



Laboratoire  
d'Instrumentation  
et Sciences de l'Analyse



MEthodologie, Traitement de l'Information  
en Chimie Analytique

# Stabilité et Conservation des huiles d'olive vierges

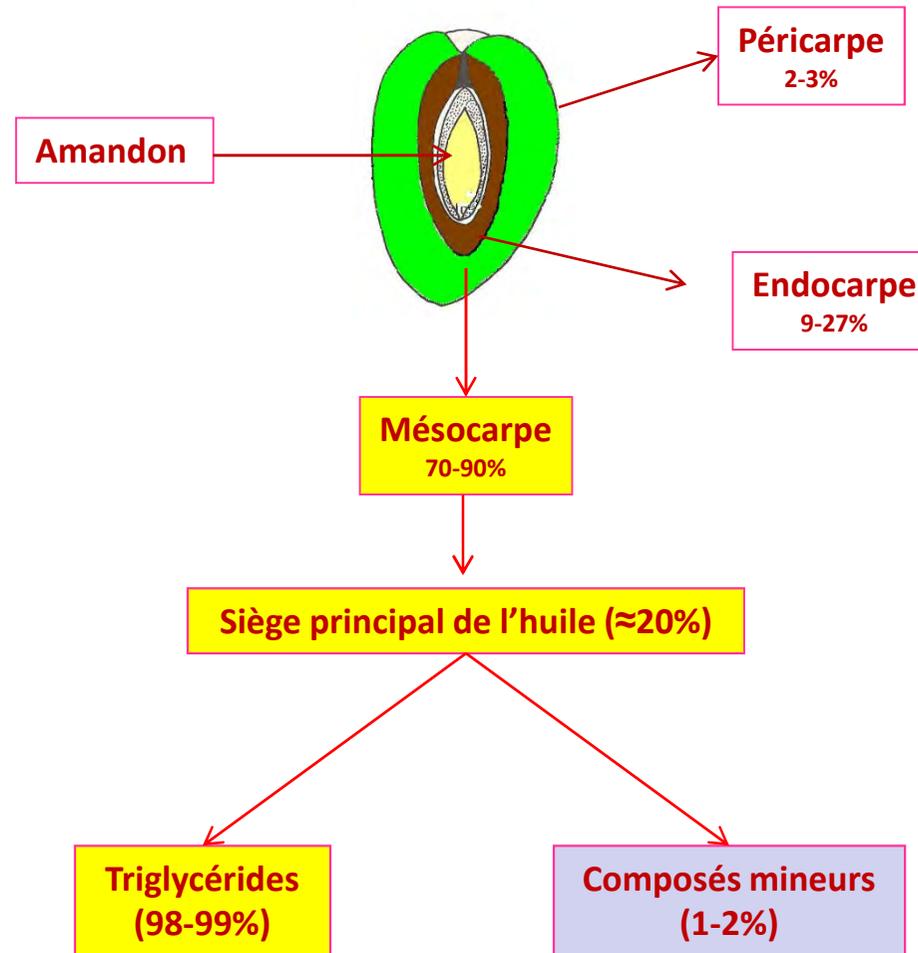
## Paramètres influents-Contrôle-Prévisions

**Jacques Artaud**

Professeur émérite



## Olive et Huile



# 1- Rappel sur les compositions des olives et des huiles d'olive



Triglycérides



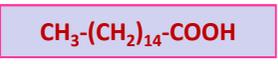
14 Acides gras

+

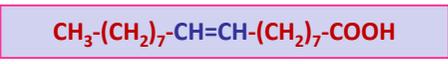
Glycérol



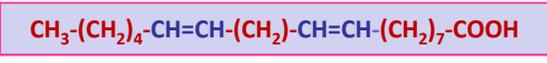
Acide palmitique



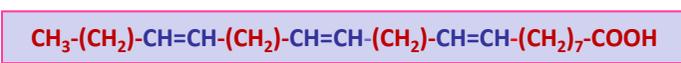
Acide oléique ( $\omega 9$ )



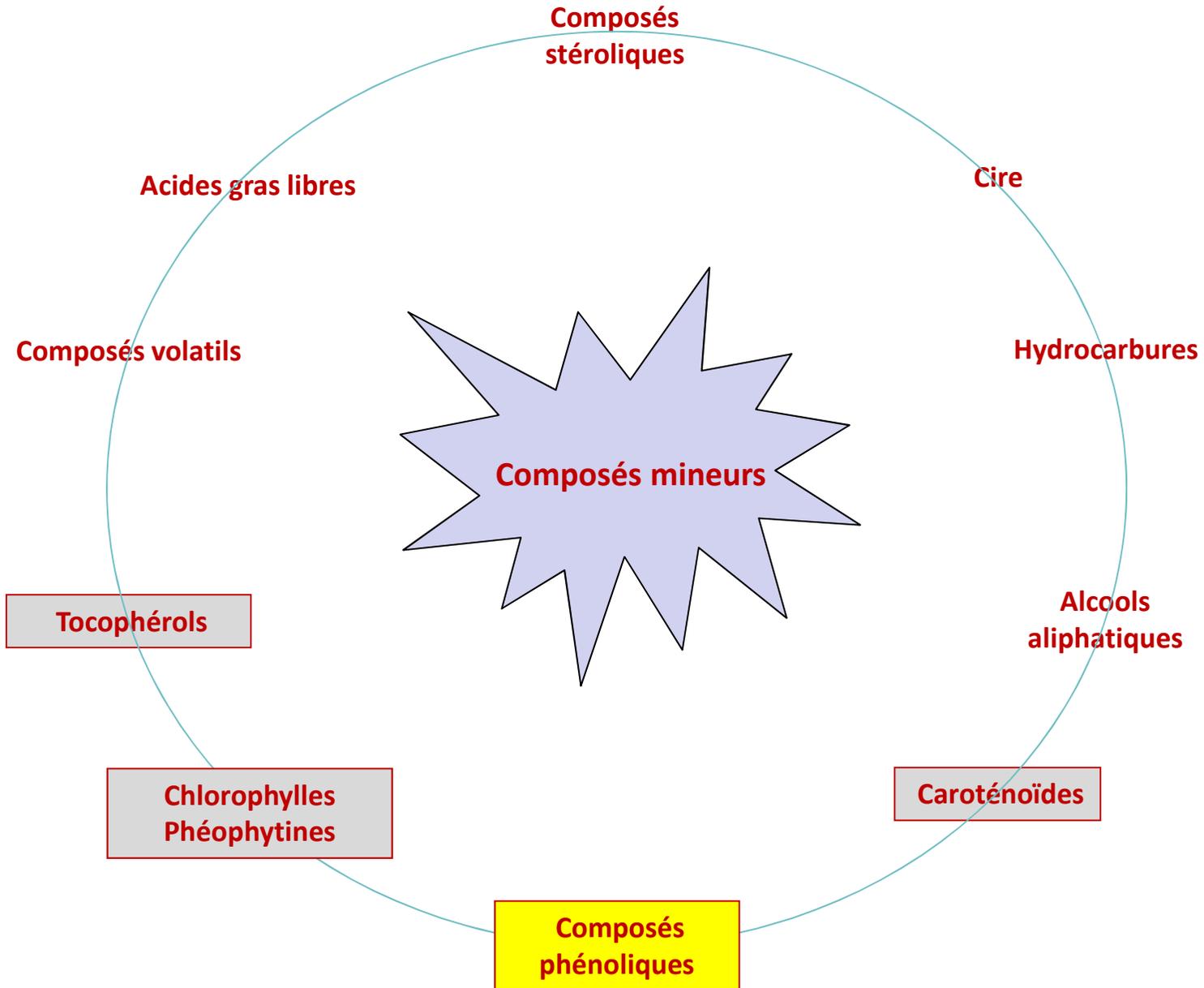
Acide linoléique ( $\omega 6$ )



Acide linoléique ( $\omega 3$ )

