



Maîtriser la qualité de l'huile

Patrick Carré – Terres Inovia



Plan

- **Principaux constituants des huiles végétales**

Acides gras et triglycérides

Composés mineurs

- **Altération :**

Activité lipasique, libération des acides gras

Oxydation, le rancissement

- **Qualité organoleptique**

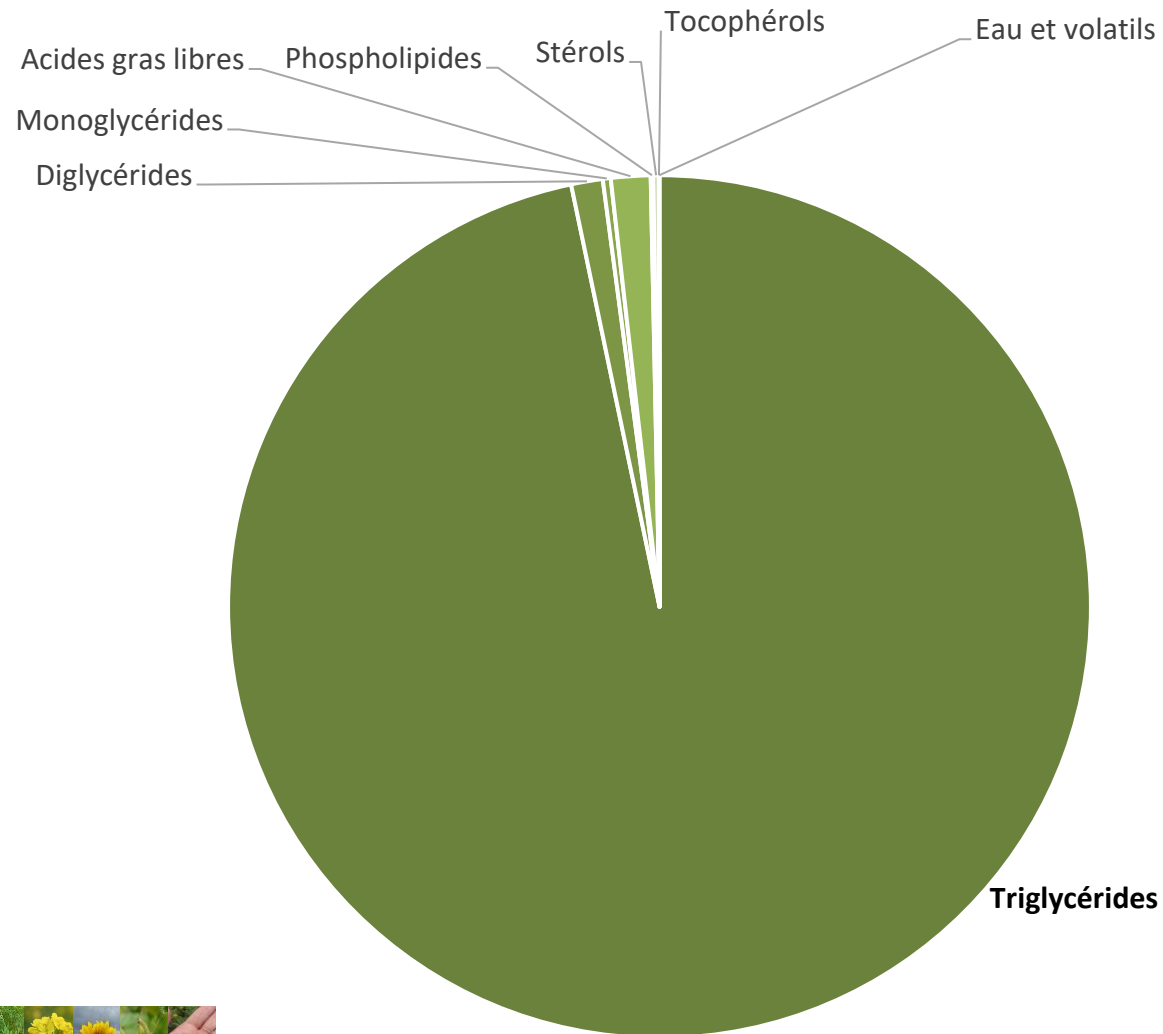
Produire des huiles vierges de bonne qualité.

- **Contaminants**

Garantir la sécurité du consommateur.

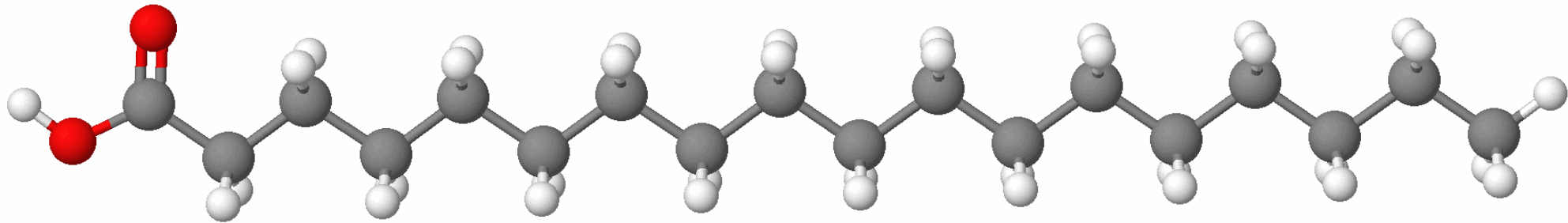
Composition des huiles

Composition typique d'une huile de tournesol



Acide gras

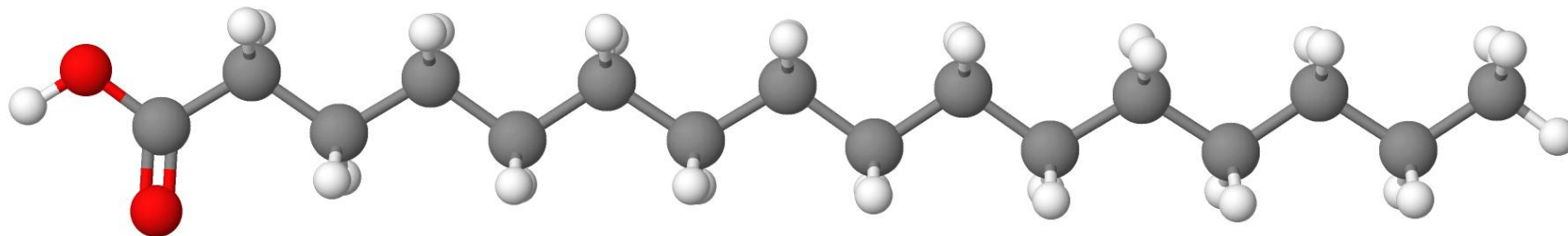
- **Brique de base des huiles (lipides)**
- **Molécule organique principalement composée de carbone et d'hydrogène.**
- **+ une fonction acide (COOH)**



- **Caractérisés par le nombre de carbones pair**
- **n=12 à 24, surtout 16 et 18**

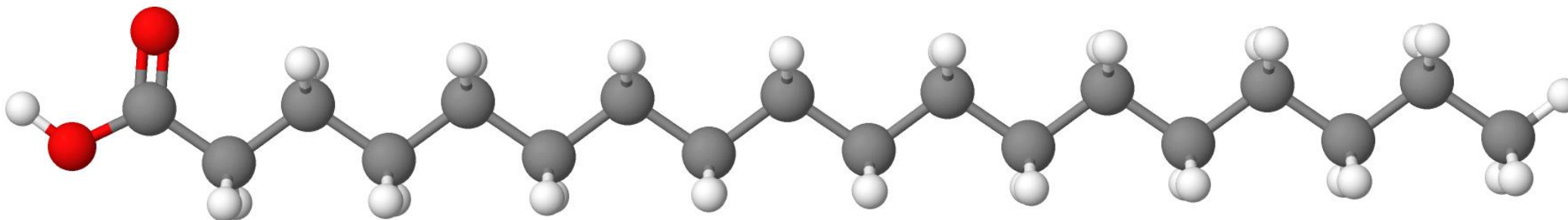
Principaux acides gras des huiles végétales

