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Degré d'insaturation de leurs acides gras</li> </ul>
<b>Acides gras libres</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effet pro-oxydant exercé par le groupe carboxylique</li> </ul>
<b>Traces de métaux</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Catalyser la décomposition d'hydroperoxydes</li> </ul>
<b>Phénols</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relation directe entre le contenu et stabilité à l'oxydation</li> <li>- Hydroxytyrosol et son ses dérivés secoiridoïdes sont les plus antioxydants actifs</li> <li>- Tyrosol et ses dérivés montrent une activité antioxydante très faible ou nulle</li> </ul>
<b>Tocophérols</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Activité antioxydante inférieure que l'hydroxytyrosol</li> <li>- Paradoxe de la polarité des antioxydants</li> </ul>
<b>Pigments</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Caroténoïdes : protecteurs efficaces contre la photo-oxydation</li> <li>- Chlorophylles : très actives dans la photo-oxydation des lipides mais aussi faible antioxydants lors de l'oxydation dans l'obscurité</li> </ul>

Tableau III-2 : Variables influençant la composition et la stabilité de l'huile d'olive (Velasco et Dobarganes, 2002)

	Principales variables	Commentaires	Principales mesures pour maximiser la stabilité
<b>Avant l'extraction de l'huile d'olive</b>	Variété et conditions environnementales, climatiques et pédologiques	Paramètres fixes définissant des différences inévitables dans composition d'huile d'olive vierge	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Évitez l'infection des olives</li> <li>- Maturation appropriée à la récolte</li> <li>- Évitez la fermentation pendant le stockage</li> </ul>
	Conditions de culture	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le déficit d'irrigation augmente les polyphénols contenu</li> </ul>	
	Degré de maturité	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La maturité augmente les polyinsaturés acides gras et diminue teneurs en polyphénols et en pigments</li> </ul>	
	Infection d'olive	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution des polyphénols et augmentation des acides gras libres</li> </ul>	
	Stockage des olives	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le stockage favorise la fermentation, augmentation des acides gras libres et glycérides partiels</li> </ul>	
<b>Durant l'extraction de l'huile</b>	Broyage	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'écrasement au marteau augmente concentration de polyphénols d'extraction comme par rapport aux moulins à pierre...</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Évitez la contamination métallique</li> <li>• Quantité minimale d'eau ajoutée</li> <li>• Les huiles ne doivent pas être filtrées</li> </ul>
	Préparation de la pâte d'olive	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les polyphénols augmentent avec la température et diminuent avec le temps et ajout d'eau</li> <li>• Ajout de talc et d'enzyme peuvent légèrement augmenter la teneur en polyphénols</li> </ul>	
	Système d'extraction de l'huile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La percolation donne le plus élevé contenu en polyphénols</li> <li>• Ajout d'eau lors de la centrifugation en 3 phases le système diminue la concentration de polyphénols</li> </ul>	
	Filtration	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les matériaux en suspension et dispersés agissent comme stabilisateur d'huile</li> </ul>	
<b>Après extraction de l'huile</b>	Stockage d'huile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certains matériaux favorisent la contamination métallique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stockage dans l'obscurité</li> <li>• Espace libre minimum</li> <li>• Emballage imperméable</li> </ul>
	Emballage de vente au détail	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La lumière favorise la</li> </ul>	

# **Chapitre IV**

## **L'effet de stockage sur les composés mineurs et la qualité de l'huile**

### IV-1 Indices de qualité

Les évolutions de l'acidité, l'indice de peroxyde et les extinctions spécifiques  $K_{232}$  et  $K_{270}$  des huiles d'olive stockées dans des bouteilles en verre ambré ont été déterminées pendant une année. Bien qu'une légère augmentation ait été observée pendant le stockage, tous les échantillons pourraient être classés comme huiles d'olive extra vierges selon les normes du Conseil oléicole international (**Ghanbari et al., 2020**). Dans une autre étude de stabilité à l'oxydation des huiles d'olives vierges, **Gomez-Alonso et al. (2007)** avaient noté que l'indice de peroxyde, les extinctions spécifiques  $K_{232}$  et le  $K_{270}$  ont augmenté linéairement pendant la durée de stockage 21 mois des huiles d'olive conditionnées dans des bouteilles en verre et stockés à l'obscurité. Le  $K_{232}$  a été le premier paramètre qui a dépassé la limite supérieure établie pour le l'huile d'olive extra-vierge et semble donc être l'indice le plus pertinent pour l'analyse et le suivi afin de déterminer la catégorie commerciale de l'huile d'olive. L'indice de peroxyde n'a pas dépassé la limite supérieure de 20 meq / kg pendant cette période de stockage.

En étudiant l'évolution de la qualité des huiles d'olive extra-vierges en fonction de leur composition chimique pendant 22 mois de stockage à l'obscurité, **Esposito et al. (2020)** ont noté des corrélations élevées entre les valeurs de l'indice de peroxyde,  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  et la durée de stockage de l'huile.

### IV-2 Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont connus pour contribuer aux propriétés sensorielles de l'huile d'olive extra-vierge (**Uylaser et Yildiz, 2014**). Ils confèrent à l'huile un goût amer et piquant et une saveur forte et fruitée, indiquant une haute qualité sensorielle (**Visiolo et Galli, 2002**). Les attributs amère et épicée de l'huile d'olive sont dus à la présence de composés phénoliques. Le goût amer est attribué aux composés aglycone de la forme dialdéhydrique de la décarboxyméthyloléuropéine et à d'autres formes de l'oléuropéine aglycone ; la note « piquante » a été attribuée à la forme aglycone du dialdéhydrique du décarboxyméthyl-ligstroside (**Servili et al., 2009**).

Plus de 30 composés phénoliques ont été identifiés dans l'huile d'olive extra-vierge, mais tous ne sont pas présents dans chaque huile (**Cicerale et al., 2009**).

Les composés phénoliques généralement présents dans l'huile d'olive vierge sont principalement des dérivés de l'hydroxytyrosol et du tyrosol et sont classés comme secoiridoïdes. Il existe également de petites quantités de lignanes, le pinorésinol et l'acétoxypinorésinol étant les plus courants. Parmi les acides phénoliques, l'acide vanillique,

coumarique et protocatéchuïque peut être trouvé dans l'huile d'olive extra-vierge. Enfin, il existe certains flavonoïdes, parmi lesquels la lutéoline et l'apigénine sont les plus importantes (**Bendini et al., 2007**).

Les huiles d'olive à haute teneur en isomères d'oleuropéine et de ligstroside aglycone ont tendance à être plus stables que ceux avec une teneur plus faible en ces phénols (**Miho et al., 2020**).

Pendant le stockage de l'huile, les sécoiridoïdes subissent des modifications (décomposition telles que des réactions d'hydrolyse et d'oxydation) qui se traduisent par leur déclin et, par conséquent, par une intensité réduite du goût amer typique et de la note piquante. Les principaux effets observés dans la fraction phénolique lors du stockage de l'huile sont : l'hydrolyse des sécoiridoïdes et l'oxydation de certaines molécules phénoliques (**Bendini et al., 2010**).