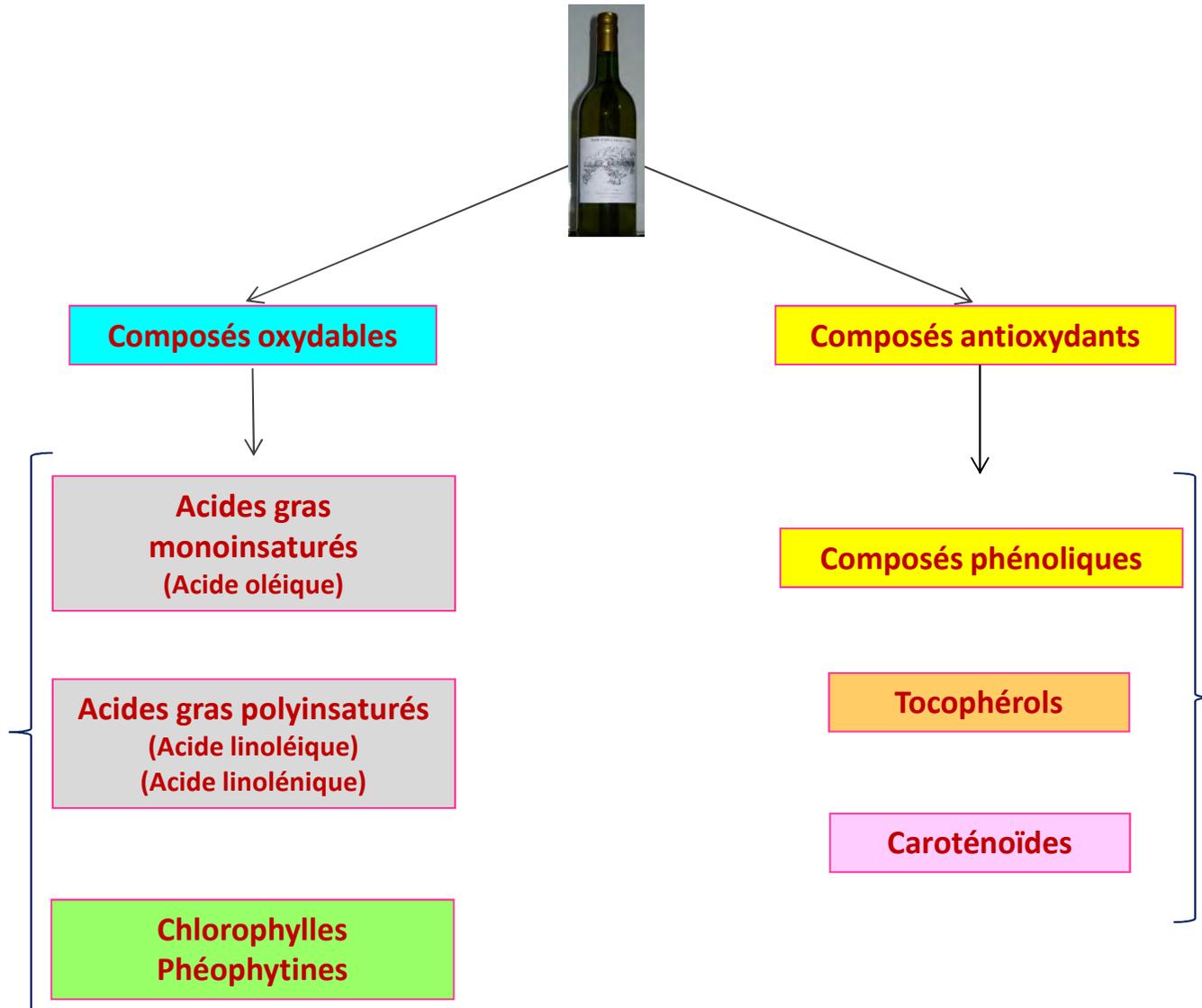


1- Rappel sur les compositions des olives et des huiles d'olive



## 1- Rappel sur les compositions des olives et des huiles d'olive

Les principaux composés qui jouent un rôle dans la stabilité et la conservation de l'huile.



# 1- Rappel sur les compositions des olives et des huiles d'olive

Les principaux composés qui jouent un rôle dans la stabilité et la conservation de l'huile.

## Autoxydation de l'acide linoléique

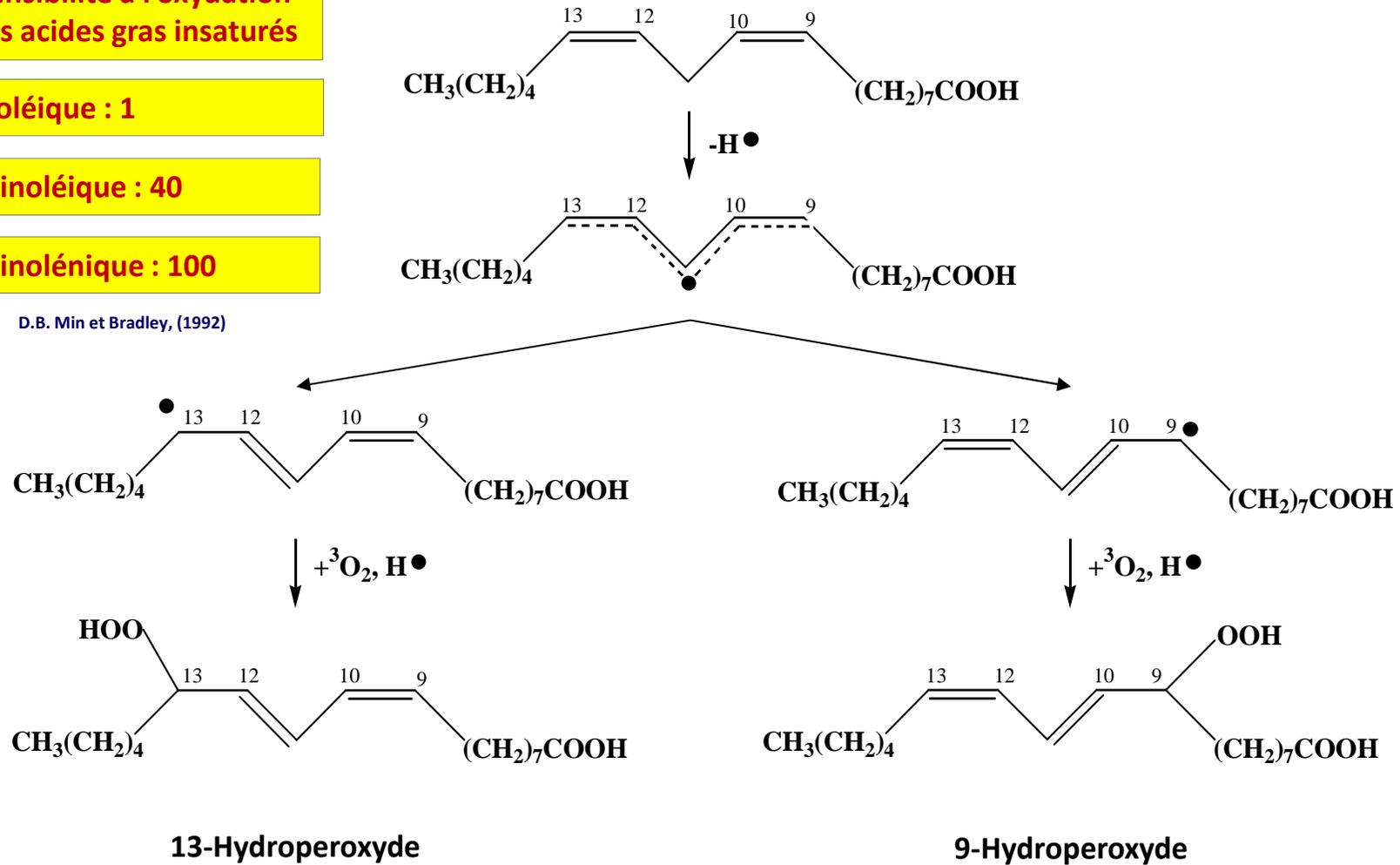
Sensibilité à l'oxydation  
des acides gras insaturés