- **Acide palmitique C16:0**



16 Carbones
0 double liaison

- **Acide stéarique C18:0**

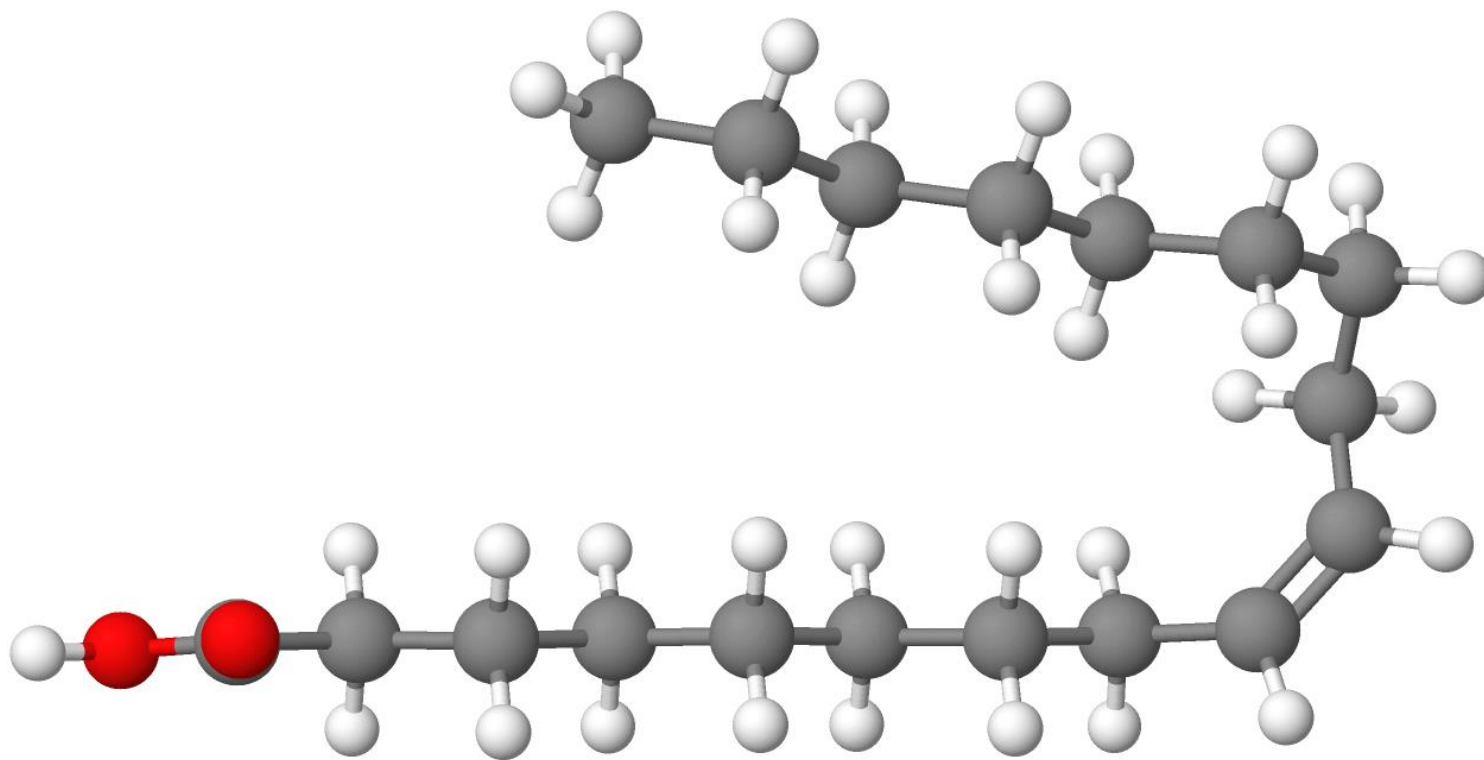


18 Carbones
0 double liaison



Principaux acides gras des huiles végétales

- **Acide Oléique C18:1**

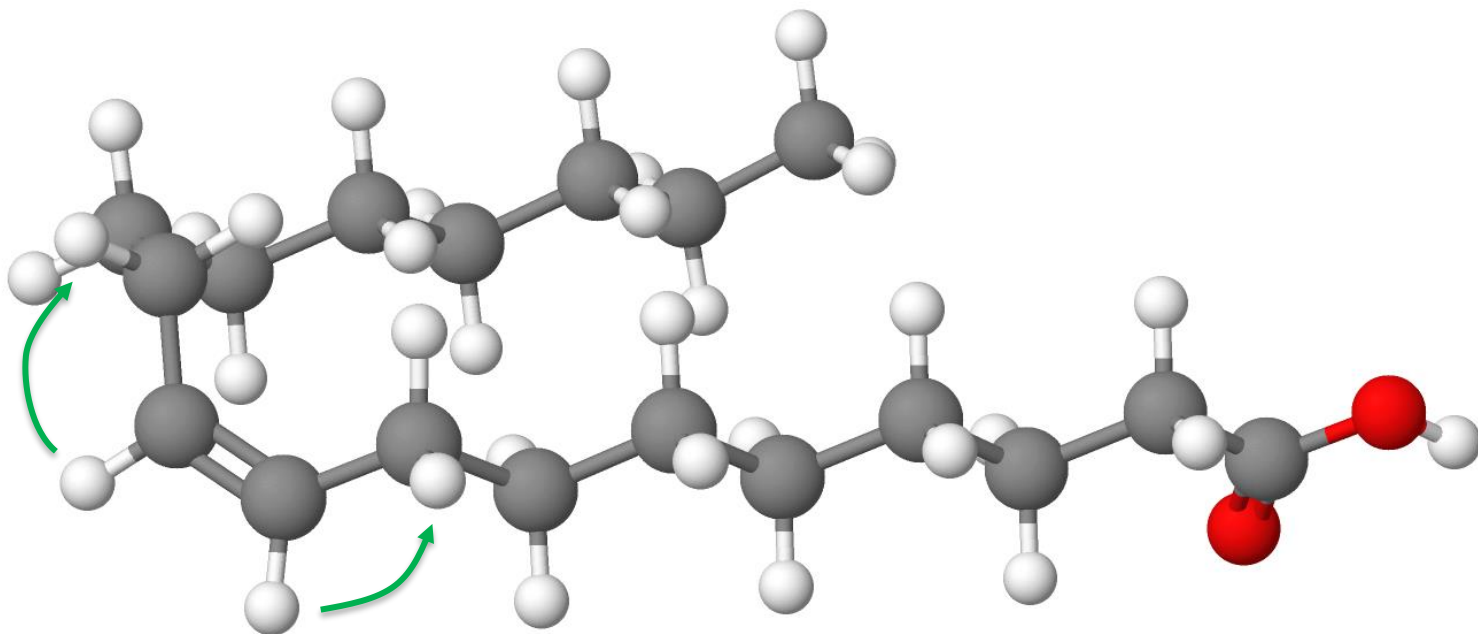


18 Carbones
1 double liaisons



Principaux acides gras des huiles végétales

- **Acide Oléique C18:1**

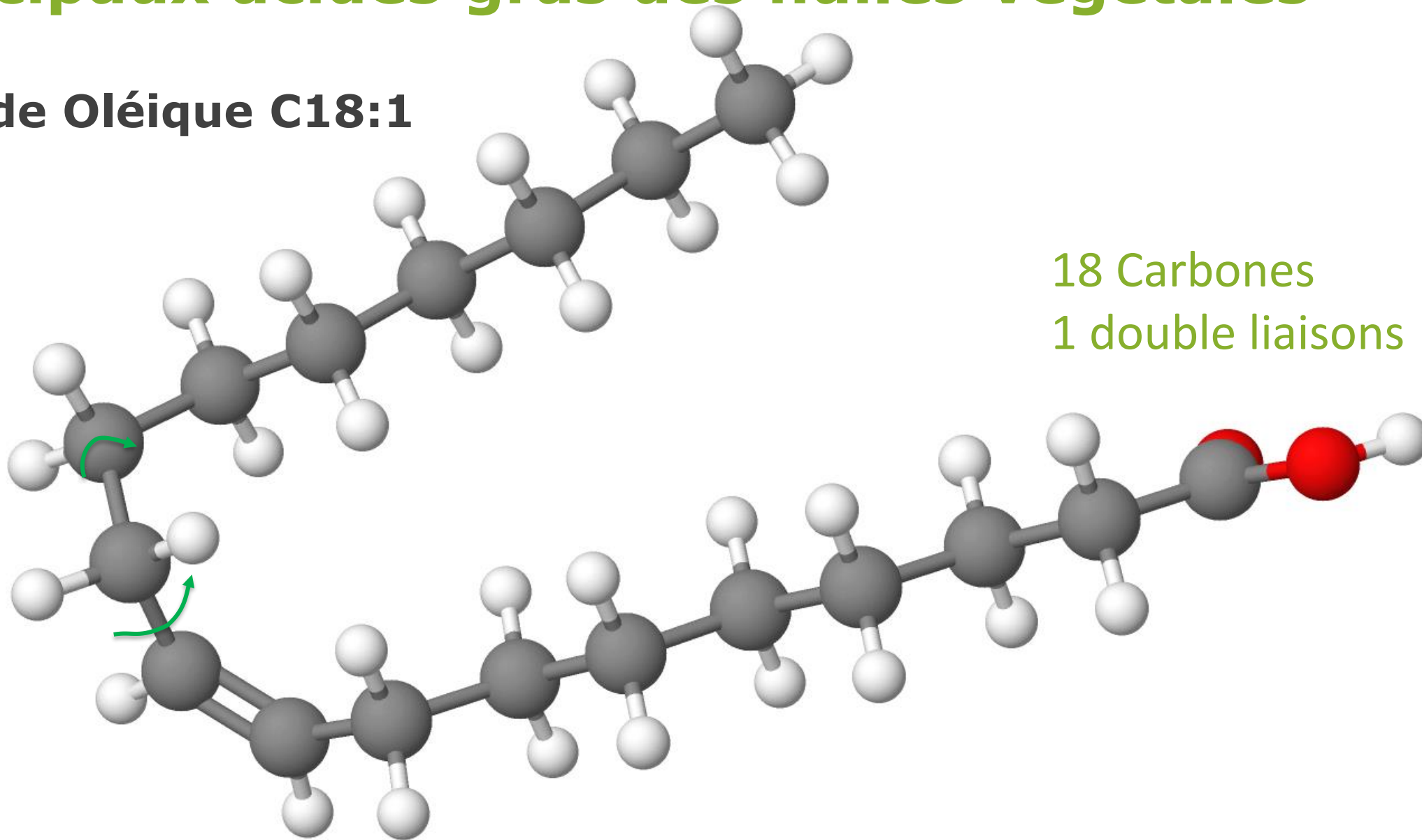


18 Carbones
1 double liaisons



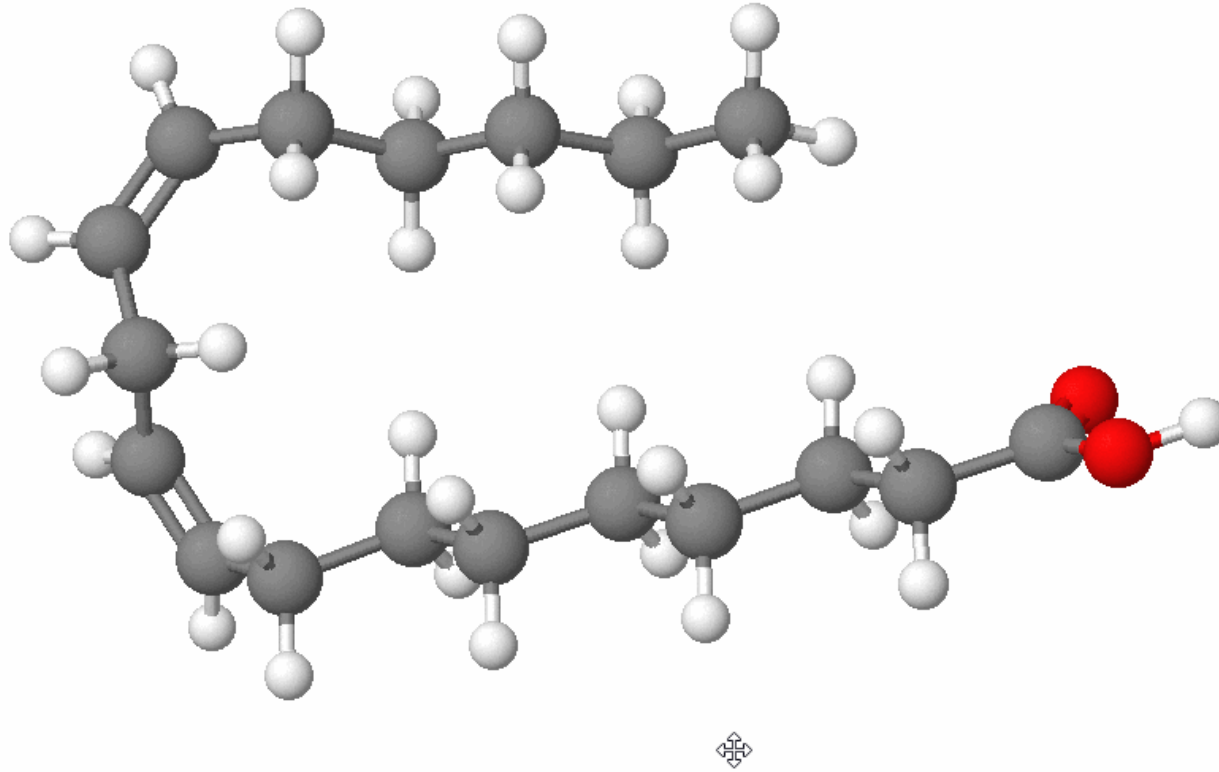
Principaux acides gras des huiles végétales