La diminution du contenu phénolique de 160 huiles d'olive extra-vierges (EVOO) après 12 mois de stockage dans l'obscurité à 20 °C est de  $42,0 \pm 24,3\%$  et cette réduction dépendait fortement du profil phénolique initial. L'hydroxytyrosol et l'acide oléocanthalique ont augmenté de manière significative dans les huiles d'olive extra-vierges stockées, ce qui a permis leur discrimination par rapport aux EVOO récemment produites (**Castillo-Luna et al., 2020**).

Le stockage de sept échantillons d'huile d'olive vierge (VOO) qui diffèrent par leur teneur initiale en antioxydants naturels dans des bouteilles en verre ambré à température ambiante et dans l'obscurité pendant 21 mois a entraîné des pertes en phénols totaux qui variaient de 43% à 73%. L'hydroxytyrosol a augmenté de manière linéaire dans la plupart des échantillons, tandis que ses formes complexes ont considérablement diminué, à l'exception de deux dans lesquelles la teneur en hydroxytyrosol a diminué de façon continue ou a diminué après une augmentation initiale (**Gomez-Alonso et al., 2007**).

Cinquanta et coll. (1997) ont étudié l'évolution des phénols simples pendant 18 mois de stockage à l'obscurité. Les teneurs en tyrosol et hydroxytyrosol ont augmenté notamment du fait de l'hydrolyse de leurs dérivés complexes dans un premier temps, et d'une perte rapide d'hydroxytyrosol par rapport à celle du tyrosol en fin de période de stockage, du fait d'une activité antioxydante plus élevée du premier. La transformation partielle des dérivés sécoiridoïdes en formes simples telles que l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'acide élénolique entraîne une diminution de l'amertume et de l'intensité piquante.

**Krichene et al. (2015)** ont étudié la stabilité des composés phénoliques d'huile d'olive extra-vierge monovariétale tunisienne (Chemlali, Chétoui, Oueslati et El Hor) conditionnés dans



des bouteilles (250 ml) en verre ambré lors d'un stockage à long terme (18 mois) à différentes températures (5, 15, 25 et 50 ° C). Leur objectif était de vérifier l'intérêt de stocker l'huile d'olive vierge à une température plus basse que les conditions commerciales habituelles (20-25 °C). La vitesse de dégradation initiale était similaire à 5 et 15 °C mais augmentait considérablement à 25 ° C et était encore plus rapide à 50 °C. Les dérivés du tyrosol étaient plus stables que les composés d'hydroxytyrosol, en particulier dans des bouteilles fermées avec une disponibilité d'oxygène limitée. L'augmentation de la teneur en phénols simples, la diminution de leurs dérivés secoiridoïdes ou le rapport des phénoliques simples aux secoiridoïdes pourraient être utilisés comme indices de la dégradation oxydative et hydrolytique des phénoliques de l'huile d'olive vierge.

L'influence de températures basses de stockage (4 ° C et -20 °C) et de la température ambiante sur les composés phénoliques des huiles d'olive vierges monovariétales Buža, Črna et Rosinjola après 12 mois de stockage (bouteilles en verre foncées sous azote) a été étudiée par **Brkić Bubola *et al.* (2014)**. Une diminution négligeable mais non statistiquement significative des phénols totaux a été enregistrée après 12 mois de stockage à toutes les températures. Une augmentation significative (33% moyenne) en phénols simples (hydroxytyrosol et tyrosol) a été observée dans tous les échantillons étudiés, suggérant leur utilisation comme marqueur de fraîcheur ou de vieillissement.

Les effets du temps de stockage (Bouteilles en verre ambré à température ambiante : 18-24°C pendant une année) sur la qualité des huiles d'olive extra vierges pressées à froid extraites du cultivar Tavşan cultivé dans la région d'Antalya en Anatolie ont été étudiés par **Ghanbari *et al.* (2020a)**. La teneur totale en phénols des échantillons a été de  $385,27 \pm 0,908$  ppm au début de l'entreposage, elle a diminué à  $327,58 \pm 0,212$  ppm après un an d'entreposage. La lutéoline était le composé phénolique le plus abondant et sa teneur a diminué de 14% à la fin de l'entreposage, tandis que la teneur en tyrosol a augmenté de 12 à 36,17 ppm.

L'évolution de la qualité de 14 huiles d'olive extra-vierges, avec différents niveaux initiaux de polyphénols et d'acide oléique (64,6–77,7%), a été déterminée lors d'un stockage en temps réel dans des bouteilles en verre vert à l'obscurité à température ambiante pendant 22 mois. Des huiles d'olive extra-vierges avec des niveaux en polyphénols faibles (<20–200 mg/ kg), moyens (450–700 mg/ kg) et élevés (750–1400 mg/ kg) ont été utilisés. Les dérivés d'oleuropéine ont diminué de 98%, 89% et 85% dans les huiles d'olive extra-vierge avec des niveaux poly phénoliques faibles, moyens et élevés, respectivement, l'épuisement le plus élevé se produisant chez ceux ayant les concentrations initiales les plus faibles. Ils ont proposé

à ce que la durée de conservation des huiles d'olive extra-vierges puisse être déterminée à partir de leurs niveaux initiaux de dérivés d'oleuropéine (**Esposito et al., 2020**).

Selon **Armaforte et al. (2007)**, il peut être possible d'utiliser le rapport phénols frais / phénols oxydés pour déterminer le rapport fraîcheur/ vieillissement d'une huile d'olive vierge. Ce rapport a semblé diminuer rapidement dans les échantillons qui avaient une teneur accrue en phénols oxydés. Les phénols oxydés sont produits par stress oxydatif thermique et forcé, comme dans le cas de la conservation prolongée (**Rovellini et Cortesi, 2002**).

### IV-3Tocophérols

L'Évolution de la teneur en  $\alpha$ -tocophérol des huiles d'olive extra-vierges présentant des teneurs différentes en composés phénoliques pendant 22 mois de stockage à l'obscurité a été suivie par **Esposito et al.(2020)**. Les résultats ont démontré une diminution constante et progressive dans tous les échantillons, mais la diminution était inversement corrélée avec la teneur initiale en phénols hydrophiles. La diminution moyenne en pourcentage était de 45,0% (avec une fourchette minimale-maximale de 17,5 à 55,6%), 59% (avec une fourchette minimale à maximale de 47,3 à 66,6%) et 87,0% (avec une plage minimale – maximale de 67,7 à 100,0%), respectivement, pour les huiles à haute teneur en composés phénoliques, à moyenne teneur et à faible teneur, respectivement. Ces résultats ont confirmé la capacité marquée des phénols hydrophiles à retarder ou inhiber la dégradation de l' $\alpha$ -tocophérol, notamment via leur implication primaire dans les phénomènes d'autoxydation et donc leur capacité à préserver la perte de cette substance importante.

L' $\alpha$ -tocophérol a considérablement diminué (25 à 30% de sa teneur initiale) dans les huiles commerciales stockées pendant une année (**Fregapane et al., 2013**).

Les modifications de la composition chimique et de la stabilité à l'oxydation de l'huile d'olive turque extra-vierge (EVOO) monocultivar «Saurani» ont été étudiées par **Ghanbari et al. (2018)**. Les bouteilles en verre ambré (huile filtrée, avec azote, espace libre 4 cm) sont stockées à température ambiante (18–24 °C) pour une année. Après 12 mois de stockage, 20,5% de la teneur en  $\alpha$ -tocophérol est détruite.