A. oléique : 1

A. linoléique : 40

A. linolénique : 100

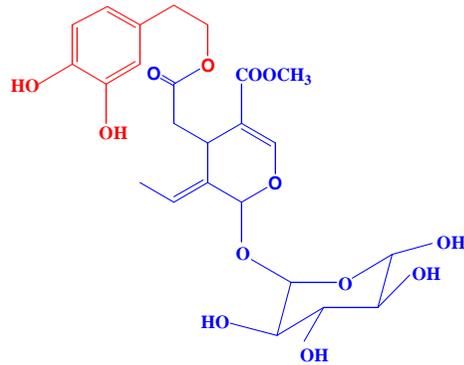
D.B. Min et Bradley, (1992)



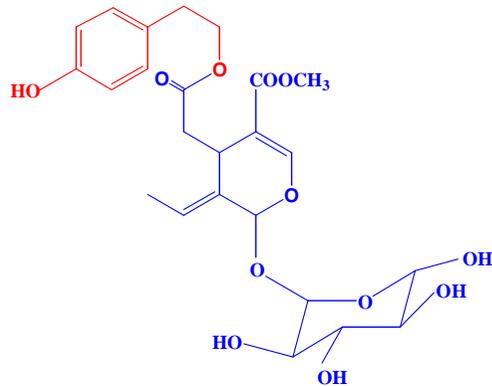
Détection par  $\text{K}_{232}$

## Quelques composés phénoliques présents dans les olives et l'huile

**Olives, Feuilles, Margines**  
**Hydrophile**



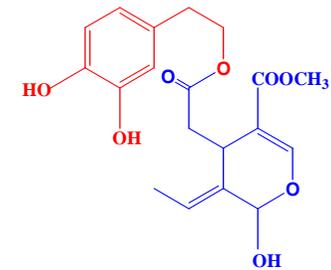
**Oléuropéine**



**Ligstroside**

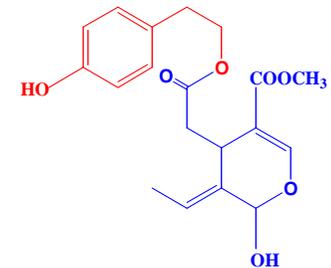
- Glucose  
→

**Huiles**  
**Lipophile**



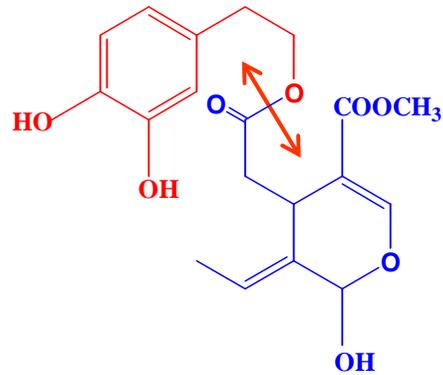
**Oléuropéine aglycone**

- Glucose  
→



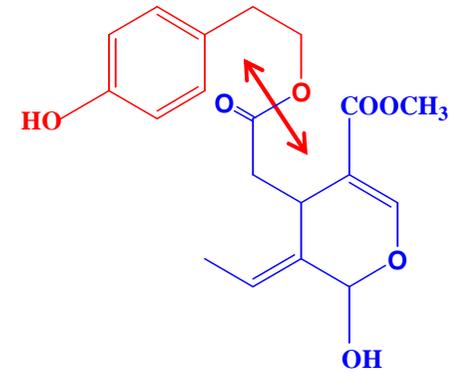
**Ligstroside aglycone**

## Quelques composés phénoliques présents dans l'huile



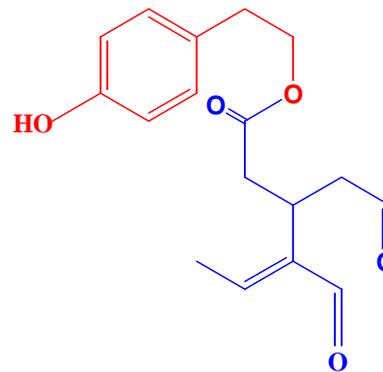
**Oléuropéine aglycone**

**amer**



**Ligstroside aglycone**

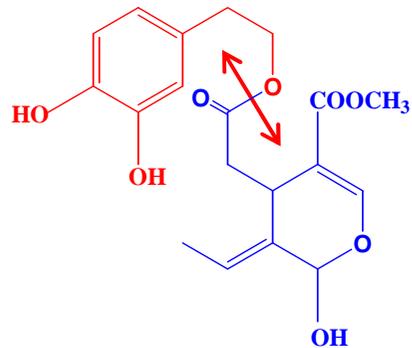
**astrigent**



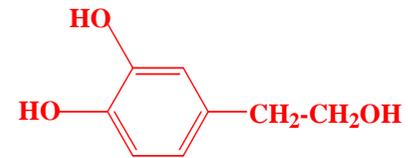
**Oléocanthal**

**ardent**

## Quelques composés phénoliques présents dans l'huile



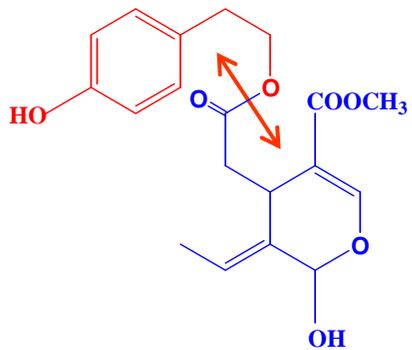
**Oléuropéine aglycone**



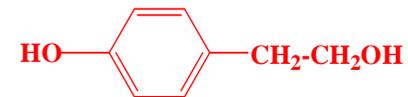
**Hydroxytyrosol**  
Antioxydant



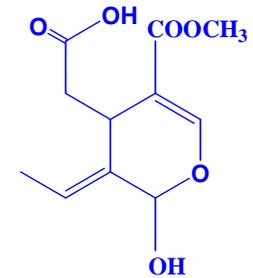
**Acide élénolique**



**Ligstroside aglycone**



**Tyrosol**  
Peu ou pas antioxydant



**Acide élénolique**



**La bonne conservation des huiles d'olive est la résultante de l'ensemble des paramètres, actions et processus mis en œuvre du verger à l'embouteillage**





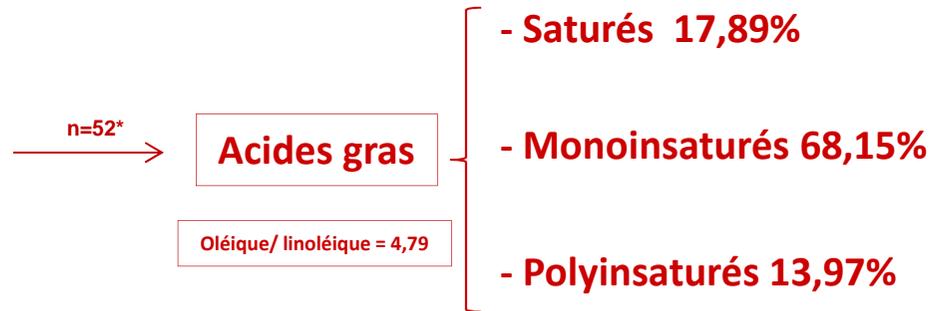
**La conservation des huiles  
d'olive commence au verger**

**La nature des variétés est  
essentielle à la qualité des  
huiles d'olive et à leur  
conservation.**





Salonenque



- Saturés 11,68%
- Monoinsaturés 81,93%
- Polyinsaturés 6,42%



Tanche



Au cours de la maturation,  
la composition chimique de  
l'huile dans les olives  
évolue.



Variété Aglandau





*Dacus oleae*, le principal ennemi de l'olive.