- **Acide Oléique C18:1**



Principaux acides gras des huiles végétales

- **Acide Linoléique C18:2**

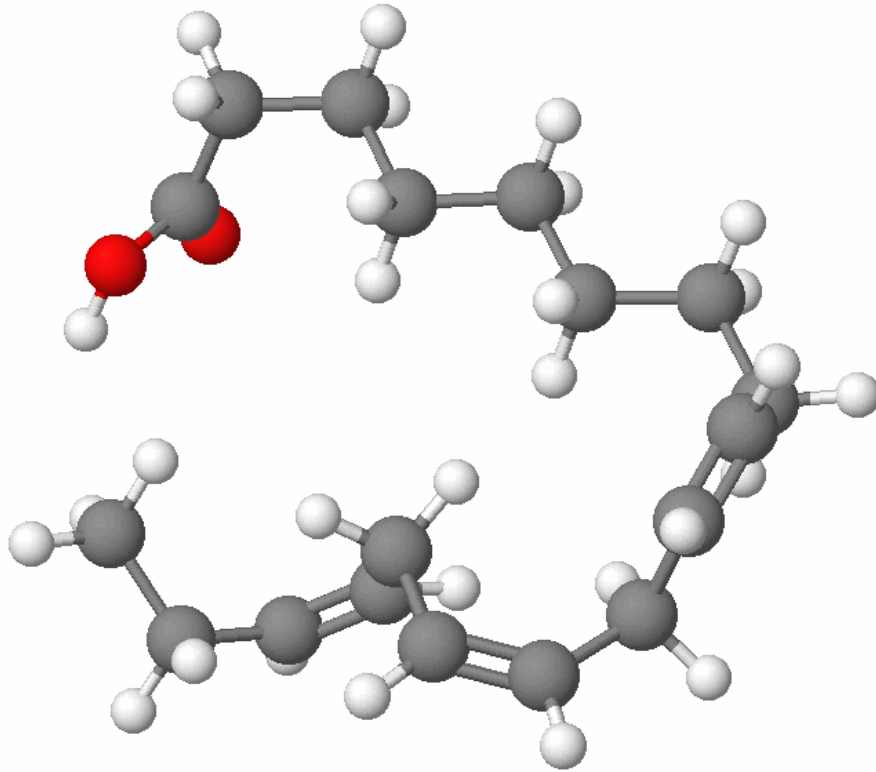


18 Carbones
2 double liaisons



Principaux acides gras des huiles végétales

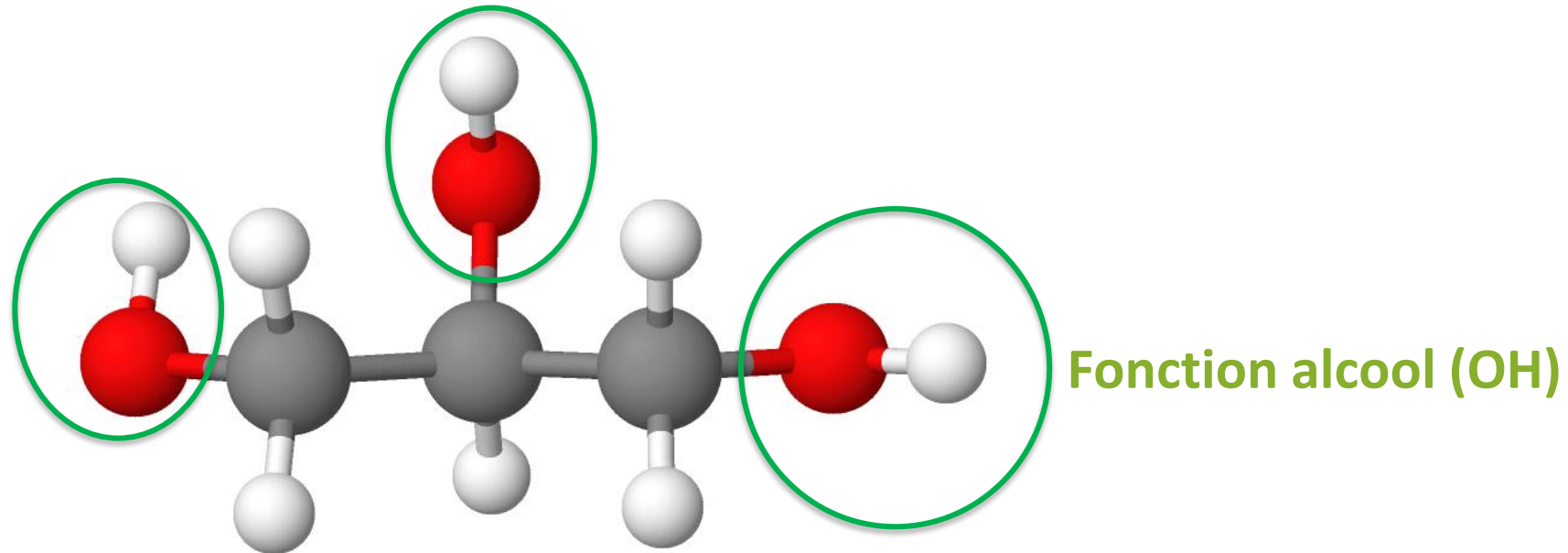
- **Acide Linoléique C18:3**



18 Carbones
3 double liaisons

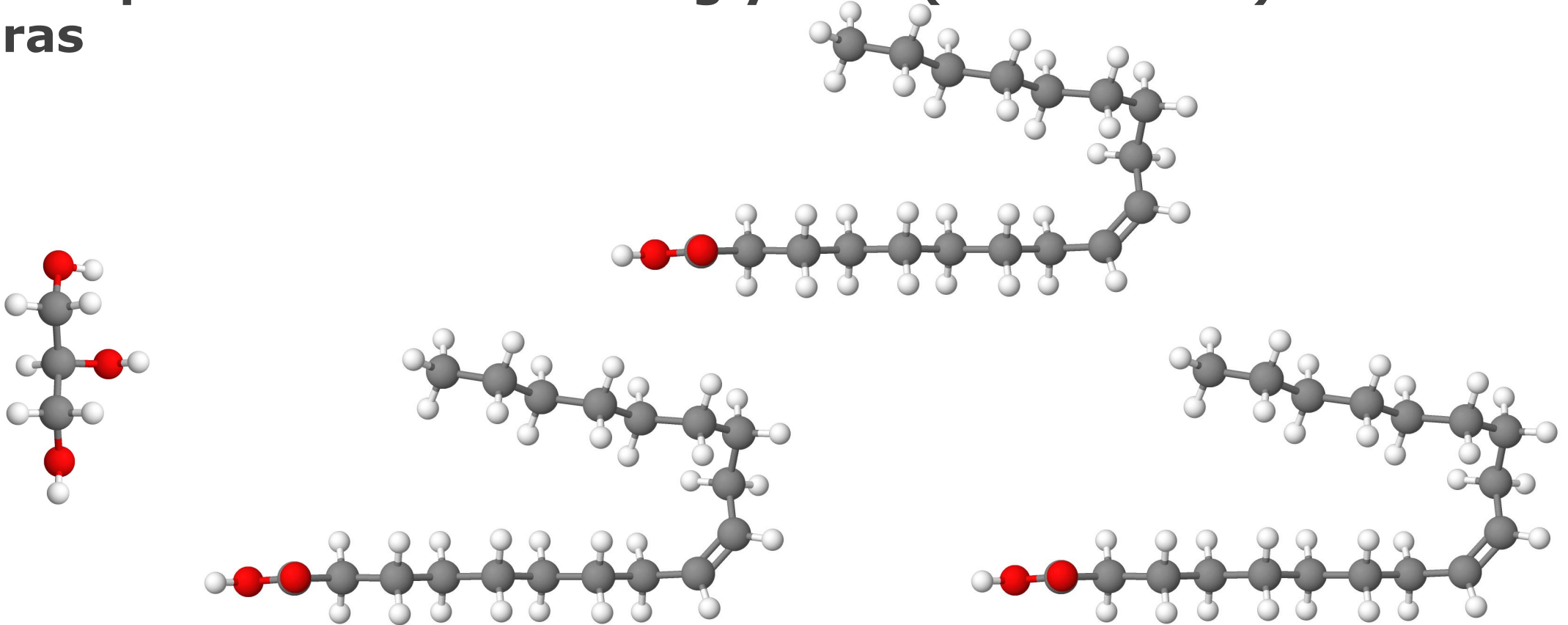
Triglycérade

- Au départ une molécule de glycérol (sucre en C3)