Une autre étude de stabilité à l'oxydation des huiles d'olive vierge a rapporté des changements significatifs de l' $\alpha$ -tocophérol de 12 à 23% après stockage à température ambiante (bouteille en verre ambré à l'obscurité et à 4 °C) pendant 21 mois (**Gomez-Alonso et al., 2007**).

Les effets du temps de stockage sur la stabilité et la qualité des huiles d'olive extra vierges pressées à froid extraites du cultivar Tavşan cultivé localement dans la région d'Antalya en

Anatolie ont été étudiés. Les flacons ont été conservés à température ambiante (18–24 °C) pendant 12 mois. Après douze mois, la teneur en  $\alpha$ -tocophérol a diminué de 22,38 % (**Ganbari et al., 2020**).

Les effets de la filtration et du stockage sur la composition chimique et les propriétés sensorielles de l'huile d'olive extraite du cultivar Beylik extraite d'un cultivar d'olive local connu sous le nom de Saurani, cultivé dans la province de Hatay en Turquie ont été étudiés par les mêmes auteurs (**Ganbari et al., 2019**). Il semble que la filtration n'ait eu aucun effet détectable sur les teneurs en tocophérols et qu'environ 50 % du  $\alpha$ -tocophérol ait été détruit après 24 mois de stockage.

#### IV-4 Pigments

Les pigments lipophiles caroténoïdes et chlorophylliens présents dans l'huile d'olive sont responsables de sa couleur caractéristique (**Montealegre et al., 2010**). L'huile d'olive extra-vierge a une grande variété de caroténoïdes (du  $\beta$ -carotène, de la violaxanthine, de la néoxanthine, de la lutéine et d'autres xanthophylles) et de chlorophylles (la chlorophylle a et b, aux phéophytines a et b et à d'autres dérivés mineurs) (**Lazzerini et Domenici, 2017 ; Uncu et Ozen, 2020**). Les conditions de stockage et le conditionnement final jouent également un rôle dans la concentration et le type de pigment (**Gandul-Rojas et al., 2016 ; Lazzerini et al. 2017**). Les chlorophylles, les caroténoïdes et d'autres pigments mineurs comme la lutéine et la violaxanthine peuvent être stables pendant plus d'un an en stockage quel que soit le degré de maturité et la variété des olives utilisées pour produire cette huile (**Roca et al., 2003**).

L'analyse de la couleur (valeurs L, a et b) a montré que la couleur des échantillons d'huile d'olive a changé de manière significative pendant le stockage (**Ghanbari et al., 2018**). Elle a été attribuée à la décomposition de pigments de couleur tels que les chlorophylles, les phéophytines, les xanthophylles et les carotènes (**Boskouet al., 2006**).

#### IV.5 Composés volatiles

L'oxydation, est un processus inévitable qui peut démarrer après la récolte des olives notamment lors de l'extraction de l'huile d'olive vierge. La détérioration progressive du produit par oxydation peut s'accroître lors du stockage de l'huile, ce qui peut générer le défaut « rance ». Cette note sensorielle désagréable est particulièrement perceptible dans les

huiles fortement oxydées en raison d'un stockage incorrect ou excessivement long (**Bendini et al., 2010**).

Les composés C6 et C5 sont produits par voie enzymatique à partir d'acides gras polyinsaturés par la voie dite de la lipoxygénase (LOX). Quantitativement, les aldéhydes linéaires insaturés et saturés en C6 sont la fraction la plus importante des composés volatils dans les huiles d'olive vierges de haute qualité (**Angerosa et al., 2004**). (E)-2-hexenal, (Z)-3-hexen-1-ol et (E)-2-hexen-1-ol ont été identifiés comme des marqueurs de l'attribut fruité (**Lobo-Prieto et al., 2020**). La concentration et le seuil de perception des composés volatils sont en effet cruciaux pour la qualité de l'huile d'olive vierge. Plusieurs chercheurs (**Solinas et al., 1987; Angerosa, 2000; 2002**) ont rapporté qu'au cours de l'oxydation, la réduction drastique des aldéhydes, alcools et esters C6 de la voie LOX et l'augmentation de nombreux aldéhydes saturés et insaturés (C5-C11) de l'oxydation chimique, y compris l'hexanal, réduit la perception des attributs positifs et des notes sensorielles agréables conduisant au type de mauvais goût dans l'huile d'olive vierge reconnue comme un défaut rance. **Solinas et al. (1987)** ont constaté que les concentrations des aldéhydes E-2-penténal, hexanal et E-2-hepténal augmentent considérablement dans les huiles oxydées. Les auteurs ont suggéré d'utiliser le E-2-hepténal comme marqueur d'oxydation plutôt que le E-2-penténal et l'hexanal, car ces deux composés sont déjà présents dans l'arôme des huiles d'olive extra vierges.

**Vichi et al. (2003)** ont proposé d'utiliser le 2-pentylfurane et le 2-éthylfurane, issus de la dégradation des hydroperoxydes de linoléate et de linoléate, comme marqueurs pour distinguer les huiles aux derniers stades de l'oxydation. L'octane était le marqueur du stockage à la lumière, tandis que l'hexanal discriminait l'huile d'olive vierge stockée à la lumière en présence d'oxygène. La principale différence entre les huiles stockées avec ou sans espace de tête était l'apparition de composés volatils à chaîne plus longue, tels que l'octanal et le E-2-nonen-1-ol. **Luna et al. (2006)** ont évalué l'effet du rayonnement ultraviolet sur la production de mauvais arômes dans l'huile d'olive vierge en bouteille. Cette étude a montré qu'il est possible de prédire la valeur de l'attribut rance d'un échantillon soumis au rayonnement UV en fonction de la concentration du nonanal. L'hexanal et le nonanal ont également été identifiés comme des composés associés à l'augmentation de la médiane des défauts pendant le stockage (**Lobo-Prieto et al., 2020**).

**Zhu et al. (2016)** ont estimé la concentration de plusieurs composés volatiles dans plusieurs huiles présentant l'odeur de rance. Ces auteurs ont confirmé le rôle de plusieurs aldéhydes insaturés comme, par exemple, le (E)-2-octenal et (E)-2-nonenal.

Pour Neugebauer *et al.* (2020), (E, Z) - et (E, E) -2,4-décadiénal et (Z) -2-nonénal peuvent être suggérés comme marqueurs chimiques du rancissement de l'huile d'olive.

Le tableau ci-dessous donne quelques composés marqueurs de l'oxydation de l'huile d'olive vierge, leurs caractéristiques sensorielles et seuils de perception d'odeur (mg kg<sup>-1</sup>).

**Tableau IV-1** : Caractéristiques sensorielles et seuils de perception (mg kg<sup>-1</sup>) de quelques composés marqueurs de l'oxydation de l'huile d'olive vierge (Bendini *et al.*, 2010)

Composés	Attribut	Seuil de perception
Octane	Bonbon (sucré)	0,940
Octanal	gras, savonneux	0,320
Nonanal	cireux, peinture, savonneuse	0,150
E-2-penténal	Peinture, pomme	0,300
E-2-hepténal	oxydé, suif	0,050
E-2-décénale	Peinture, poissonneux, grasse	0,010
2,4-heptadiénal	gras, noisette, rance	3,62
E, E-2,4-décadiénal	gras, frits	0,180
2-éthylfurane	sucré, rance	nd
Acide hexanoïque	sueur, rance	0,700

Comme mentionné précédemment, la fraction volatile ne subit que de faibles variations si le stockage de l'huile de bonne qualité est réalisé dans de bonnes conditions.