**Les olives infestées donnent de l'huile de mauvaise qualité.**

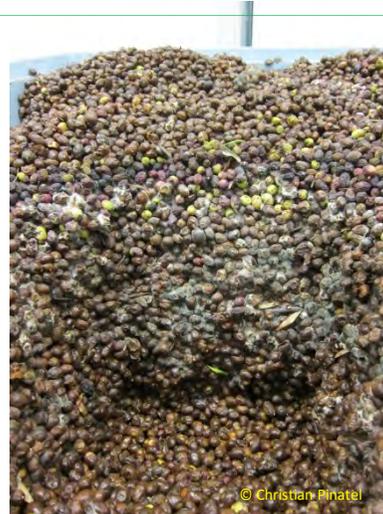


Récolte peu traumatisante  
pour les olives





**Stockage en tas. Moisissures,  
fermentations aérobie et anaérobie**





© Denis Ollivier

**Stockage en tas. Moisissures,  
fermentations aérobie et anaérobie**



Stockage en caisse ajourée  
ou en palox





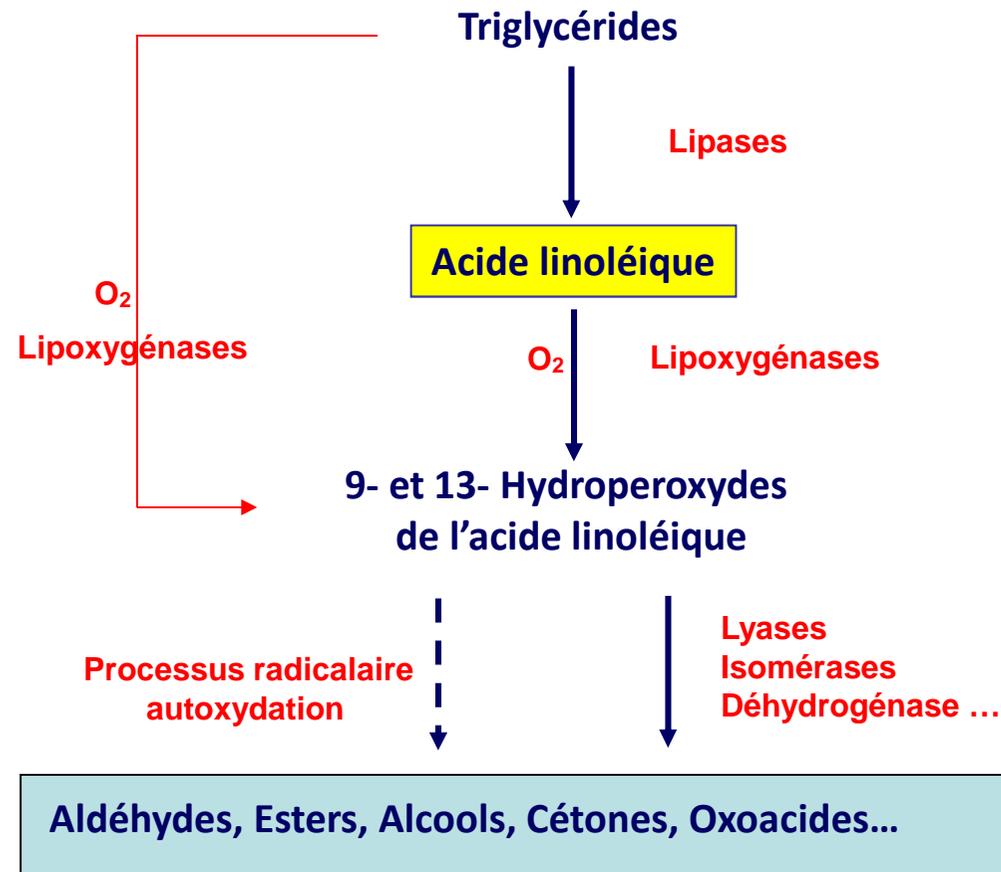
**Malaxage à l'air**

**Malaxage à l'abri de l'air**



La diminution de la quantité d'oxygène est bénéfique pour la qualité de l'huile\*.

\*Servili et al. (2008). *J. Agric. Food Chem.* 56, 10048–10055.



**Optimisation des teneurs en composés aromatiques et en composés phénoliques**

**Moulin traditionnel**

**Récupération huile et margines dans bacs en matière plastique**



**Points délicats**  
- contact avec l'air  
- propreté scourtins

**Décanteur horizontal  
continu**



© Denis Ollivier



Récupération de l'huile à la feuille



Récupération de l'huile après centrifugation

$\approx 4\text{mg/L}$  ← oxygène dissous<sup>1,2</sup> →  $\approx 8\text{mg/L}$

Oxygénation et Oxydation de l'huile

<sup>1</sup>A. Parenti et al., (2007), Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109, 1180-1185.

<sup>2</sup>J. Ph. Bonnet et J. Artaud, (2012), résultats personnels.

**Faut-il filtrer ou pas les huiles?**



**Huile filtrée verte**

**Présence de chlorophylles**

**Huile non filtrée marron**

**Chlorophylles dégradées:  
Phéophytines, Pyropheophytines**

**Faut-il filtrer ou pas les huiles?****Facteurs négatifs**

Diminution de la teneur en **phénols**  
**glucosides** contenus dans les  
margines + les lies

✓ Diminution de la stabilité  
oxydative

**Facteurs positifs**

Elimination des margines et des lies

- ✓ Prévention des fermentations anaérobies
- ✓ Diminution de l'hydrolyse des triglycérides
- ✓ Préservation des sécoiridoïdes



Embouteillage



© Christian Pinatel



© Jacques Artaud

- ✓ Matériaux opaques
- ✓ Minimum d'air

Stockage

**Au cours du stockage des huiles d'olive vierges, plusieurs phénomènes se produisent ou peuvent se produire :**

-  **Hydrolyse des trigycérides**
-  **L'oxydation des huiles**
-  **La fermentation des huiles**

**Dans les trois cas, les huiles subissent des modifications :**

-  **chimiques**
-  **organoleptiques**

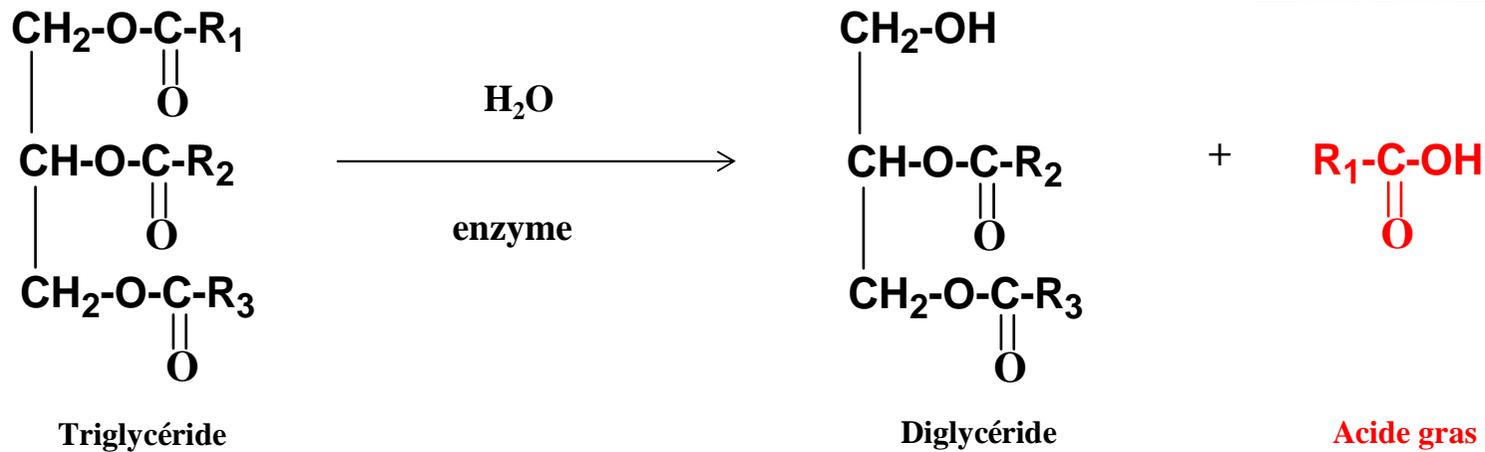


Les modifications peuvent être positives ou négatives :

- ↪ hydrolyse négative : **augmentation de l'acidité**
- ↪ hydrolyse positive : **diminution de l'amertume et de l'ardence**
- ↪ oxydation chimique négative : **rancissement**
- ↪ fermentation négative : **défaut de lies, vineux...**



## Hydrolyse des triglycérides: augmentation de l'acidité



**Olives infestées, abimées ou fermentées**



**Huiles contenant des margines lors du stockage**



**Huiles exemptes de margines. Vieillessement naturel.  
Augmentation de l'acidité d'environ 10% par an.**



**Oxydation des acides gras**

**Facteurs négatifs**

- ✓ Autoxydation
- ✓ Photo-oxydation



**Apparition de défauts**

**Facteurs positifs**

- ✓ Oxydation enzymatique



**Développement d'arômes**



Lors du stockage, les huiles subissent un vieillissement dû aux réactions de certains constituants en contact avec l'oxygène de l'air **dissous**.