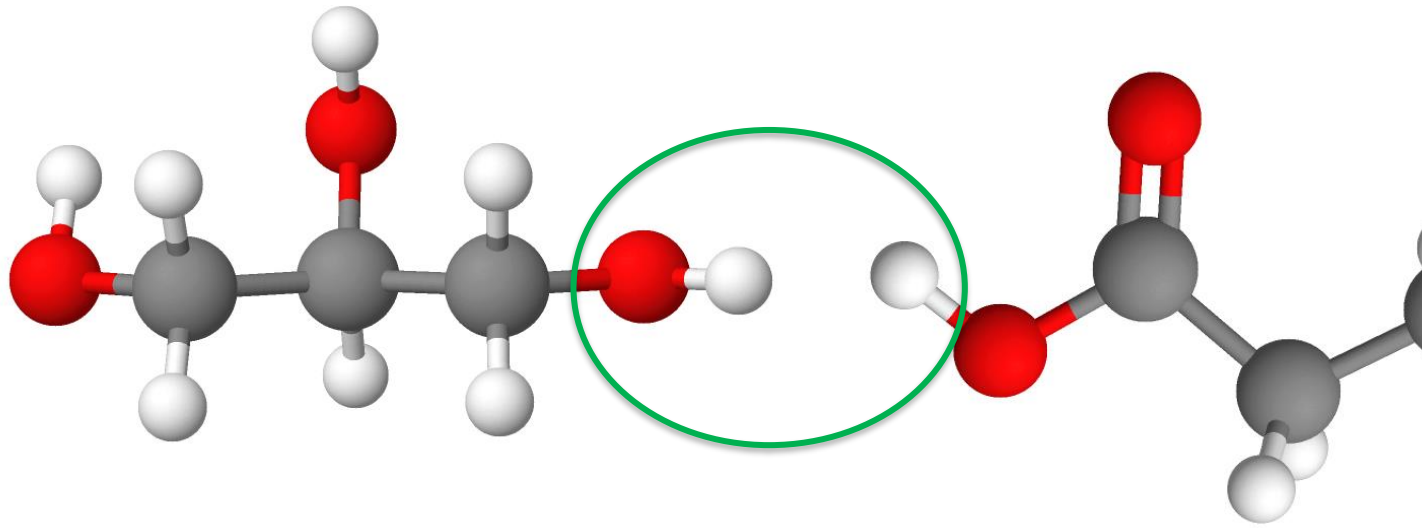
Triglycérade

- Au départ une molécule de glycérol (sucre en C3) + 3 acides gras



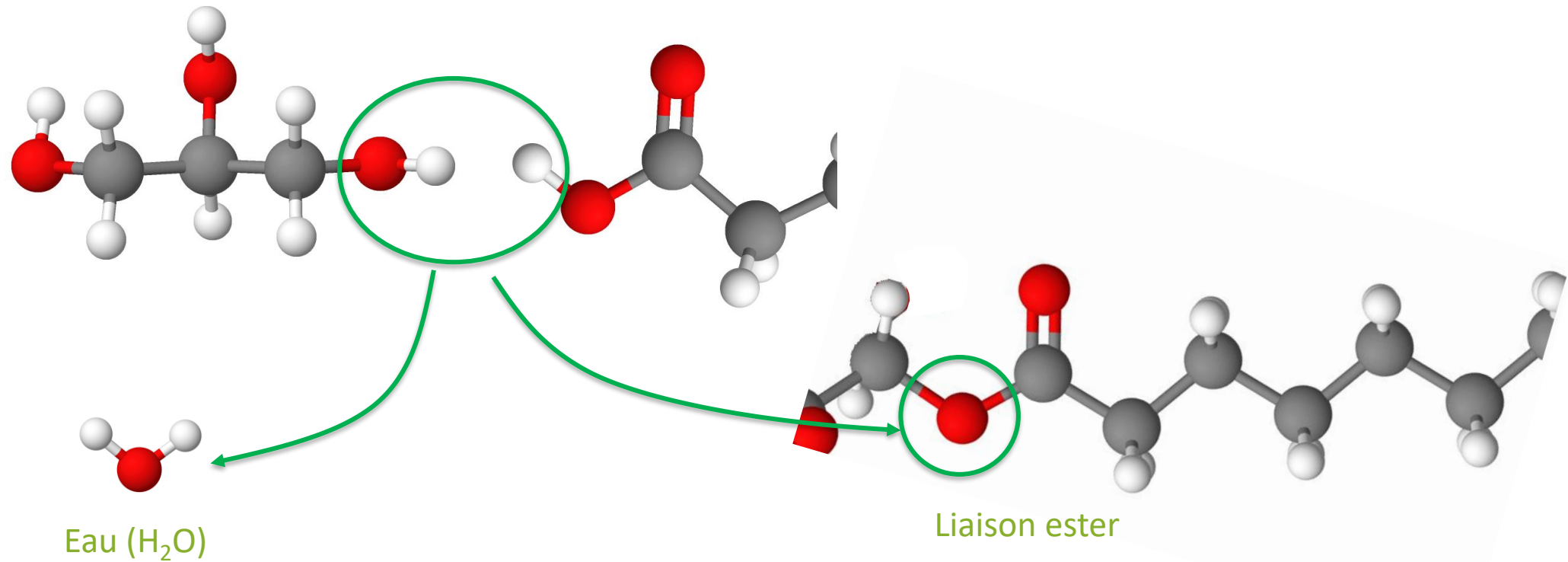
Triglycérade

- Formation de liaisons ester



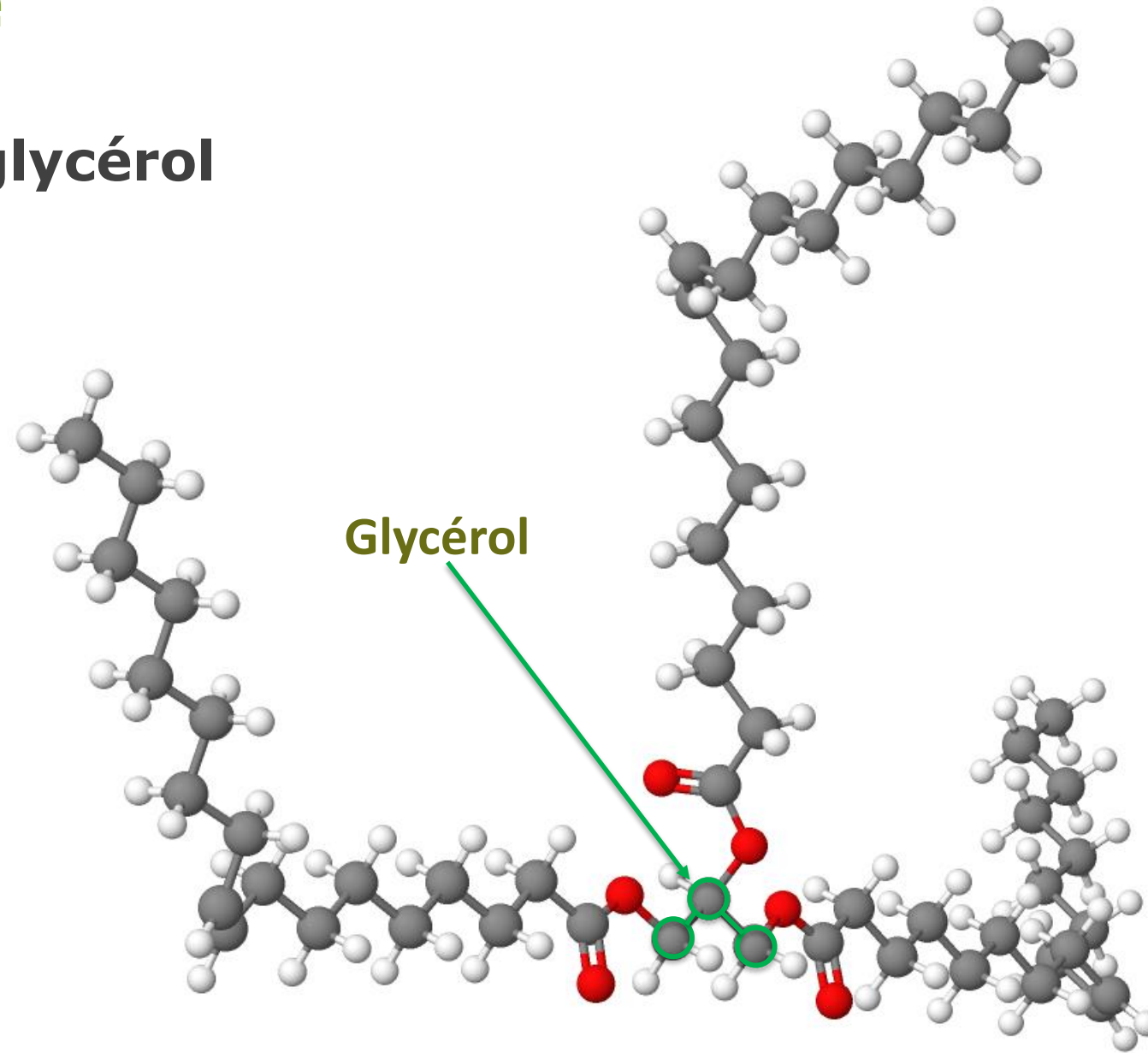
Triglycérade

- Formation de liaisons ester



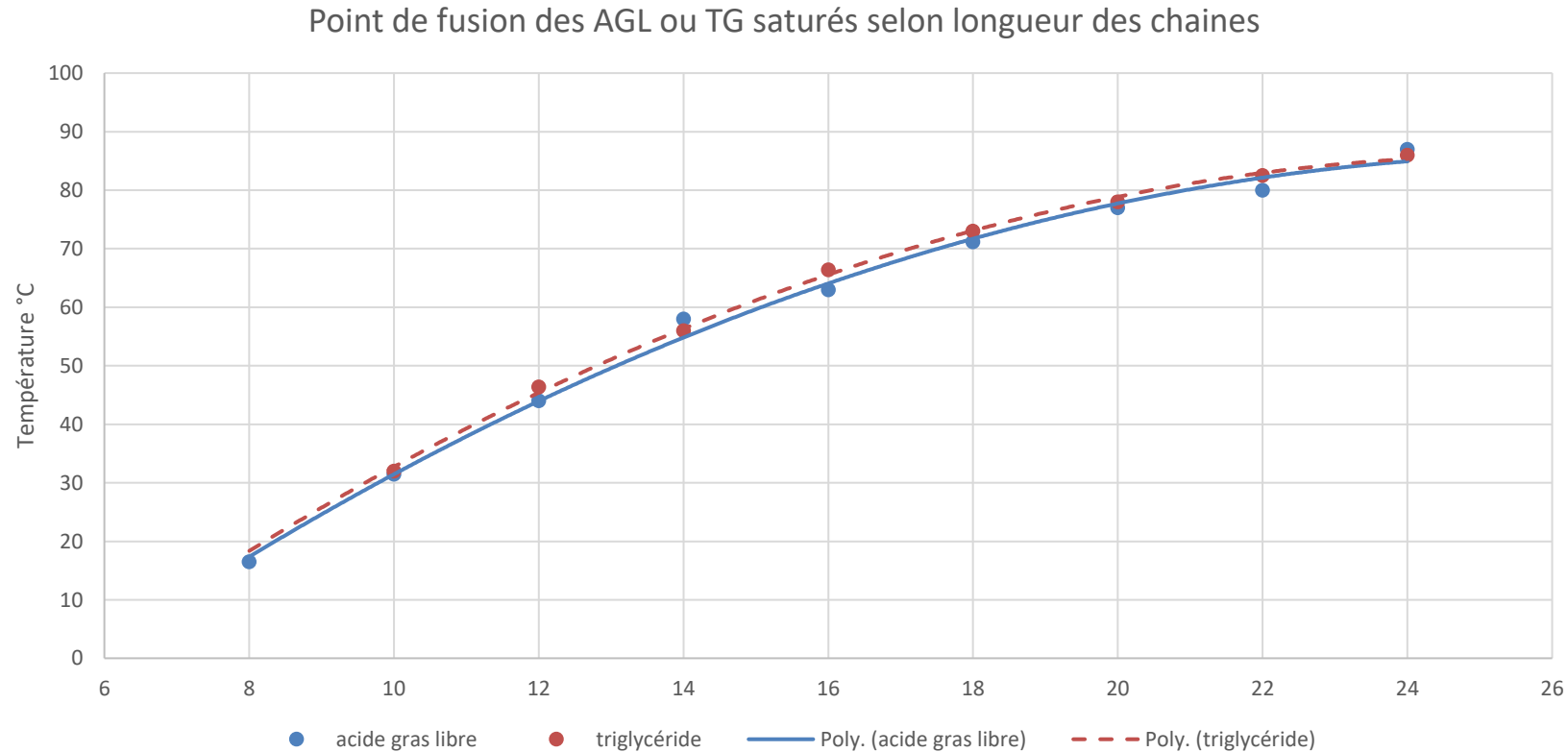
Triglycéride

- Trioléate de glycérol



Impact de la longueur des chaines

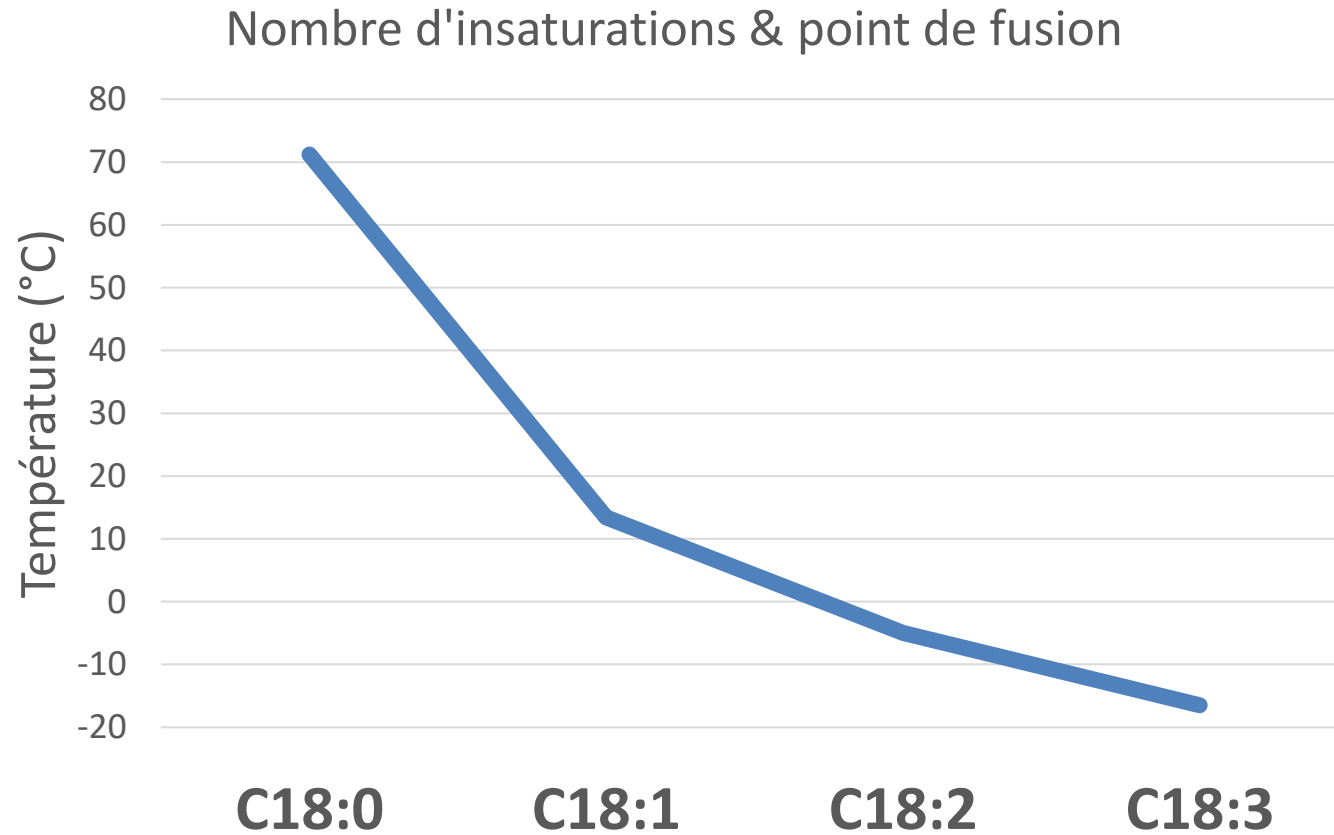
- **Point de fusion**



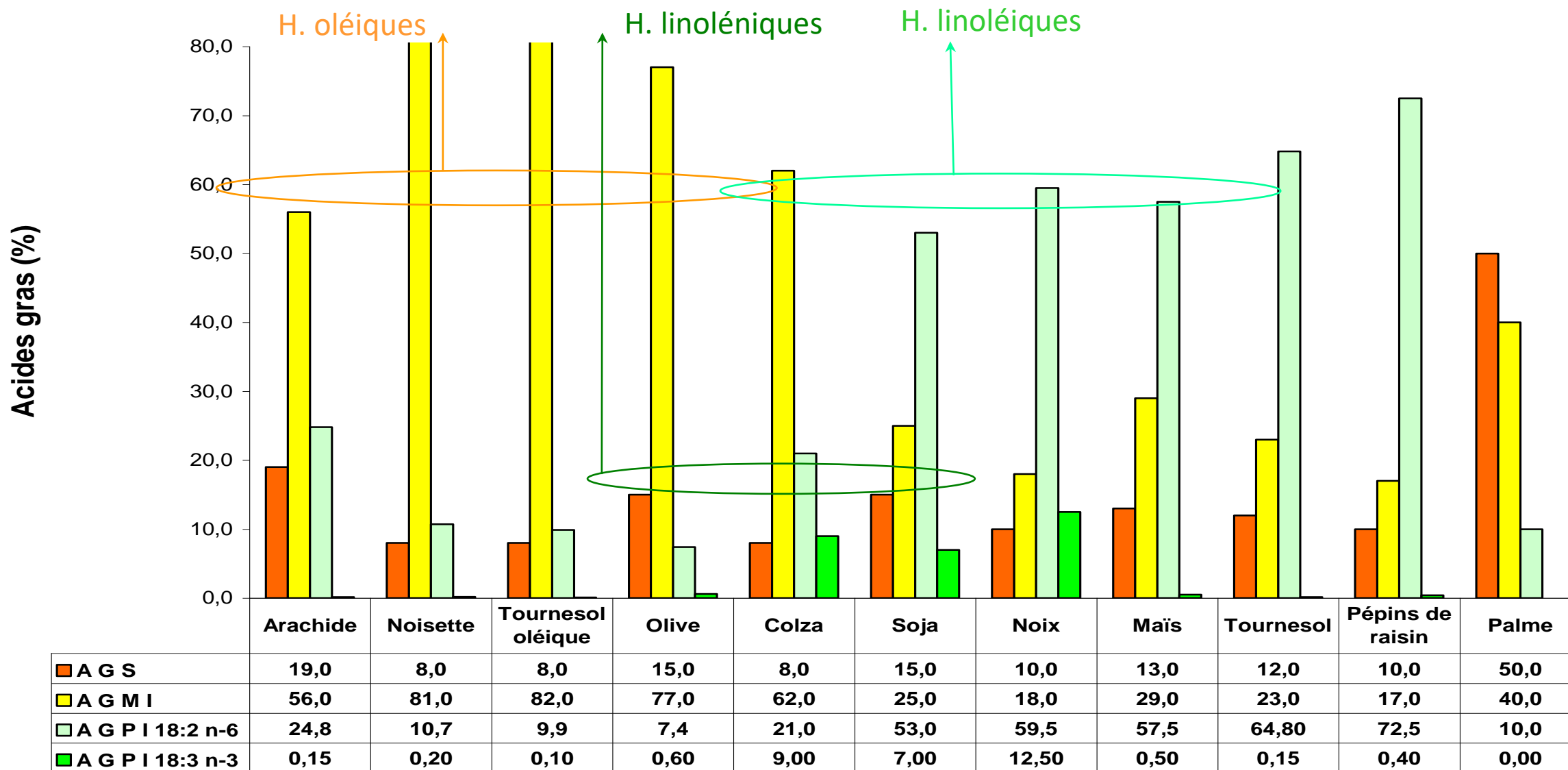
Knothe, G., & Dunn, R. O. (2009). A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(9), 843-856.

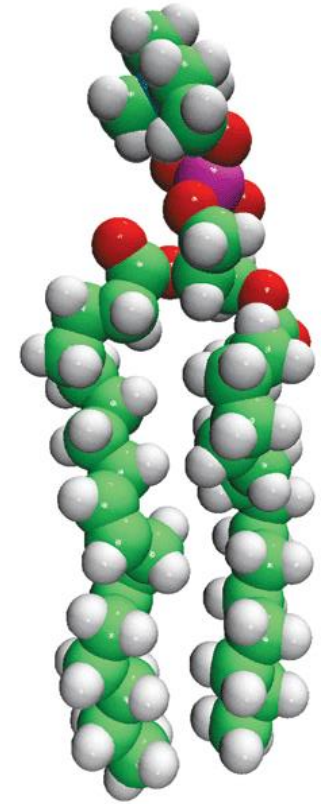
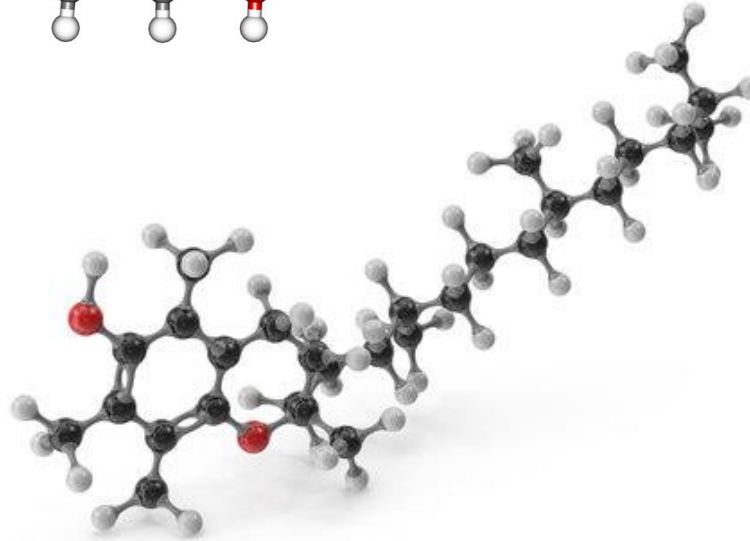
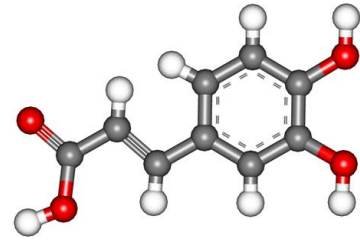
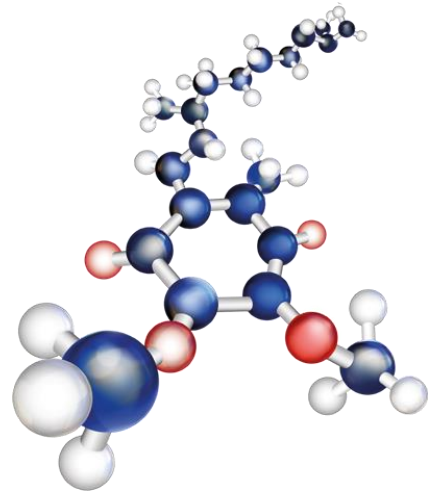
Impact des insaturations