Brkic' Bubola *et al.* (2014) ont noté une bonne stabilité des composés volatiles pendant le temps de stockage (12 mois) à toutes les températures, ambiante, -20 et +4 °C. La concentration des composés volatils totaux, des aldéhydes totaux, des alcools totaux et des esters totaux dans presque tous les échantillons stockés était inchangée par rapport aux échantillons frais. Cependant, certains changements dans le comportement de composés volatils individuels parmi les huiles stockées à différentes températures ont été détectés. La concentration de cétones a augmenté après stockage à toutes les températures en raison d'une augmentation du pentan-3-one. Si l'on considère la concentration de l'hexanal et les valeurs du rapport hexanal / E-2-hexénal comme indicateurs d'oxydation, on peut conclure que le stockage à basse température, en particulier à +4 °C, est plus approprié pour préserver le profil volatil de l'huile fraîche. Cavalli *et al.* (2004) ont trouvé que le stockage des huiles d'olive vierges entraîne une diminution en aldéhyde C6 E-2-hexénal et une augmentation de C6 alcools et cétones C5, et ont recommandé d'utiliser ces composés comme marqueurs de qualité fraîche pour huiles d'olive vierges. L'autre cause importante de la dégradation de la qualité des huiles d'olive vierge est la diminution de la teneur totale en phénols hydrophiles, conséquence de leur implication dans les processus oxydatifs (Gómez-Alonso *et al.*, 2007).

#### IV-6 Propriétés organoleptiques et sensorielles

L'arôme a une forte influence sur le rejet ou l'acceptabilité par le consommateur des VOO stockés depuis plusieurs mois (**Tena *et al.*, 2018**).

Les propriétés sensorielles des échantillons d'huiles des huiles d'olive extra vierges, du cultivar Tavşancultivé dans la région d'Antalya en Anatolie, produites par une unité mobile et conditionnées dans des bouteilles en verre ambré à température ambiante : 18-24°C pendant une année ont été étudiés. La fruité a diminué pendant une période de stockage d'un an. Il passe de 4 à 3,5 en fin d'année. Après 12 mois de stockage des échantillons, l'amertume a été réduite de 4,5 à 3,1. Le piquant a été réduit de 5,5 à 3,5. Le panel de dégustation n'a détecté aucun défaut dans les échantillons pendant toute une durée de stockage d'un an à température ambiante. Cela peut être attribué à la quantité élevée de polyphénols (**Ghanbari *et al.*, 2020a**) L'évolution des caractéristiques chimiques et sensorielles de l'huile d'olive extra-vierge, initialement stockée dans des silos en acier inoxydable sous azote à 12–18 °C, a été évaluée après emballage dans le fer blanc et le verre verdâtre, à des températures de 6 et 26. Les échantillons stockés dans du verre verdâtre à 6 ° C ont conservé la plus forte intensité d'amertume et n'ont pas présenté de défauts à la fin de la période de stockage (**Sanmartin *et al.*, 2018**).

Les effets de la filtration et du stockage sur la composition chimique et les propriétés sensorielles de l'huile d'olive extraite du cultivar Beylikde la province d'Antalya conditionnée dans du verre ambré et stockée pendant une année ont été étudiés par (**Ghanbari *et al.*, 2019**). L'évaluation sensorielle réalisée par un panel a montré que le fruité, le piquant et l'amertume étaient plus élevés dans les échantillons non filtrés.

Une expérience de stockage de 27 mois a été réalisée pour quatre huiles d'olive vierges monovariétales, conditionnées dans des bouteilles en PET transparentes de 500 ml et soumises à des conditions proches d'un scénario de supermarché (**Lobo-Prieto *et al.*, 2020**). L'hexanal et le nonanal ont été identifiés comme des composés associés à l'augmentation de la médiane des défauts pendant le stockage.

# **Conclusion générale**

### Conclusion et perspectives

L'huile comestible subit une auto-oxydation et une oxydation photosensibilisée pendant le traitement et le stockage. L'oxydation de l'huile comestible produit des composés sans saveur et diminue la qualité de l'huile. Les acides gras libres, les mono- et diacylglycérols, les métaux, les chlorophylles, les caroténoïdes, les tocophérols, les phospholipides, la température, la lumière, l'oxygène, les méthodes de traitement de l'huile et la composition en acides gras affectent la stabilité à l'oxydation de l'huile alimentaire.

La composition de l'huile d'olive est le résultat de plusieurs facteurs comme le potentiel génotypique, les facteurs environnementaux, la maturation des fruits, le moment de la récolte, les facteurs agricoles (irrigation, lumière du soleil, gestion du verger) et aussi des facteurs technologiques comme la méthode appliquée pour l'extraction de l'huile ou les conditions de stockage. La concentration des composants mineurs et majeurs du fruit change et dépend de toutes ces variables. L'oxydation, est un processus inévitable qui démarre lors de l'extraction de l'huile d'olive vierge et qui peut s'accroître au cours de son stockage. La qualité peut subir des modifications. Les phénols, en particulier les secoiridoïdes, diminuent généralement au cours du stockage de VOO, du fait de l'hydrolyse des dérivés secoiridoïdes dans l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'acide élénolique et la formation de phénols oxydés. Ces réactions entraînent une diminution de l'amertume et de l'intensité piquante, attributs positifs caractéristiques d'une huile d'olive vierge.

Les règles de base pour une conservation optimale des huiles d'olive vierges sont :

- Choisir des variétés à bon potentiel pour la production d'huiles.
- Utiliser des olives saines et récolter au moment opportun.
- Utiliser des caisses ajourées ou des palox pour le transport et le stockage des olives.
- Triturer les olives avec un délai le plus bref possible après récolte, sauf dans le cas de la recherche d'un fruité technologique.
- Utiliser des cuves en matériaux inertes, opaques et à usage alimentaire.
- Placer les cuves pleines et fermées dans un lieu exempt de contaminants volatils.
- Éviter au maximum le contact avec l'oxygène de l'air, la lumière et les traces métalliques (Fe et Cu) (Dégradation par voie chimique, Oxydation).



- Éviter au maximum le contact prolongé avec les lies (Filtration) (Dégradation par voie microbiologique, fermentation et dégradation par voie enzymatique, ...).
- Conserver les huiles à basse température (12-20°C) (Diminution des cinétiques de réactions).
- Minimiser l'oxygène de l'espace libre dans les emballages d'huile d'olive extra-vierge.
- Conditionnement d'huile d'olive vierge sous atmosphère protectrice.
- Le temps entre le conditionnement et la consommation, doit être le plus court possible.
- Utiliser des emballages présentant les meilleures propriétés barrières aux gaz, humidité et la lumière.
- Pour effectuer le conditionnement des huiles d'olives vierges, prêtes à être expédiées, il faut choisir l'emballage qui convient le mieux à la destination finale. Ainsi, différents types d'emballages peuvent être utilisés, en fonction de la rotation du produit. De récentes études montrent qu'en cas de stockage prolongé, le système bag-in-box (casse-outre) est celui qui convient le mieux.