Ce vieillissement est **inéluçtable**.

Il existe deux grands processus d'oxydation des huiles d'olive:

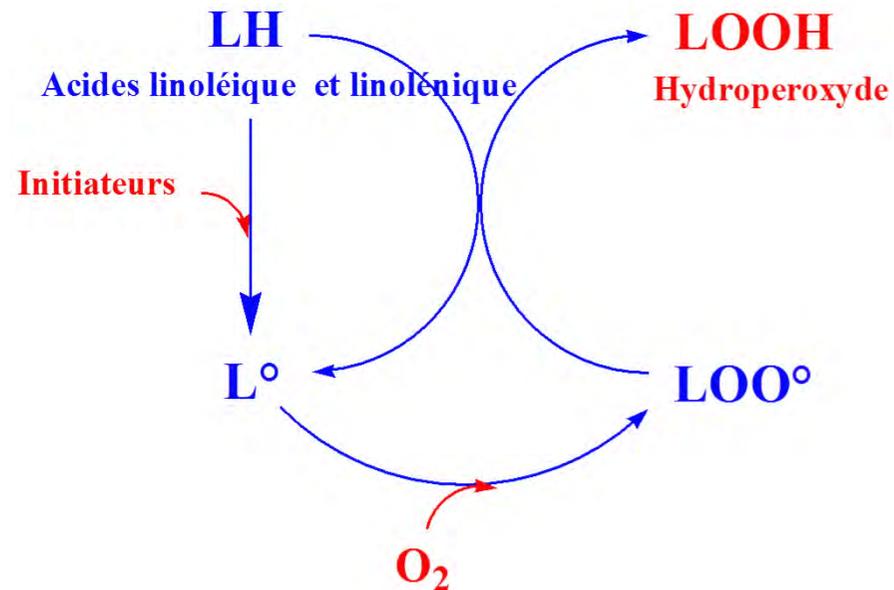
- l'autoxydation des acides gras
- La photo-oxydation des acides gras

**L'autoxydation est la cause principale de la dégradation des huiles d'olive au cours du stockage**

La réaction d'**autoxydation** est une **réaction radicalaire**.

La réaction de l'oxygène avec les **lipides insaturés** comprend trois étapes:

- ✓ l'Initiation de radicaux libres;
- ✓ la propagation de la réaction;
- ✓ l'arrêt de la réaction.



### Initiation de radicaux libres



Initiateurs : métaux, lumière, chaleur



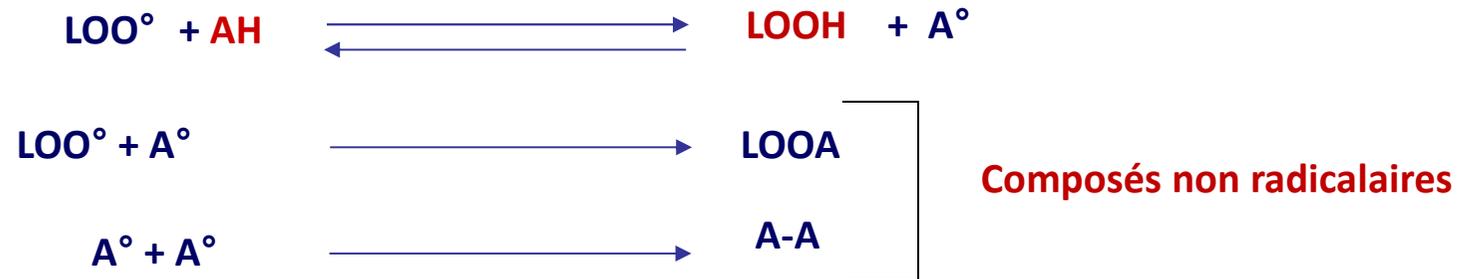
### Propagation





## Arrêt de la réaction

Les antioxydants **AH** peuvent arrêter la réaction en réagissant avec  $\text{LOO}^\circ$ .



**AH** : certains composés phénoliques principalement les ortho-diphénols.

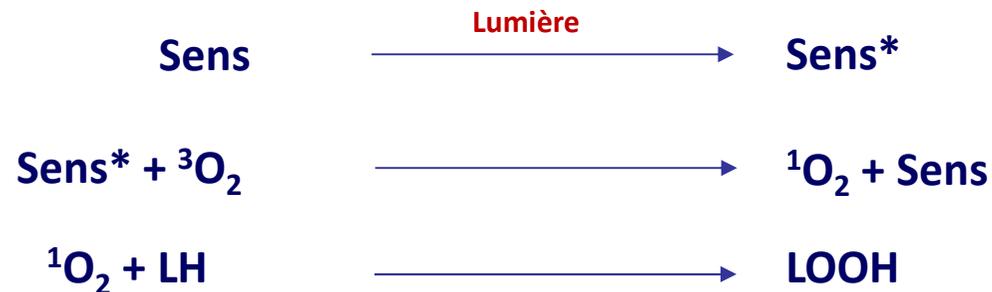
**LOOH** se décompose pour donner des composés qui donnent des défauts organoleptiques aux huiles.

La **photo-oxydation** est un processus non radicalaire contrairement à l'auto-oxydation.



Elle nécessite de la **lumière** et un **photo-sensibilisateur**.

L'**oxygène triplet**  $^3\text{O}_2$  est activé en **oxygène singulet**  $^1\text{O}_2$  par transfert d'énergie provenant du photo-sensibilisateur excité.



**Sens: Chlorophylles a et b, Phéophytines a et b**

LOOH se décompose pour donner des composés qui donnent des défauts organoleptiques aux huiles.

**Les composés phénoliques n'ont pas d'activité antioxydante vis-à-vis de la photo-oxydation.**



Le  **$\beta$ -carotène** agit comme **protecteur** de l'huile en désactivant l'oxygène singulet produit par les composés chlorophylliens.

Cependant les produits de dégradation du  **$\beta$ -carotène** agissent comme prooxydants à l'obscurité alors qu'ils n'ont pas d'activité à la lumière.