- **Point de fusion**

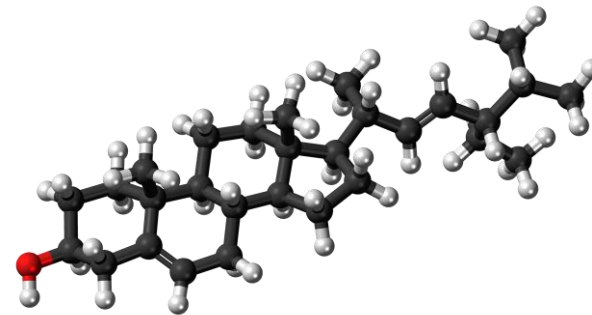


Familles d'huiles végétales

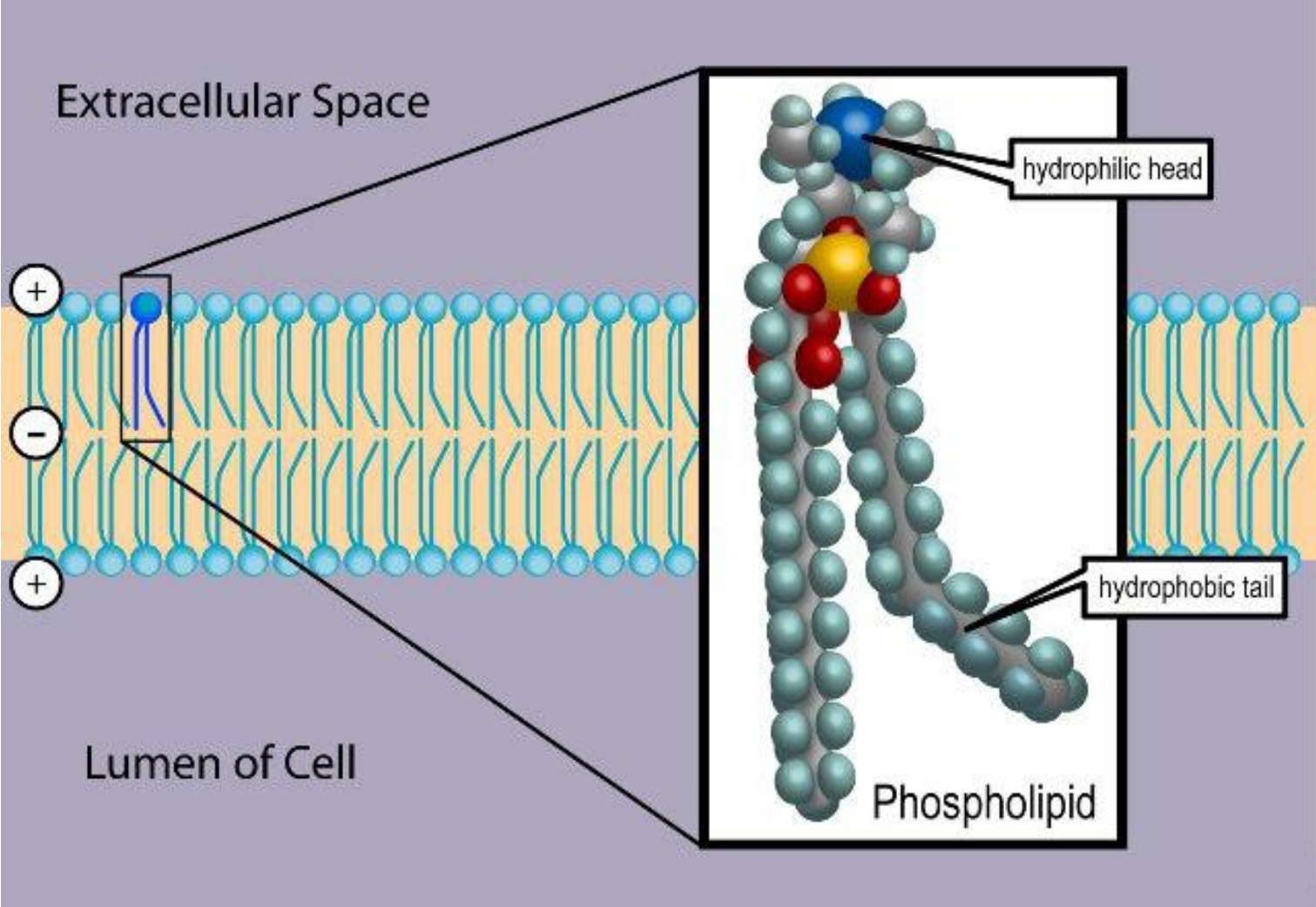
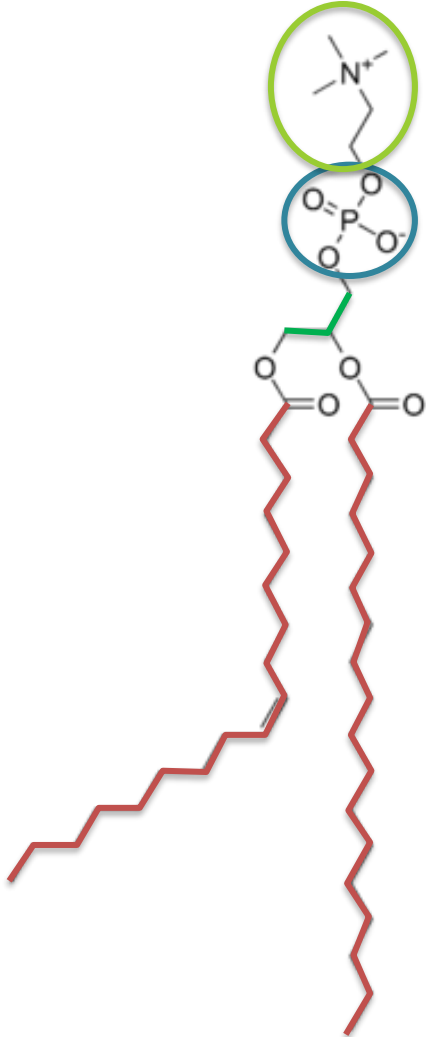




Les constituants mineurs



Phospholipides

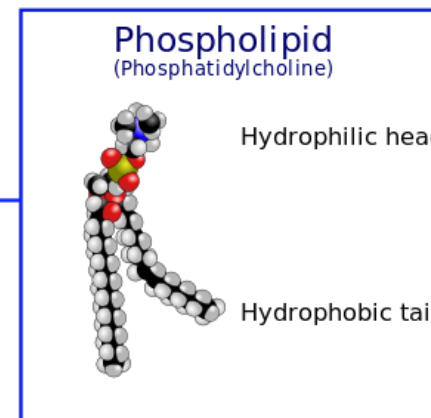
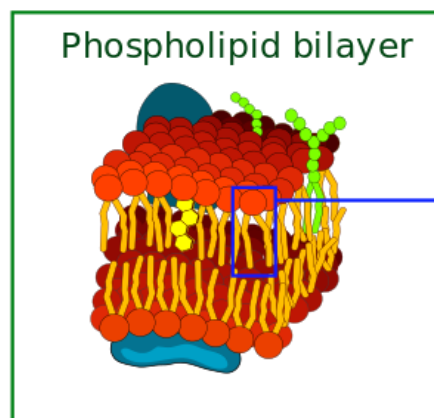
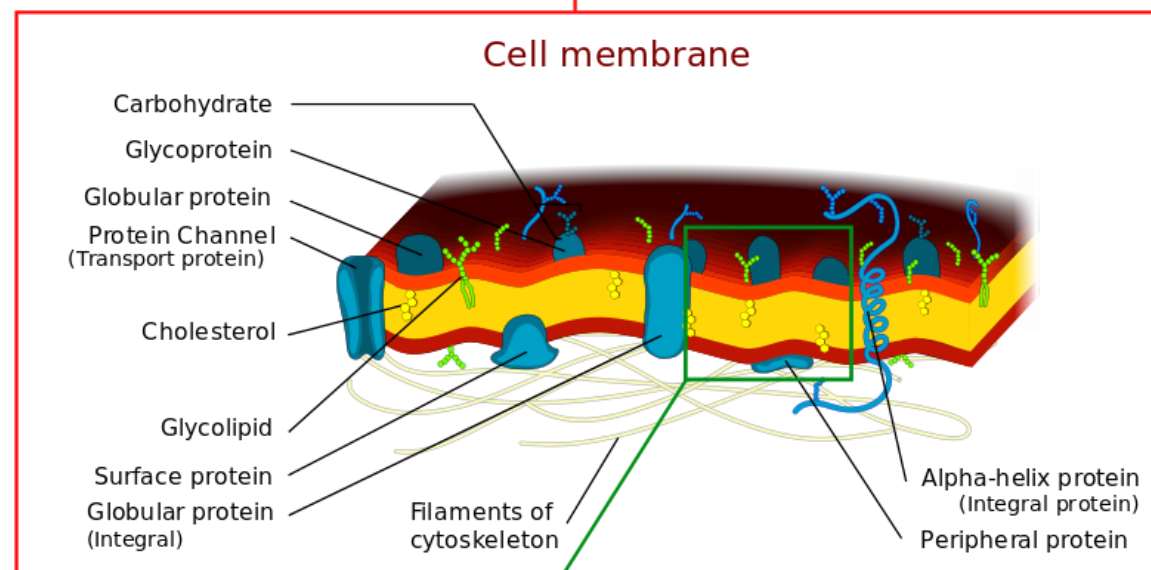
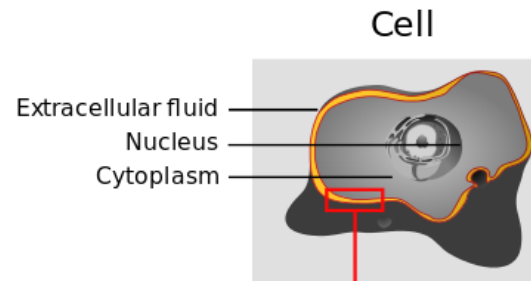


Constituant principal
des membranes
biologiques

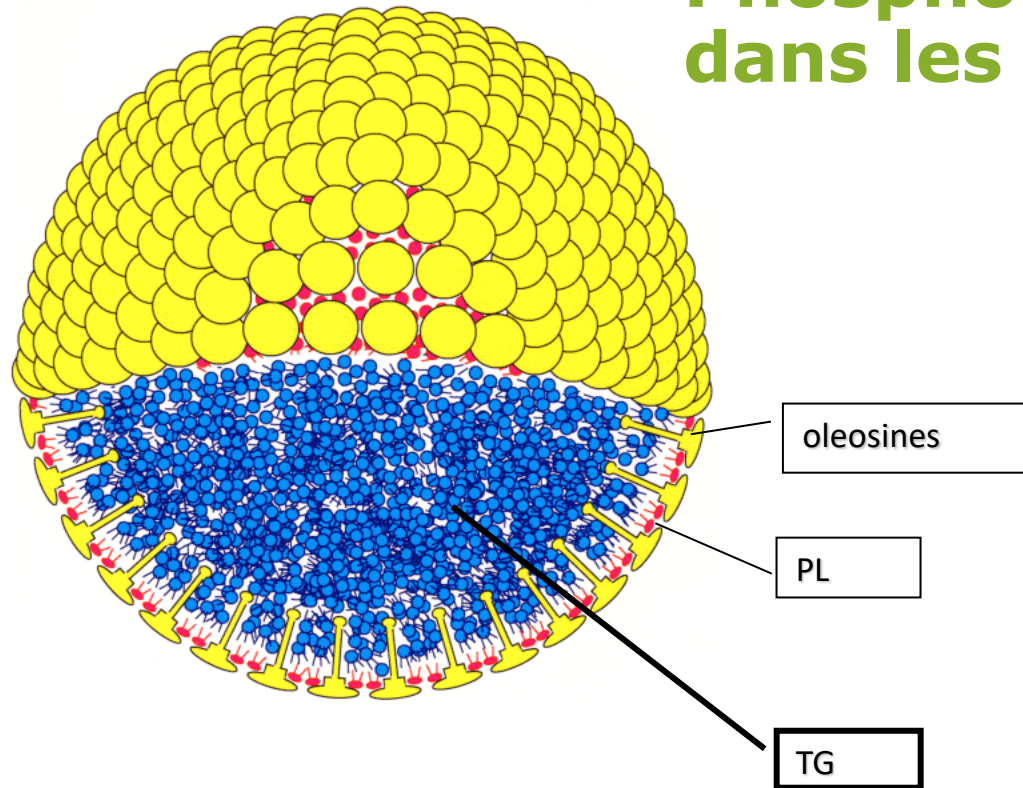
Auto-organisation en
double feuillet.

Non extraites par
pression à froid

Présent si chauffage des
graines ou utilisation de
solvants.