L'acidité, indice de peroxyde, l'absorbance dans UV, le temps d'induction, les tocophérols, les polyphénols, les composés volatiles et l'analyse sensorielle sont des variables significatives de l'auto-oxydation de l'huile d'olive. Pour éviter le risque de déclassement du produit dans la catégorie des huiles vierges, le développement de modèles efficaces de prévision de la durée de conservation est extrêmement important pour l'industrie de l'huile d'olive.

# **Références**

## **Bibliographiques**

### A

- **Abbadi, J; Afaneh, I; Ayyad, Z; Al-Rimawi, F; Sultan, W; Kanaan, K. (2014).** Evaluation of the effect of packaging materials and storage temperatures on quality degradation of extra virgin olive oil from olives grown in Palestine. *Am. J. Food Sci. Technol.*, 2, 162–174.
- **Abd El-Hamied ,W,A; Girgis, A.Y ; Magda H , Allam. (2019).** Effect of extraction systems on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Arab Univ. J. Agric. Sci., Ain Shams Univ., Cairo, Egypt* 27(4), 2167-2176
- **Alais, C ; Linden, G ; Midlo, L. (2003).** *Biochimie alimentaire*. Ed : Dunod, 245 (5) :51-71.
- **Amanda L, Clark ; Kathryn , M. (2010).** Effect of unsaturation in fatty acids on the binding and oxidation by myeloperoxidase: Ramifications for the initiation of atherosclerosis. *Bioorganic et Medicinal Chemistry Letters*, 20 (19): 5643.
- **Amiot ,M.J. (2014).** Olive oil and health effects: From epidemiological studies. to the molecular mechanisms of phenolic fraction. *OCL*, 21: 1-8
- **Amouretti ,M.C ; Comet ,G. (2000).** *Le Livre de l'olivier*. Edisud, Paris, 167p. Durbiano Claudine. M. C.
- **Angerosa, F. (2000).** Sensory quality of olive oils. In “Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties”. J. Harwood & R. Aparicio (Eds.), Aspen Publications Inc Gaithersburg, MD, USA.
- **Angerosa, F. (2002).** Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 639.
- **Angerosa, F; Mostallino ,R; Basti ,C ; Vito ,R. (2001).** Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chem.* 72: 19.
- **Angerosa ,F; Servili, M; Selvaggini ,R; Taticchi, A; Esposito, S ; Montedoro ,G.F. (2004).** Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. Chrom. A*, 1054: 17.
- **Aparicio, R ; Morales, M.T. (1998).** Characterization of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 46: 1116.
- **Aparicio, R ; Roda, L ; Albi, M.A ; Gutierrez, F. (1999).** Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4150–4155.
- **Armaforte, E; Mancebo-Campos , V; Bendini , A; Salvador ,M.D; Fregapane, G ; Cerretani , L. (2007).** Retention effects of oxidized polyphenols during analytical extraction of phenolic compounds of virgin olive oil. *J. Sep. Sci.* 30: 2401.

- **Ayton, J; Mailer, R.J; Haigh, A; Tronson, D; Conlan, D. (2007).**Quality and oxidative stability of Australian olive oil according to harvest date and irrigation. *J. Food Lipids*14, 138–156.
- **Aissaoui ,Ni ; Houari,M ; Zeghal , F .(2009).** Net work flow based approaches for integrated aircraft fleeting and routing *193(2) ; 591- 599.*

### B

- **Bendini, A; Cerretani, L; Carrasco-Pancorbo, A ; Gomez-Caravaca, A ; Segura-Cerretero, A ; Fernandez-Gutierrez, A ; Lercker, G. (2007).**Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12, 1679–1719.
- **Benicasa, C; De Nino, A; Lombardo, N; Perri, E; Sindona, G; Tagarelli, A. (2003).**Assay of Aroma Active Components of Virgin Olive Oils from Southern Italian Regions by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. *J. Agric Food Chem*, 51, pp. 733- 741.
- **Bendini, A ;Cerretani ,L .(2010).** Rpid Assayto evaluate the antioxidant capacity of phenols in virgin olive oil .p 625-635 .
- **Benlemlih ,M ; Ghanam ,J. (2016).** Polyphénols de l'huile d'olive trésors sante ! 2éme édition augmenté imprimé en France (Nouvelle Imprimerie Laballery),1<sup>ère</sup> partie, chapitre1 Page 48. ISBN 978–2–87211–159–6
- **Blecker , C ; Alloue, W ; Destain ,J ; Ghalfi, H ; Thonart ,P ; Aguedo ,M ;Wathelet,J. (2008).**Les lipases immobilisées et leurs applications, *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, (12).
- **Bodoira, R ; Torres, M ; Pierantozzi, P ; Aguate, F ;Taticchi, A ; Servili, M ; Maestri, D. (2016).** Dynamics of fatty acids, tocopherols and phenolic compounds biogenesis during olive (*Olea europaea* L.) fruit ontogeny. *J. Am Oil Chemists' Soc*, 93(9), 1289–1299.
- **Boskou , D; Blekas, G; Tsimidou M. (2006).** Olive oil composition, in *Olive Oil, chemistry and technology* (ed. D. Boskou), American oil Chemists society Press, Champaign Illinois, pages 41-72.
- **Boskou ,( 2009).** Olive oil mirror constituents and health (1) 12 -36.
- **Bubola, KB; Koprivnjak ,O; Sladonja, B ; Belobrajić, I. (2014).** Influence of storage temperature on quality parameters, phenols and volatile compounds of Croatian virgin olive oils. *Grasas Aceites* 65(3): 34–1.

### C

- **Caporaso, N. (2016).** Virgin Olive Oils: Environmental Conditions, Agronomical Factors and Processing Technology Affecting the Chemistry of Flavor Profile. *J Food Chem Nanotechnol* 2 (1): 21-31.

- **Caramia, G ; Gori, A ;Valli, E ; Cerretani, L. (2012).** Virgin olive oil in preventive medicine: From legend to epigenetics. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 114, pp. 375-388
- **Castillo-Luna, A; Criado-Navarro, I;Ledesma-Escobar ,CA;López-Bascón ,MA; Priego-Capote ,F. (2020).** The decrease in the health benefits of extra virgin olive oil during storage is conditioned by the initial phenolic profile. *Food Chem.*, 336:127730.
- **Ceci, L.N; Ramírez, D; Mussio, D. F; Mattar, S. B; Carelli ,A.A. (2017).**Biophenols and flavor in extra virgin olive oils from the San Juan province (Argentina). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(5), 643–654.
- **Choe ,E ; Min ,D.B. (2006).** Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety*. 5: 169.
- **Cicerale, S; Conlan, X.A; Sinclair, A.J; Keast, R.S. (2009).** Chemistry and health of olive oil phenolics. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 49, 218–236.
- **Cillard, J ;Cillard, P.(2006).** Mécanismes de la peroxydation lipidique et des anti-oxydations. *OCL* 2006 ; 13 : 24-9.
- **Cinquanta ,L; Esti ,M; La Notte E. (1997).**Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 1259.
- **CODEX alimentaire . (2015).** Norme pour les huiles d’olive et les huiles de grignons d’olive.
- **Conseil Oléicole International (2016).** Norme commerciale applicable aux huiles d’olive et aux huiles de grignons d’olive. N° 3/Rév. 8-Février 2015. Newsletter Marché Oléicole N° 105- Mai2016.
- **Cortesi, N ; Rovellini, P. (2004).**L’état d’oxydation de l’huile d’olive vierge: effet des antioxydant naturels. *Olivae*, 101 : 27-33.
- **Criado, M.N ; Morelló, J.R ; Motilva, M.J; Romero, M.P. (2004).** Effect of growing area on pigment and phenolic fractions of virgin olive oils of the Arbequina variety in Spain. *JAOCS J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, 633.
- **Cuvelier ,C ; Dotreppe ,O ;Istasse ,L (2003).** Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E, *Ann. Méd. Vét.* 147 315–324.
- **Cuvelier, M. E; M. N. Maillard. (2012).**Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oléagineux Corps Gras Lipides*19: 125– 132.