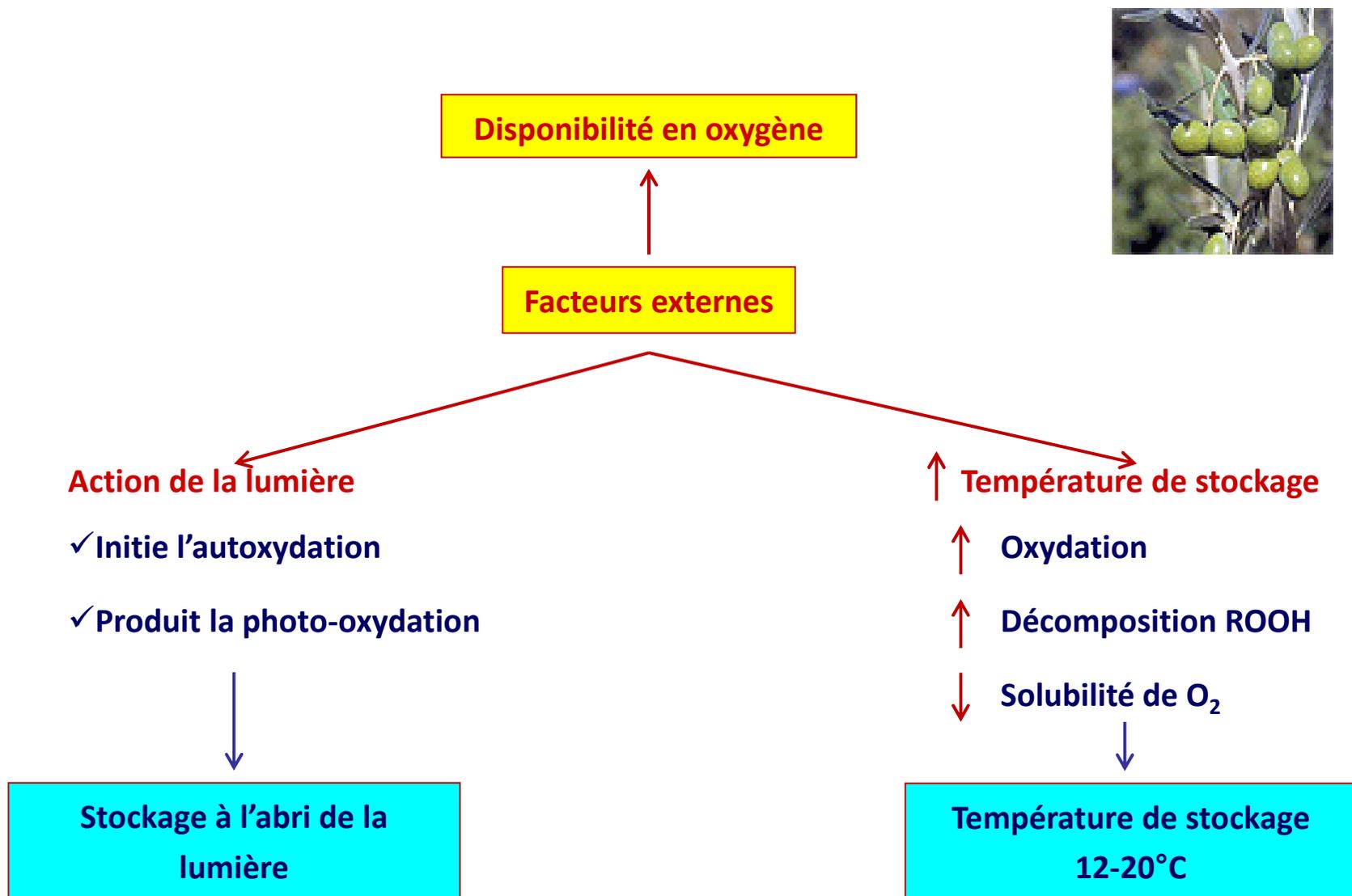
Certains **composés phénoliques** (oléuropéine aglycone, hydroxytyrosol...) et l' $\alpha$ -tocophérol sont des inhibiteurs puissants de l'autoxydation.

Les huiles d'olive vierges sont d'autant plus stables à l'oxydation que les teneurs en composés **antioxydants** sont plus élevées.



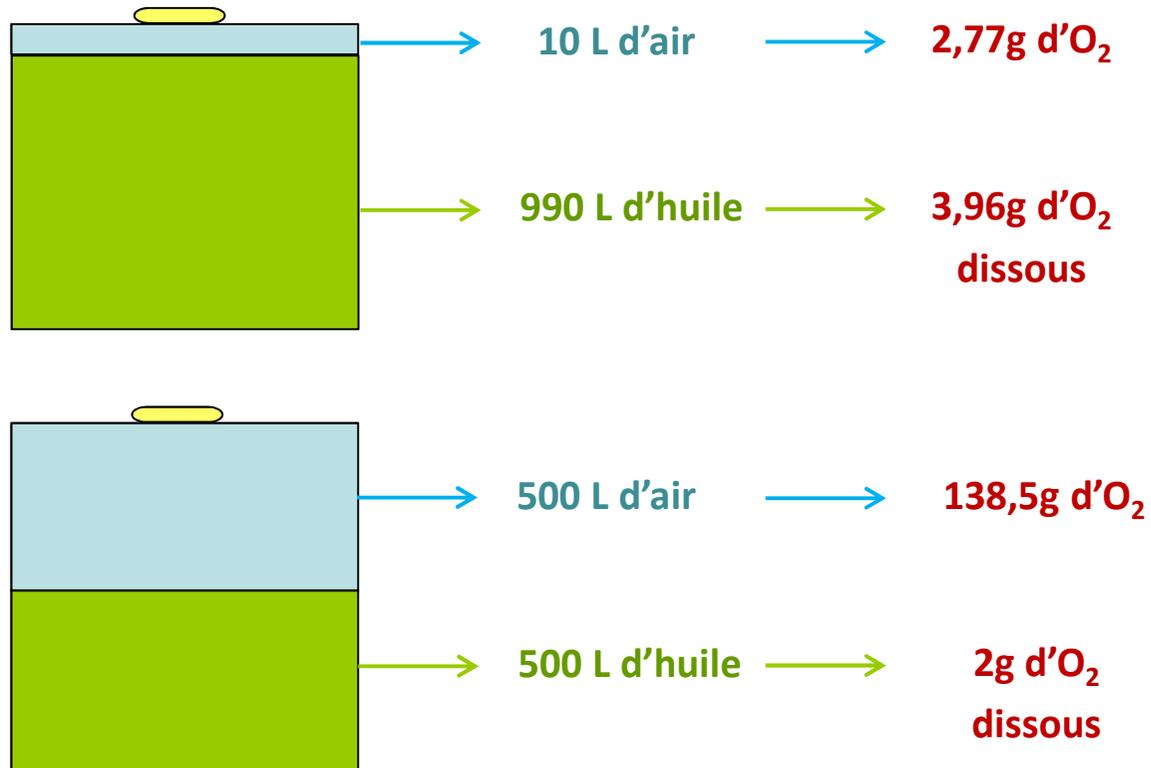
Malheureusement, certains composés anti-oxydants participent très fortement, en fonction de leurs concentrations, à l'**ardence** et à l'**amertume** des huiles, ce qui rend certaines huiles inconsommables en l'état.

Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la teneur en antioxydants et la commercialisation d'huiles acceptables par les consommateurs.