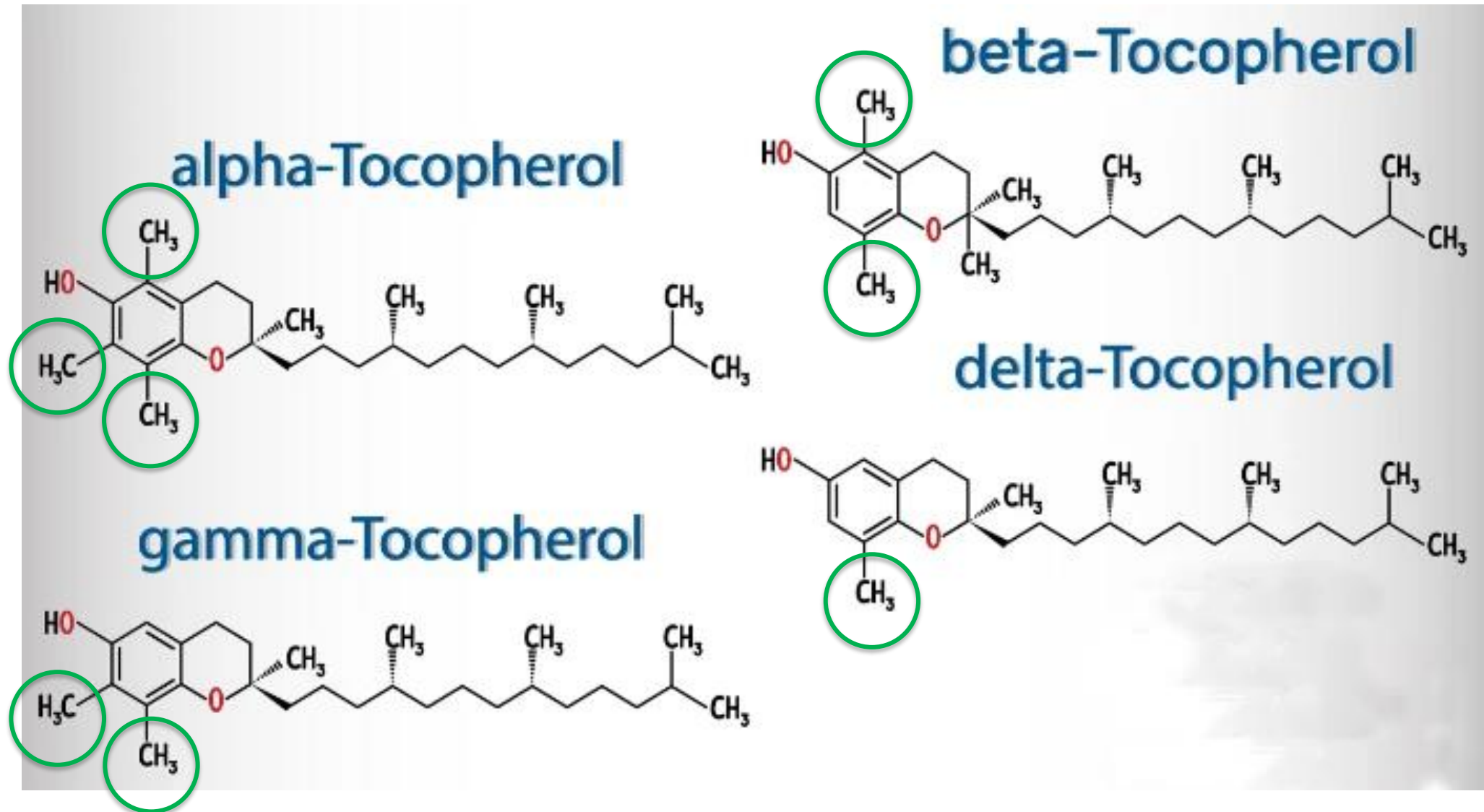
Localisation des Phospholipides dans les oléosomes



Type d'huile	Phosphore (ppm)	% Phospholipides
Pression à froid	10-12	0,02
Pression à chaud	70-200	0,25
Extraction / solvant	400-1000	2,0



Tocophérols



Tocophérols dans quelques huiles (mg/kg)

	Soja	Colza	Tournesol	Olive
Alpha	70	315	950	160
Béta+ gamma	520	640	25	12
Delta	365	10	10	2
Total Tocophérols	800-1670	600-870	440-1200	180

SOURCE / MANUEL DES CORPS GRAS

Phytosterols

Dérivés terpéniques

4 cycles (ABCD)

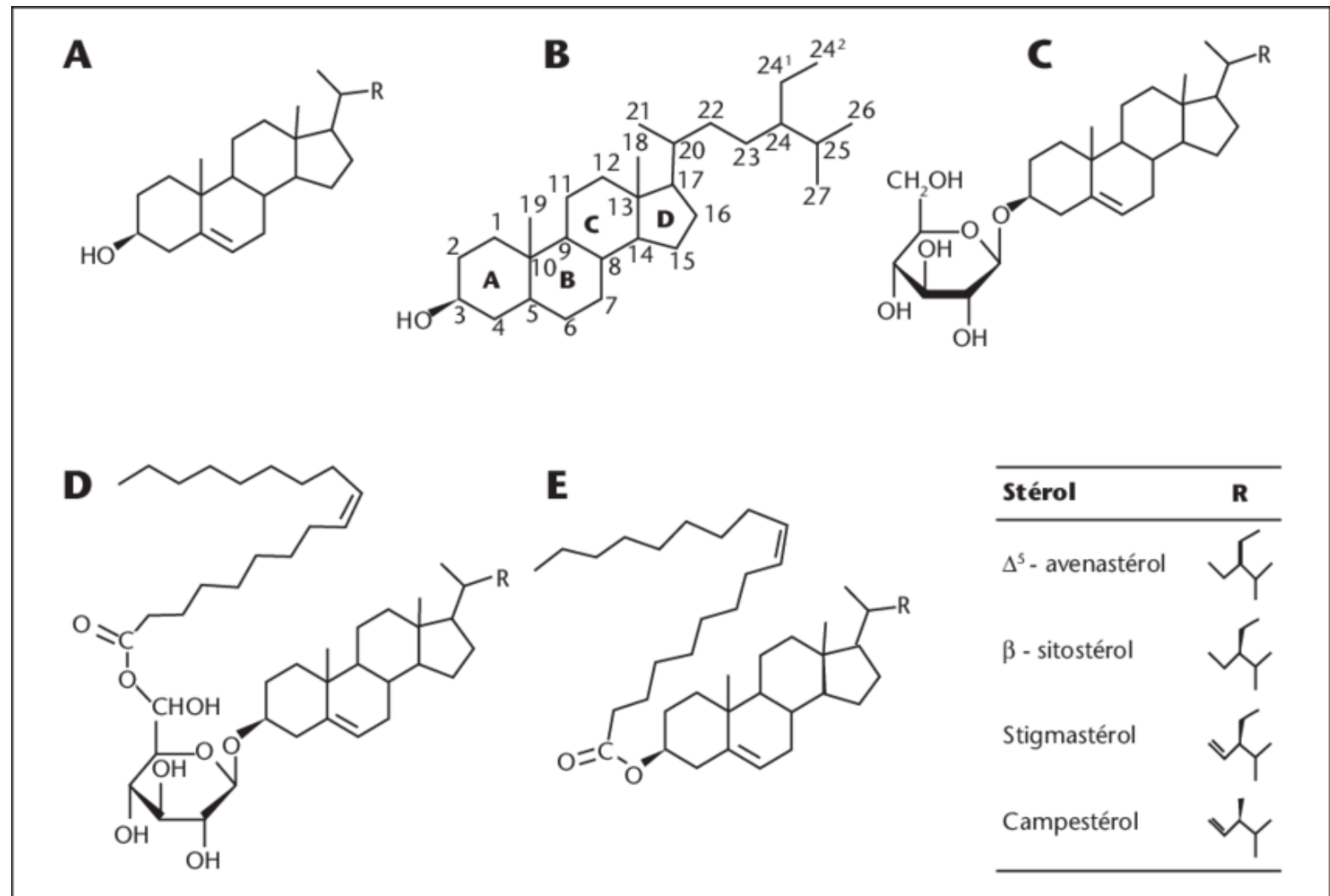
1 OH

1 double liaison

Différenciés selon
chaîne latérale (R)

Libres ou liés par
OH/ester à

- glucose ou
- acide gras ou
- glucose + acide gras.



Phytostérols de l'huile de tournesol

	HA-89	
	Pressing	Solvent
Sterols Conc. (mg kg ⁻¹)	4757 ± 212	6520 ± 316
Composition (%)		
Campesterol	4.9	5.0
Stigmasterol	4.0	6.9
β-Sitosterol	67.7	68.5
Δ ⁵ -Avenasterol	0.7	2.4
Δ ⁷ -Stigmastenol	16.9	13.2
Δ ⁷ -Avenasterol	3.0	1.9
Others	2.8	2.0

	HA-89	
	Pressing	Solvent
Free sterols* (mg kg ⁻¹)	2856 ± 73	5086 ± 373
Sterol esters* (mg kg ⁻¹)		
Stérols libres	1971 ± 30	1639 ± 105
Stérols + AG	3272 ± 50	2721 ± 174
Sterol glycosides* (mg kg ⁻¹)	16 ± 1	138 ± 28



Phytostérols

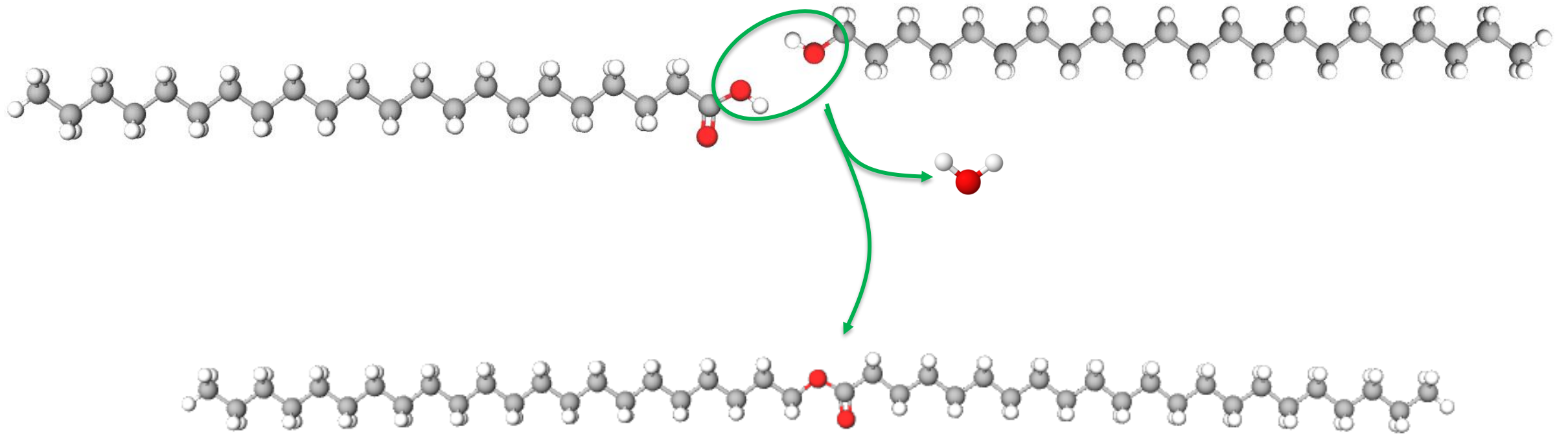
- **Réduisent l'absorption du cholestérol**
 - **Réduisent les risques cardiovasculaires**
 - **Réduisent les risques de cancer :**
 - Poumon
 - Estomac
 - Ovaire
 - Sein
- Action anti-radicaux libres : réduction du stress oxydatif
- Recommandation 2g/j

Composés phénoliques de l'huile de tournesol

- **La graine de tournesol contient de 1 à 3% de composés phénoliques (acide chlorogénique et acide caféique principalement)**
- **L'huile de pression à froid est assez pauvre en composés phénoliques (10 ppm)**

Cires

- Esters d'acide gras et d'alcool gras



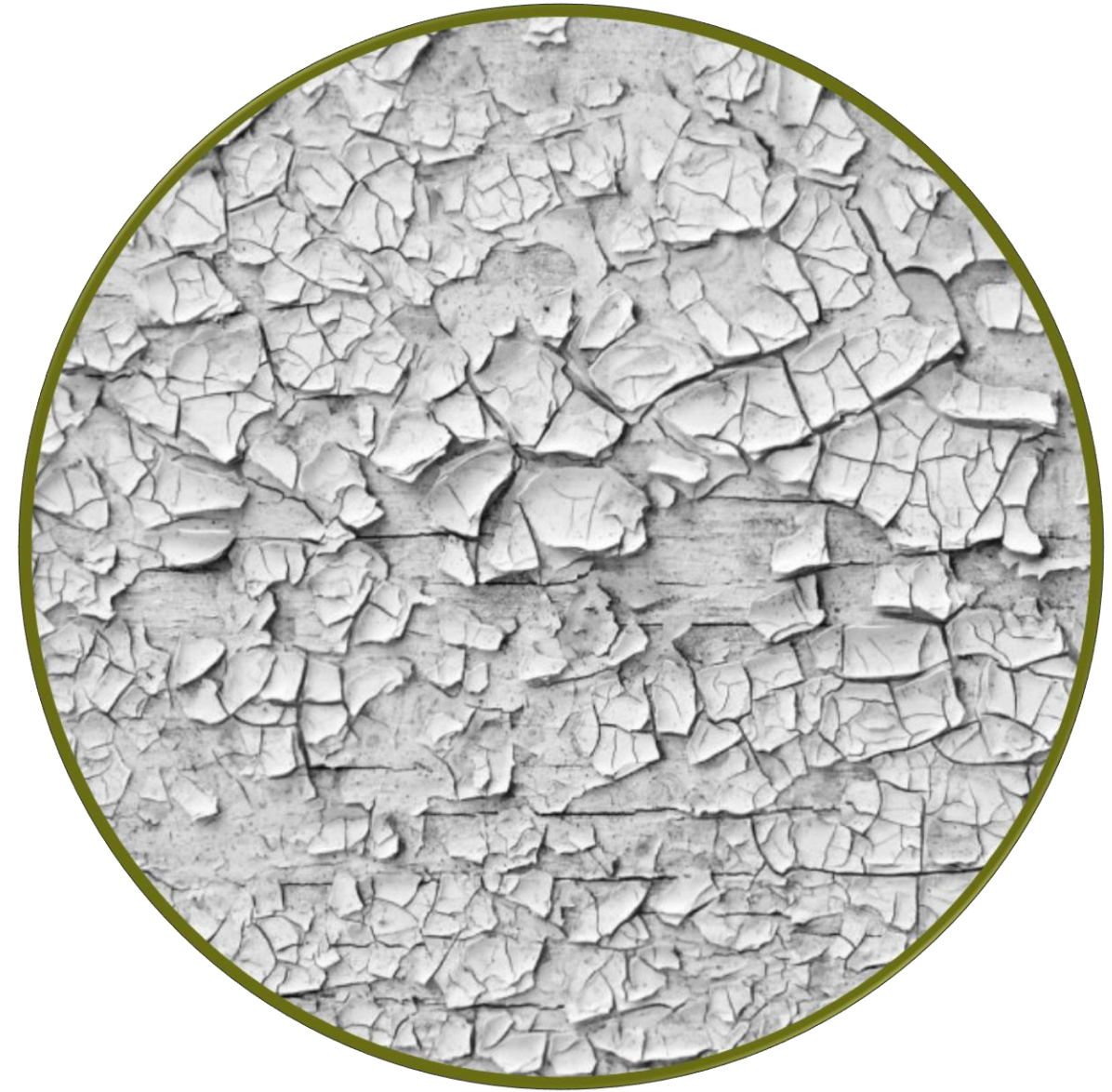
Cires dans les huiles de tournesol, composition (%), teneur (ppm)