### D

- **Decker ,EA. (2002).** Antioxidant mechanisms. In: Akoh CC, Min DB, editors. *Food lipids*. 2nd ed. New York : Marcel Dekker Inc. p 517–42.

### E

- **Esposito, S ; Selvaggini, R ; Taticchi, A; Veneziani, G ; Sordini, B ; Servili, M. (2020).**Quality evolution of extra-virgin olive oils according to their chemical composition during 22 months of storage under dark conditions. *Food Chem.*, 311, 126044.

### F

- **Fregapane, G; Gomez-Rico, A; Inarejos, A.I;Salvador, M.D.(2013).** Relevance of minor components stability in commercial olive oil quality during the market period. *European Journal of Lipid Science and Technology* 115, 541–548.

### G

- **Gandul-Rojas, B; Roca, M; Gallardo-Guerrero, L. (2016).** Chlorophylls and carotenoids in food products from olive tree. In *Products from Olive Tree; Books on Demand: McFarland, WI, USA, 2016.*
- **Gargouri, B; Zribi, A;Bouaziz, M. (2015).** Effect of containers on the quality of Chemlali olive oil during storage. *JFST* 52, 1948e1959.
- **Gerde, Jose Arnaldo (2006).** Frying performance of soybean oils with reduced linolenate content and methods to monitor deteriorative changes, *Retrospective Theses and Dissertations* 905, 2006.
- **Ghanbari Shendi, E;Sivri Ozay ,D ;Ozkaya MT (2020b).** Effects of filtration process on the minor constituents and oxidative stability of virgin olive oil during 24 months storage time. *OCL* 27, 37.
- **Ghanbari Shendi ,E; Sivri Ozay ,D; Ozkaya ,MT;Ustunel ,NF. (2018).** Changes occurring in chemical composition and oxidative stability of virgin olive oil during storage. *OCL* 25(6): A602.
- **Ghanbari Shendi, E ;Sivri Ozay, D ; Ozkaya ,MT ;Ustunel ,NF. (2019).** Effects of filtration and storage on chemical composition and sensory properties of olive oil extracted from Beylik cultivar *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 11 (1), 31-41
- **Ghanbari Shendi ,E; Sivri Ozay, D;Ozkaya, MT ;Ustunel ,NF. (2020a).** Determination of chemical parameters and storage stability of extra virgin olive oil extracted by Mobile Olive Oil Processing Unit. *OCL* 27: 6.
- **Gómez-Alonso, S; Mancebo-Campos, V ; Salvador M.D ; Fregapane, G. (2007).** Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months' storage at room temperature. *Food Chem.* 100: 36
- **Gutierrez ,F ;Arnaud ,T ; Garrido, A. (2001).** Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *J Sci Food Agric* 81:1463–70

### H

- **Hernández ,ML ;Guschina ,I ; Martínez-Rivas ,J.M ;Mancha ,M ;Harwood ,J. (2008).** The utilization and desaturation of oleate and linoleate during glycerolipid biosynthesis in olive (*Olea europaea* L.) callus cultures. *J Exp Bot .* 59(9):2425-35.
- **Hall ,II ; C . A ;Cuppett ;S .L . ( 1997) .** Structure activities of naturel antioxidants .

### I

- **Iannone, A ; Rota, C; Bergamini , S ; Tomasi , A; Canfield ,LM. (1998).** Antioxidant activity of carotenoids: an electron-spin resonance study on  $\beta$ -carotene and lutein interaction with free radicals generated in a chemical system. *J Biochem Mol Toxicol* 12:299–304.
- **International Olive Council. (1996).** World Olive Encyclopaedia; International Olive Oil Council: Madrid, Spain, 1996; ISBN 9788401618819.
- **Iqdiam, B.M ; Welt, B.A ; Goodrich-Schneider, R ; Sims, C.A ; Baker, G.L ; Marshall, M.R. (2020).** Influence of headspace oxygen on quality and shelf life of extra virgin olive oil during storage. *Food Packag. Shelf Life*, 23, 100433.
- **Issaoui, M ; Ben, H; Kaouther, F. G; Brahmi, F; Chehab, H ; Aouni, Y; Mechri, B; Zarrouk, M.; Hammami, M. (2009).** Discrimination of some Tunisian olive oil varieties according to their oxidative stability, volatiles compounds and chemometric analysis. *J. Food Lipids*, 16, 164–186.

### J

- **Judde , A. (2004).** Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique: mécanisme, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelle application? *OCL* 11: 414–418.

### K

- **Keceli, T; Gordon, M. H. (2002).** Ferric ions reduce the antioxidant activity of the phenolic fraction of virgin olive oil. *J. Food Sci.*, 67, 943-947.
- **Keirsse, Julie. (2003).** “Spectroscopie Infrarouge Déportée : Mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique.” Rennes: Université de Rennes 1.
- **Kiritsakis, A ; Osman , M. (1995),** Effets du  $\beta$ -carotène et de l' $\alpha$ -tocophérol sur la stabilité photooxydative de l'huile d'olive, *Olivae*, 56, pages 25-8.
- **Kiritsakis, A.K. (1998).** Flavor components of olive oil. A review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 673.
- **Krichene, D ; Salvador, M. D; Fregapane, G. (2015).** Stability of Virgin Olive Oil Phenolic Compounds during Long-Term Storage (18 Months) at Temperatures of 5-50 degrees. *J. Agric Food Chem.*, 63(30), 6779-6786.
- **Kumar ,S ; Pandey ,A. K. (2013).** Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview. Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal Volume 2013, Article ID 162750, 16 pages

### L

- **Lanzón, A ; Albi, T ; Cert, A. et al.(1994).**The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. *J Am Oil Chem Soc* 71, 285–291

- **Lazzerini, C ; Cifelli, M ; Domenici, V. (2017).** Pigments in extra virgin olive oils produced in different Mediterranean countries in 2014: Near UV-vis spectroscopy versus HPLC-DAD. *LWT Food Sci. Technol.*, 84, 586–594.
- **Lazzerini, C ; Domenici, V. (2017).** Pigments in extra-virgin olive oils produced in Tuscany (Italy) in different years. *Foods* 7, 6, 25.
- **Lobo-Prieto, A ; Tena, N ; Aparicio-Ruiz, R ; Morales, M.T; García-González, D.L. (2020).** Tracking Sensory Characteristics of Virgin Olive Oils During Storage: Interpretation of Their Changes from a Multiparametric Perspective. *Molecules*, 25, 1686.
- **Lolis,A ;Badeka ,V ; Kontominas ,M.G (2020).** Quality retention of extra virgin olive oil, Koroneiki cv. packaged in bag-in-box containers under long term storage: Acomparison to packaging in dark glass bottles. *Food Packag. Shelf Life*26, December 2020, 100549
- **Lolis, A.; Badeka, A.V.; Kontominas, M.G. (2019).** Effect of bag-in-box packaging material on quality characteristics of extra virgin olive oil stored under household and abuse temperature conditions. *Food Packag. Shelf Life*, 21, 100368
- **Luna, G ; Morales, M.T ; Aparicio, R.(2006).**Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions. *Food Chem*, 98, 243–252.