## Disponibilité en oxygène

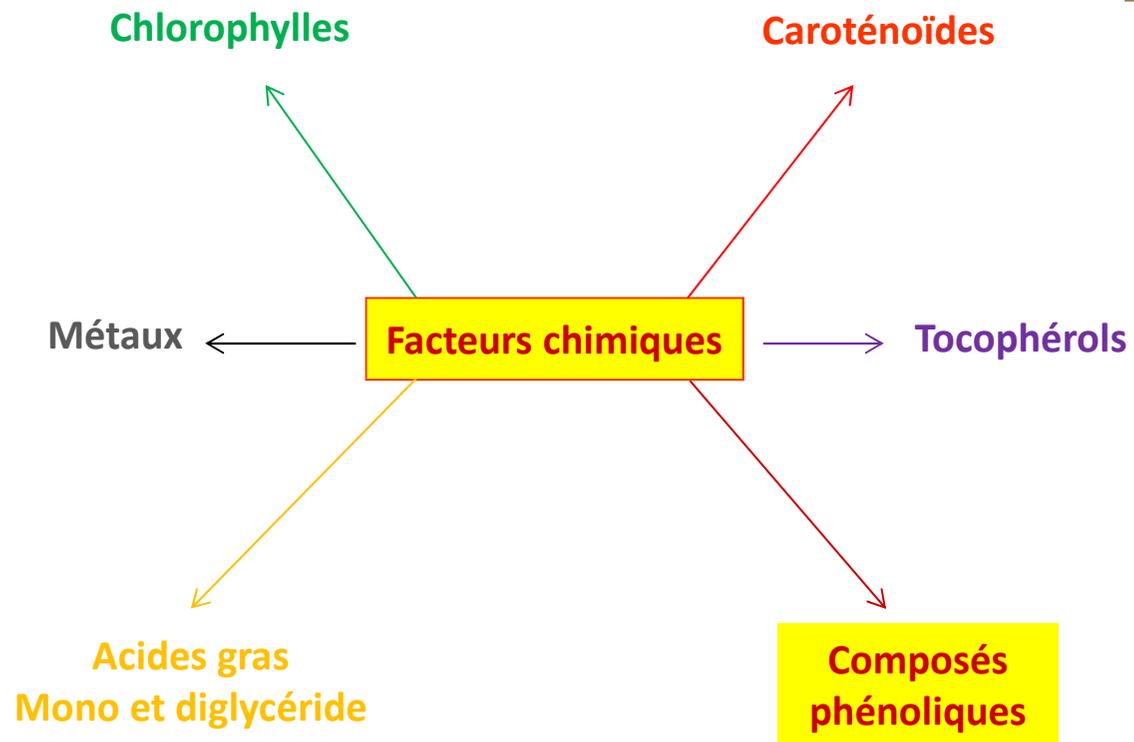
## Cuve 1000 L



1L d'huile 4mg d'oxygène

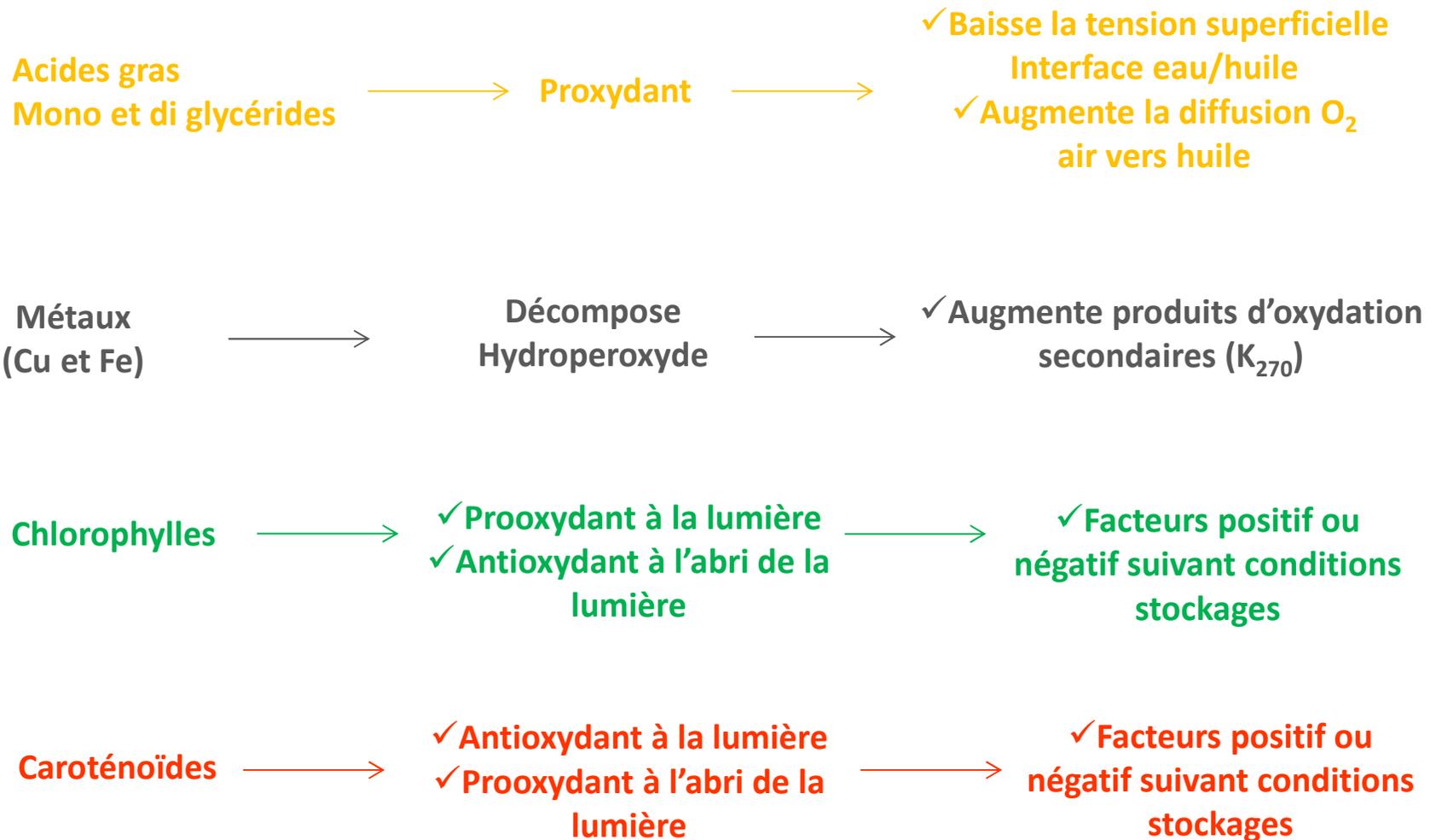
1L d'air (20°C): 1,204g dont 0,277g d'oxygène

- ✓ Ciel de cuve à minimiser
- ✓ Inertage du ciel de cuve



A. Bendini et al., **2010**, Ital. Food & Beverage Technol. LX, 5-18.

E. Choe, and D. B. Min, **2006**, Comprehensive Rev. in Food Sci. and Food Safety, 5, 169-180.





$\alpha$ -Tocophérols  $\longrightarrow$  Antioxydant faible  $\longrightarrow$  ✓ Ralenti l'oxydation

Composés phénoliques  $\longrightarrow$  Certains sont des antioxydants puissants  $\longrightarrow$  ✓ Ralenti l'autoxydation

**Fermentation**

Au cours du stockage des huiles, il apparaît un dépôt au fond des cuves.



**Lies**

(marginés et matières solides)

(Eau, sucres, protéines, enzymes et microorganismes)



**milieu favorable à un développement de microorganismes.**



**Possibilité de fermentation : défaut typique de lies.**



**Filtration**

## Indices de qualité essentiels



**Acidité** (Olive et huile)



**Détermination de la teneur en alkyl esters** (Olive et huile)



**Indice de peroxyde** (prudence sur l'interprétation) (Huile)



**Extinction spécifique en UV:  $K_{232}$  et  $K_{270}$**  (Huile)



**Analyse organoleptique** (Huile)

Règlement (EU) n°61/2011 de la Commission du 24 janvier 2011

**Est-il possible de prévoir la stabilité d'une huile?**



**Détermination de la stabilité oxydative par le Rancimat**



**Pouvoir anti-radicalaire**



**Dosage des phénols totaux par absorptiométrie: Folin-Ciocalteu**

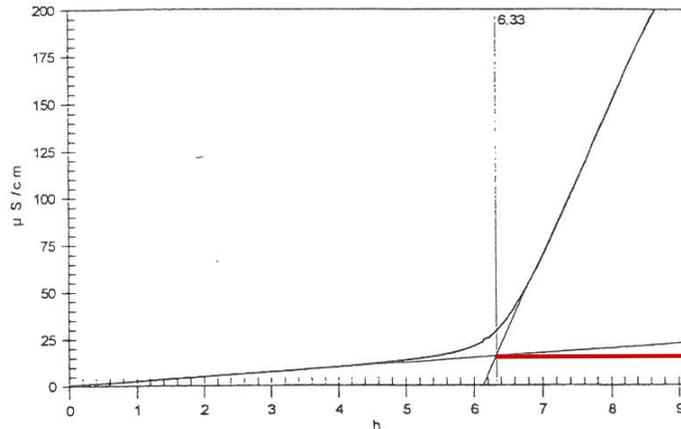


**Dosage des phénols totaux par chromatographie en phase liquide (HPLC)**

## Est-il possible de prévoir la stabilité d'une huile?



### Détermination de la stabilité oxydative par Rancimat



Oxydation acc el r e 100-130 C

Mesure conductimétrique

Détermination d'un temps d'induction



### Pouvoir anti-radicalaire

Test du DPPH. Mesure du pi age du radical libre 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. Mesure à 517 nm.