Nombre de carbones	Set 1			Set 2		
	Coques	Graines entières	Graines Décortiquées	Coques	Graines entières	Graines Décortiquées
36	2.7	8.5	14.5	1.5	11.6	16.1
37	1.7	7.0	11.1	0.6	8.5	11.2
38	1.9	2.9	4.6	0.7	3.4	4.9
39	0.8	2.6	4.2	0.2	3.0	4.2
40	3.6	10.0	16.5	2.3	12.5	18.0
41	2.2	11.5	19.4	0.8	13.7	18.8
42	10.0	7.1	6.6	7.7	7.0	6.3
43	1.9	3.5	5.3	1.1	4.3	4.9
44	24.4	14.1	3.4	26.6	10.9	1.9
45	2.5	2.3	1.8	2.2	2.0	1.7
46	24.4	15.9	4.6	30.0	11.9	3.1
48	23.9	14.6	8.0	26.3	11.2	8.9
Wax content ^a (mg/kg)	17,250	1,254	759	14,955	1,008	580

Carelli, A. A., Frizzera, L. M., Forbito, P. R., & Crapiste, G. H. (2002). Wax composition of sunflower seed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(8), 763-768.

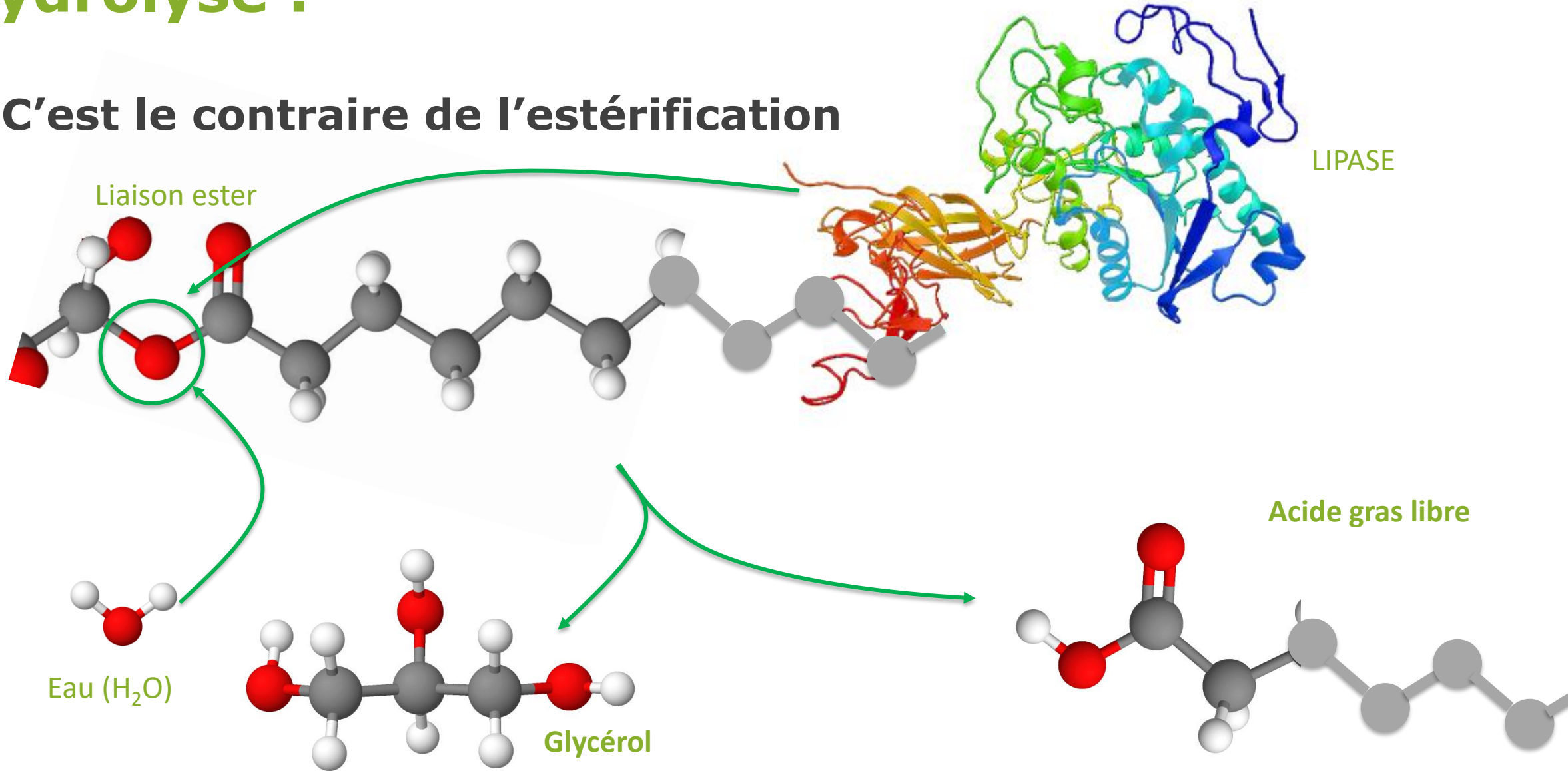


Les phénomènes d'altération



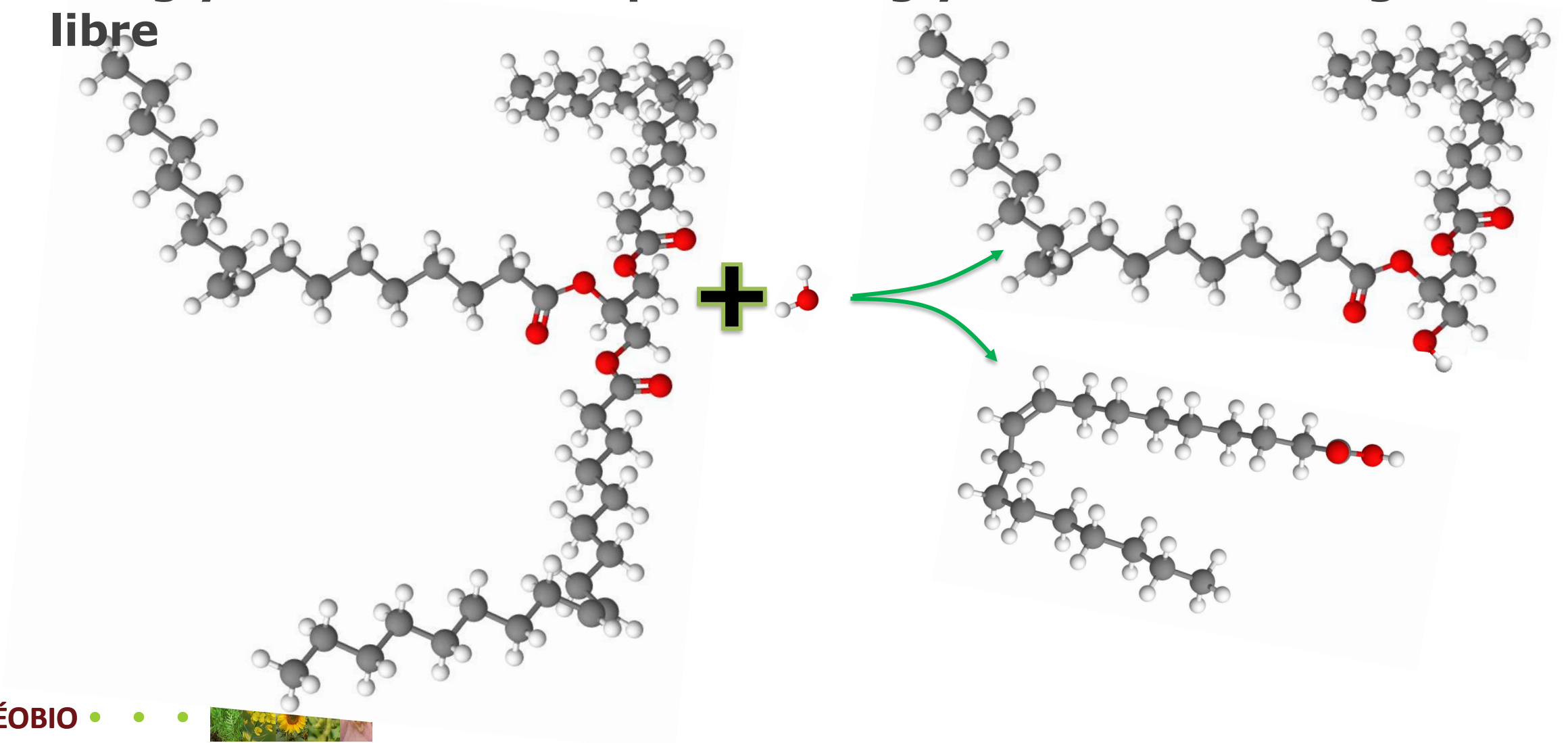
Hydrolyse :

- C'est le contraire de l'estérification

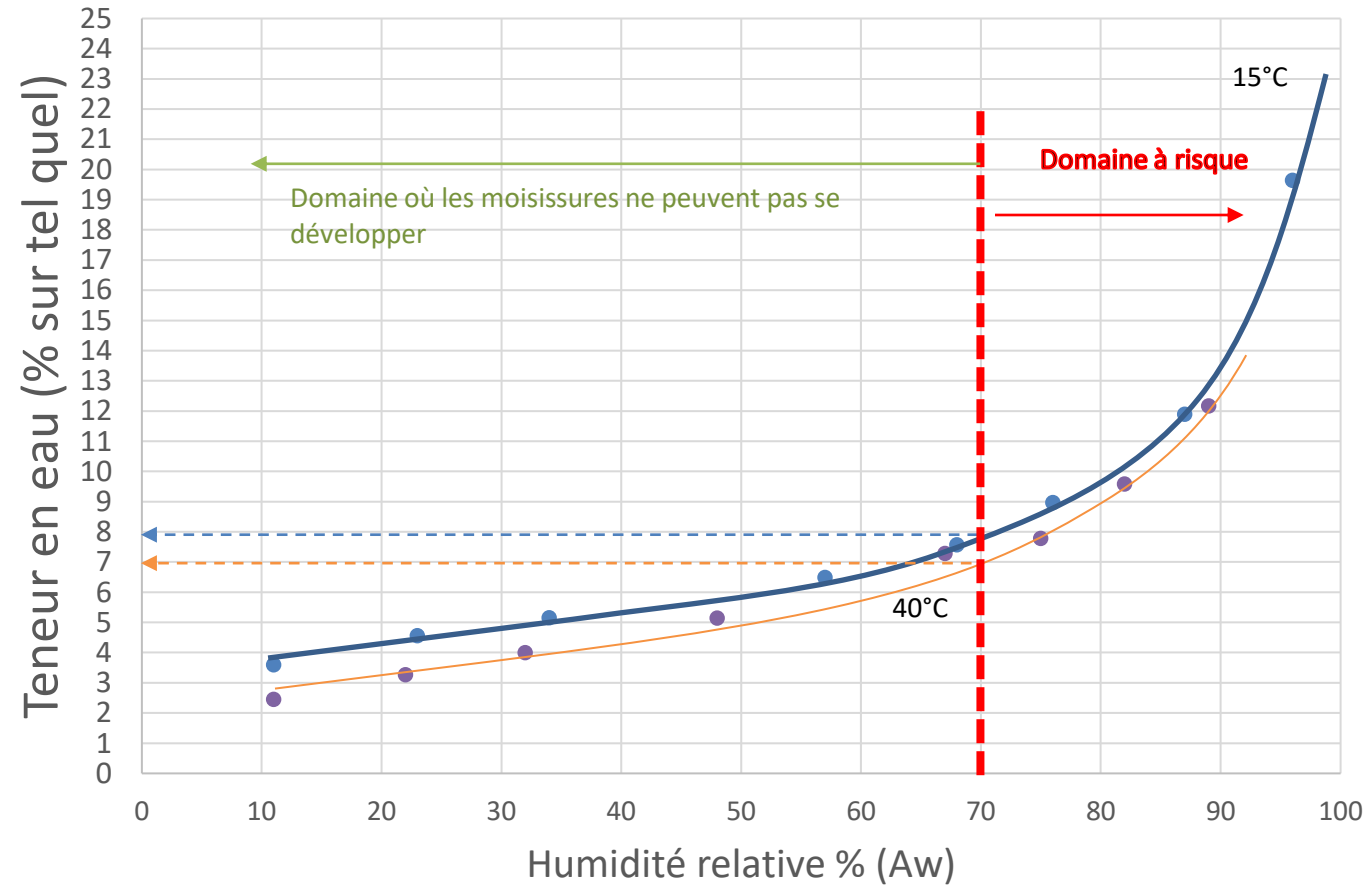


Acidification de l'huile

- **1 triglycérade + eau + lipase → 1 diglycérade + 1 acide gras libre**



Courbes d'équilibre %eau / humidité relative Tournesol 15 et 40°C



Mazza, G., & Jayas, D. S. (1991). Equilibrium moisture characteristics of sunflower seeds, hulls, and kernels. *Transactions of the ASAE*, 34(2), 534-0538.