### M

- **Mateos , R. (2002).** Caracterización de componentes fenólicos del aceite de oliva y su relación con la estabilidad oxidativa y el amargo. PhD Thesis, Universidad de Sevilla.
- **Medjkouh ,L ;Tamendjari , A ; Keciri ,S ;Santos ,J ; Antónia Nunes, M ;Oliveira , MBP. (2016).** Effect of olive fruit fly (*Bactrocera oleae*) on quality parameters, antioxidant and antibacterial activities of olive oil. *Food Funct* 1–29.
- **Metrohm , (2020)** test de rancimat.
- **Méndez, A; Falqué, E. (2007).**Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil.*Food Control*, 18, 521–529.
- **Miho, H; Moral, J; Lopez-Gonzalez, M. A ; Diez, C. M ; Priego-Capote, F. (2020).** The phenolic profile of virgin olive oil is influenced by malaxation conditions and determines the oxidative stability. *Food Chemistry*, 314..
- **Montealegre, C; Alegre, M.L.M; García-Ruiz, C. (2010).**Traceability markers to the botanical origin in olive oils. *J. Agric. Food Chem.*, 58, 28–38.
- **Morales, M.T;Aparicio-Ruiz, R; Aparicio,R. (2013).** Chromatographic methodologies: Compounds for olive oil odor issues. In *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*; Aparicio, R., Harwood, J., Eds.; Springer US:Boston, MA, USA,; pp. 261–309.



- **Morales, M.T; Ríos, J.J ; Aparicio, R. (1997).** Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: Flavors and o\_-flavors. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2666–2673.
- **Morello ,J.R ; Vuorela, S ; Romero, M.P ; Motilva, M.J ; Heinonen ,M. (2005).** Antioxydant activity of olive pulp and olive oil phenolic compounds of the Arbequina cultivar. *J. Agric. Food Chem.*53: 2002-2008
- **Murkovic ,M ; Lechner, S ; Pietzka ,A ; Bratacos ,M ;Katzojiannos, E. (2004).** Analysis of minor components in olive oil. *J. Biochem Methods*, 61: 155-160.

### N

- **Navajas-Porras, B ; Pérez-Burillo, S ; Morales-Pérez, J ; Rufián-Henares, J.A ; Pastoriza, S. (2020).**Relationship of quality parameters, antioxidant capacity and total phenolic content of EVOO with ripening state and olive variety. *Food Chem.*, 325, 126926.
- **Neugebauer, A ;Granvogl ,M ; Schieberle ,P (2020).**Characterization of the Key Odorants in High-Quality Extra Virgin Olive Oils and Certified Off-Flavor Oils to Elucidate Aroma Compounds Causing a Rancid Off-Flavor . *J. Agric. Food Chem.* , 68, 5927–5937
- **NF EN ISO 6886 juin (2009).** Corps gras d’origines animale et végétale. Détermination de la stabilité à l’oxydation (essai d’oxydation accéléré).
- **Ngai , C ;Wang , S (2015).** Filter or not? A review of the influence of filtration on extra virgin olive oil. *UC Davis Olive Center, Igarss 2014:* 1–14.
- **Ninfali, P ; Aluigy, G ;Bacchiocca, M ; Magniani, M. (2001).** Antioxydant capacity of extra-virgin olive oil. *AOCS J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78(3) : 243-247.

### O

- **Oueslati, I ; Anniva , C ; Daoud , D ;Tsimidou ,M.Z ; Zarrouk M. (2009).** Virgin olive oil (VOO) production in Tunisia: The commercial potential of the major olive varieties from the thearid Tataouine zone. *Food Chem*,112:733-741.
- **Owen ,Dj ;Onaghi ,P ;Young , J.C.Low ;N ; Erams ,P.R ; Bellarios , P ;New Hans , D; Filetitia ,P ;Travers ,A.A.(2000).**The structural basis for the recognition of a cetylated histone hub by the bromo domaine of histone acetyl transferase *gen5p*. *EMBOj* 19 (22): 6141 -9.

### P

- **Perrin, J. L. (1992).** Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. *Revue française des corps gras*, 39(1-2), 25-32.
- **Pietta ,P.G. (2000).** Flavonoids as antioxidants. *J Nat Prod*;63:1035–42.

- **Pinelli, P ; Galardi, C ; Mulinacci, N ; Vincieni, F.F ; Cimatro, A ; Romani, A. (2003.)** Minor polar compounds and fatty acid analysis in monocultivar virgin olive oils from Tuscany. *Food Chem*, 80: 331-336.
- **Pristouri, G ; Badeka, A ; Kontominas, M.G. (2010).** Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil *Food Contr.* 21, 412e418.
- **Psomiadou, E ; Tsimidou, M. (2002).** Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation studies. *J. Agric. Food Chem.* 50: 716.
- **Psomiadou, E ; Tsimidou, M. (1999).** On the role of squalene in olive oil stability. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4025-4032.

### R

- **Rahmani, M ; Saad, L (1989).** Photooxydation des huiles d'olive: influence de la composition chimique, *Revue française des corps gras*, 36, pages 355-60, 1989.
- **Rahmani, M. (2007).** Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. *Les Technologies de Laboratoire 2*: 18–21.
- **Rahmani, M. (1989).** Mise au point sur le rôle des pigments chlorophylliens dans la photo-oxydation de l'huile d'olive vierge. *Olivae*, 26, 30-32
- **Roca, M ; Mínguez-Mosquera, M. I. (2001).** Changes in chloroplast pigments of olive varieties during fruit ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(2), 832-839
- **Roca, M ; Gandul-Rojas, B ; Gallardo-Guerrero, L ; Mínguez-Mosquera, M.I. (2003).** Pigment parameters determining spanish virgin olive oil authenticity: Stability during storage. *AOCS J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80, 1237–1240.
- **Rotondi, A ; Bendini, A ; Cerretani, L ; Mari, M ; Lercker, G ; Toschi, T.G. (2004).** Effect of olive ripening degree on the oxidative stability and organoleptic properties of cv. Nostrana di Brisighella extra virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 4, 52, 3649–3654.
- **Rovellini, P ; Cortesi, N. (2002).** Liquid chromatography-mass spectrometry in the study of oleuropein and ligstroside aglycons in virgin olive oil: Aldehydic, dialdehydic forms and their oxidized products. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 79, 1–14.
- **Ryan, D ; Robardas, K ; Lavee, S. (1998).** Evaluation de la qualité de l'huile d'olive. *Olivae*, 72: 26-38