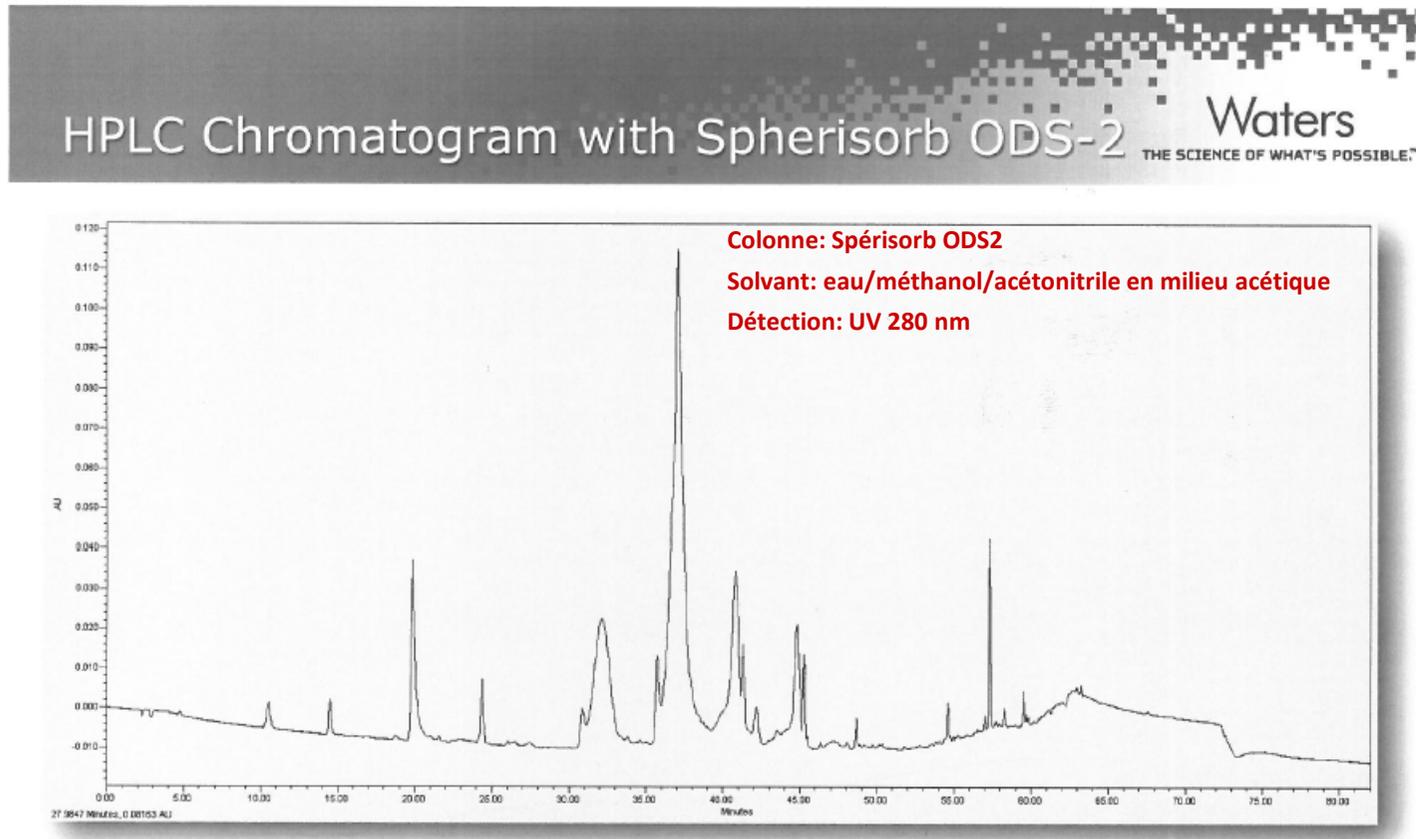


### Dosage des phénols totaux par absorptiométrie: Folin-Ciocalteu

Réactif de Folin : h t ropolyphosphotungstates-molybdates. Coloration bleue. Mesure à 760 nm.



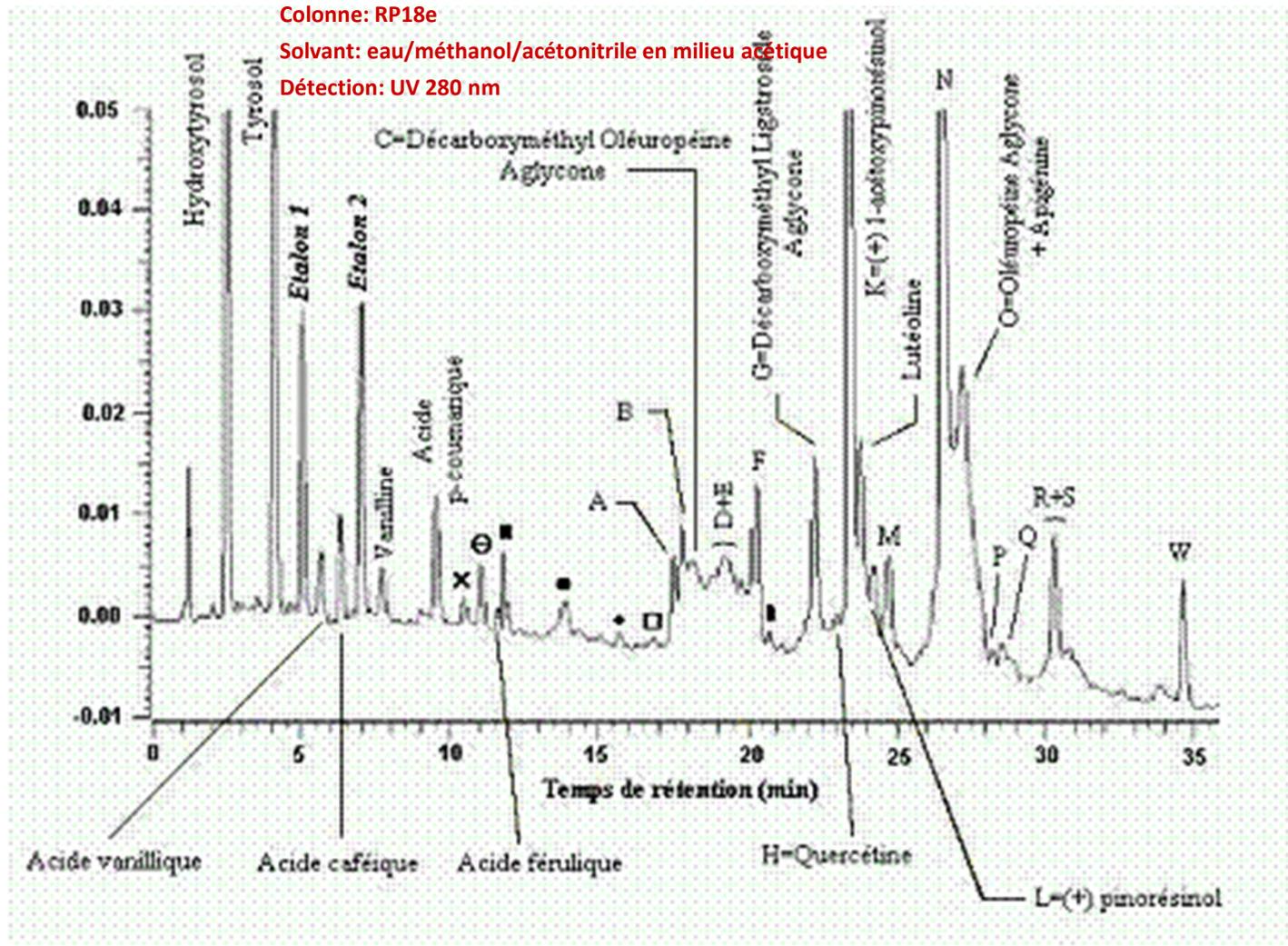
## Dosage des phénols totaux par chromatographie en phase liquide (HPLC)



Original HPLC Method using an Spherisorb ODS-2 column  
**Run Time: 82 min**



## Dosage des phénols totaux par chromatographie en phase liquide (HPLC)



D. Ollivier et al., 2004, *Ann. Fals. Exp. Chim.* N 965, 169-196

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



Utiliser des caisses ajourées ou des palox



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 (vapeurs essence ou gas-oil, fumées, composés aromatiques ...)**



**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)**



**Merci de votre attention**