### S

- **Sanchez, J ; Harwood, J.L. (2002).** Biosynthesis of triacylglycerols and volatiles in olives. *Eur J Lipid Sci Technol.*, 104: 564-573. 10.1002/1438-9312(200210)104:9
- **Sanmartin, C ; Venturi, F ; Sgherri, C ; Nari, A ; Macaluso, M ; Flamini, G ; Quartacci, M.F ; Taglieri, I ; Andrich, G ; Zinnai, A. (2018).** The effects of

- packaging and storage temperature on the shelf-life of extra virgin olive oil. *Heliyon*, 4, e00888.
- **Sciancalepore ,V ;De Stefano ,G ; Piacquadio ,P . (2000).** Effects of the cold percolation system on the quality of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102 680-683.
  - **Servili, M ; Esposito, S ; Fabiani, R; Urbani ,S ;Taticchi, A et al. (2009).** Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology* 17(2): 76-84. doi: 10.1007/s10787-008-8014-y
  - **Shahidi ,F ; Ying Zhong , Y.(2010).**Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 4067–4079 |
  - **Sikorska, E ; Khmelinskii, I.V; Sikorski, M ; Caponio, F; Bilancia, M.T ; Pasqualone, A ; Gomes,T. (2008).** Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin olive oil during storage.*Int. J. Food Sci. Technol.*, 43, 52–61.
  - **Sinesio ,F ;Moneta, E ; Raffo, A et al. (2015).** Effect of extraction conditions and storage time on the sensory profile of monovarietal extra virgin olive oil (cvCarboncella) and chemical drivers of sensory changes. *LWT – Food Sci Technol* 63: 281–288..
  - **Solinas ,M ; Angerosa, F ;Cucurachi , A. (1987).** Connessione tra I prodotti di neoformazione ossidativa delle sostanze grasse e insorgenza del difetto di rancidità all’esame organolettico, Nota II. Determinazione quantitativa. *Riv. It. Sost. Grasse* 64: 137.
  - **Spatari, C ; De Luca, M ; Ioele, G ;Ragno, G. (2017).**A critical evaluation of the analytical techniques in the photodegradation monitoring of edible oils. *LWT Food Sci Technol*, 76, 147–155.
  - **Selamia ,R .(2018 ).** Etudes des varietes de huiles d’olives algeriennes pp 18- 22 .
  - **Tena, N ; Aparicio, R ; García-González, D.L. (2018).** Photooxidation effect in liquid lipid matrices: Answers from an innovative FTIR spectroscopy strategy with “mesh Cell” incubation. *J. Agric. Food Chem.*, 66, 3541–3549.
  - **Tripoli, E ; Giammanco ,M ;Tabacchi, G ; Di Majo ,D ; Giammanco, S ; La Guardia, M. (2005).** The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutr Res Reviews.* 18(1):98-112.
  - **Tuck, K. L ; Hayball, P. J. (2002).** Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 13(11), 636-644.
  - **Uncu, O ; Ozen, B. (2020).** Importance of some minor compounds in olive oil authenticity and quality. *Trends Food Sci. Technol.*, 100, 164–176. 99.

- **Uylaser, V ; Yildiz, G. (2014).** The historical development and nutritional importance of olive and olive oil constituted an important part of the Mediterranean diet. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 54, 1092–1101.

### V

- **Velasco , J ; Dobarganes, C. (2002).** Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 661.
- **Vichi, S ; Pizzale, L ; Conte, L.S ; Buxaderas, S ; López-Tamames, E. (2003).** Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: Modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 6564–6571
- **Viola ,P. (1997).** L’huile d’olive et la santé. Ed. Espagne, Conseil Oléicole International.
- **Visioli, F; Galli, C. (2002).** Biological properties of olive oil phytochemicals. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 42, 209–221.

### W

- **Wolf ,J.P. (1968).** In: manuel d’analyse des corps gras ; Azoulay éditeur, paris.

### Y

- **Yamani, M ; El Sakar ,EH ; Mansouri ,F ; Serghini-Caid, H ; Elamrani , A ; Rharrabti ,Y (2019).** Effect of pigments and total phenols on oxidative stability of monovarietal virgin olive oil produced in Morocco. *Riv Ital Sostanze Gr* 96, 17-24

### Z

- **Zarrouk, M ; Marzouk, B ; Ben Miled ,D ; Chérif , A .(1996).** Accumulation de la matière grasse de l’olive et l’effet du sel sur sa composition. *Olivae*, 61: 41-45.
- **Zhu, H ; Wang, S.C ; Shoemaker, C. F. (2016).** Volatile constituents in sensory defective virgin olive oils. *Flavour Fragrance J.*, 31, 22–30.

## Résumé

Le caractère unique de l'huile d'olive par rapport aux autres huiles est dû à l'abondance d'acides gras, monoinsaturés et polyinsaturés, mais aussi à la présence de nombreuses molécules bioactives, comme les hydrophiles phénols, phytostérols, tocophérols et carotènes qui offrent plusieurs propriétés fonctionnelles ainsi qu'une longue durée de stockage en raison de leur grande stabilité à l'oxydation.

L'oxydation, est un processus inévitable il existe deux processus l'auto-oxydation dépend de plusieurs facteurs qui sont, entre autres, le degré d'insaturation de l'huile, les acides gras libres, la présence de traces métalliques et d'eau, l'emballage utilisé, la température ambiante, l'oxygène et la lumière. En revanche, la photooxydation est affectée par la quantité totale de pigments chlorophylliens et d'antioxydants.

La composition de l'EVOO est le résultat de plusieurs facteurs comme le potentiel génotypique, les facteurs environnementaux, la maturation des fruits, le moment de la récolte, les facteurs agricoles (irrigation, lumière du soleil, gestion du verger) et aussi des facteurs technologiques comme la méthode appliquée pour l'extraction de l'huile ou les conditions de stockage. La concentration des composants mineurs et majeurs du fruit change et dépend de toutes ces variables. La bonne conservation des huiles d'olive est la résultante de l'ensemble des paramètres, actions et processus mis en oeuvre du verger à l'embouteillage.

**Mots clés:** huile d'olive, oxydation, Stabilité oxydative, stockage, antioxydants.

## Abstract

The uniqueness of olive oil compared to other oils is due to the abundance of fatty acids, monounsaturated and polyunsaturated, but also to the presence of many bioactive molecules, such as hydrophilic phenols, phytosterols, tocopherols and carotenoids. Which offer several functional properties as well as a long shelf life due to their high oxidation stability.

Oxidation is an inevitable process there are two processes the auto-oxidation depends on several factors which are, among others, the degree of unsaturation of the oil, free fatty acids, the presence of metallic traces and water, packaging used, ambient temperature, oxygen and light. In contrast, photo oxidation is affected by the total amount of chlorophyll pigments and antioxidants.

The composition of EVOO is the result of several factors such as genotypic potential, environmental factors, fruit ripening, time of harvest, agricultural factors (irrigation, sunlight, and orchard management).

And also technological factors such as the method applied for oil extraction or the storage conditions. The concentration of the minor and major components of the fruit changes and depends on all these variables. The good conservation of olive oils is the result of all the parameters, actions and processes implemented from the orchard to bottling

**Keywords:** olive oil, oxidation, oxidative stability, storage, antioxidants.