Acidification en résumé

Causes

- Nécessite disponibilité de l'eau + présence de lipases
- Accélère avec la température

Conséquences

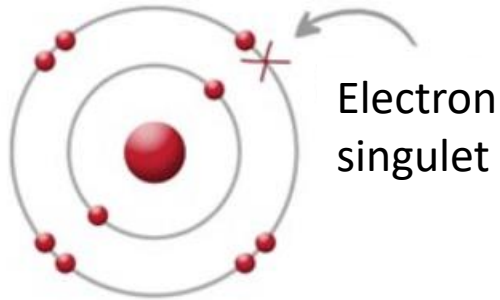
- Formation acides gras libres (acidité oléique)
- Abaissement points de fumée et de feu
- Favorise l'oxydation (rancissement)

Mesure :

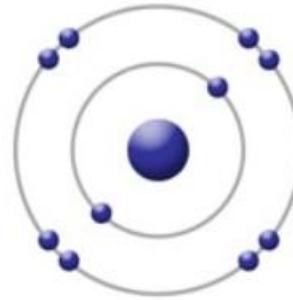
- **Indice d'acide (mg KOH/1g d'huile) ou acidité oléique**
1% AO = 2 mg KOH/g

L'oxydation, une histoire de radicaux libres

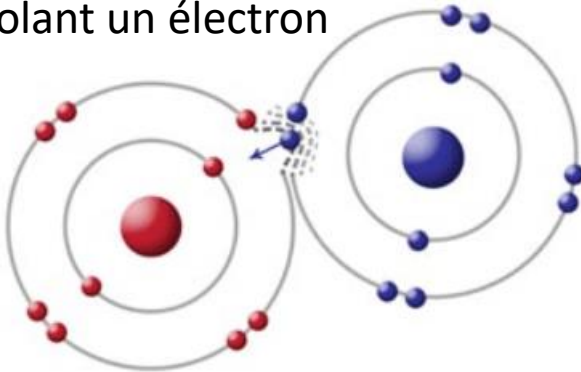
Radical libre



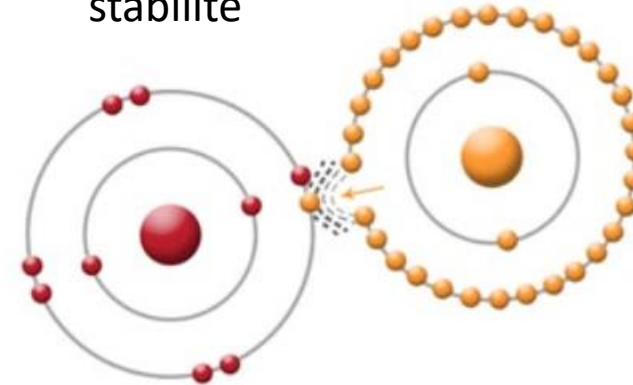
Atome stable



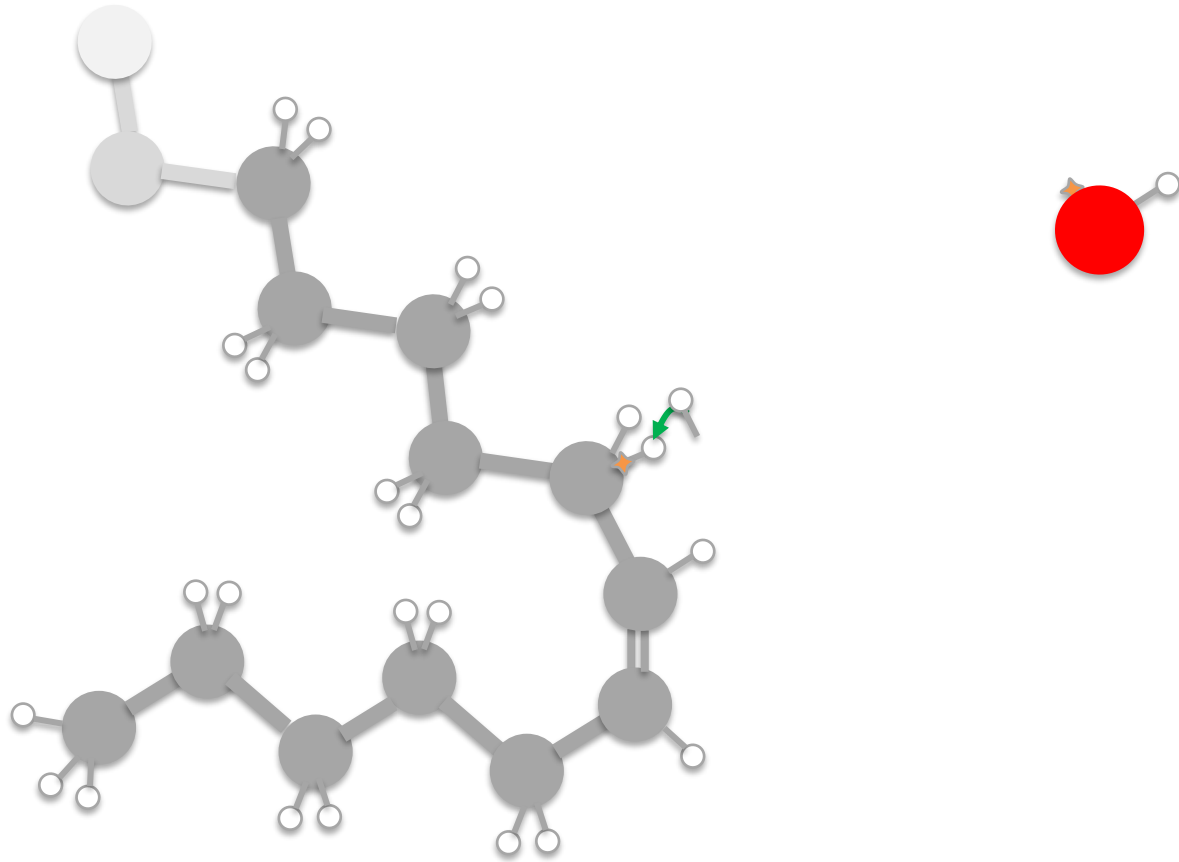
Radical libre volant un électron



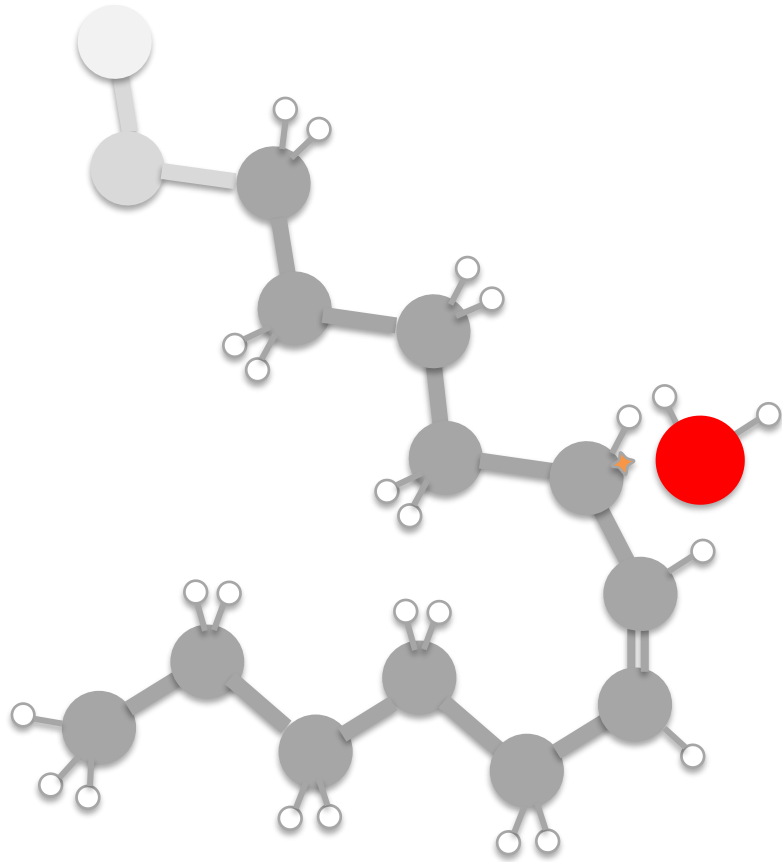
Antioxydant donnant un électron sans perte de stabilité



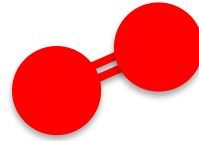
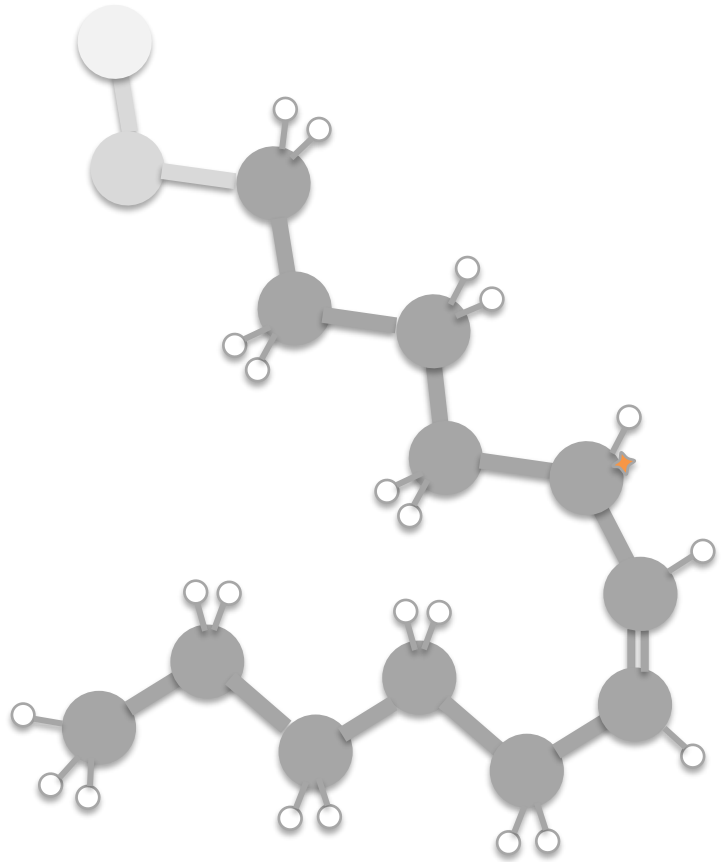
Initiation



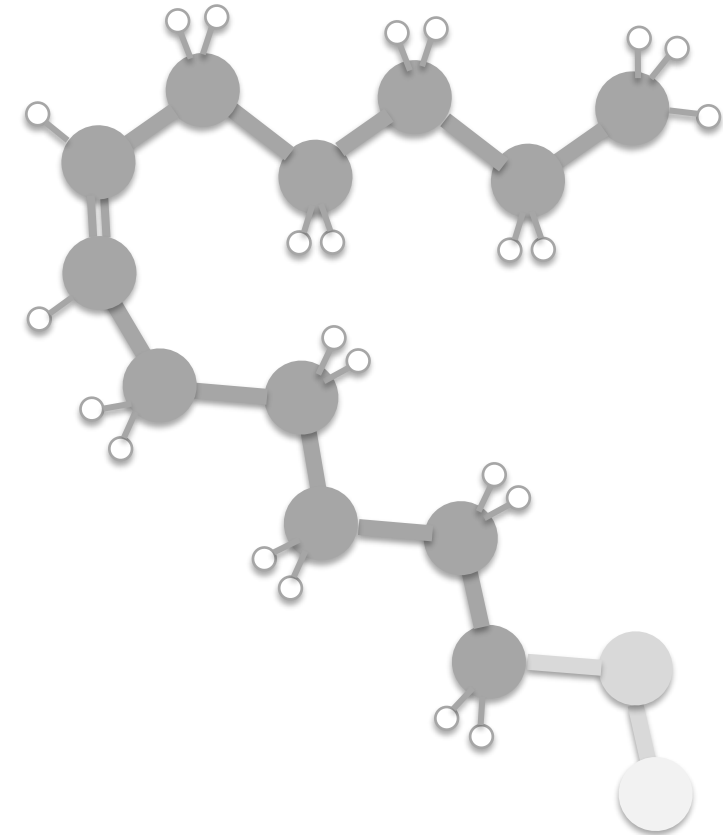
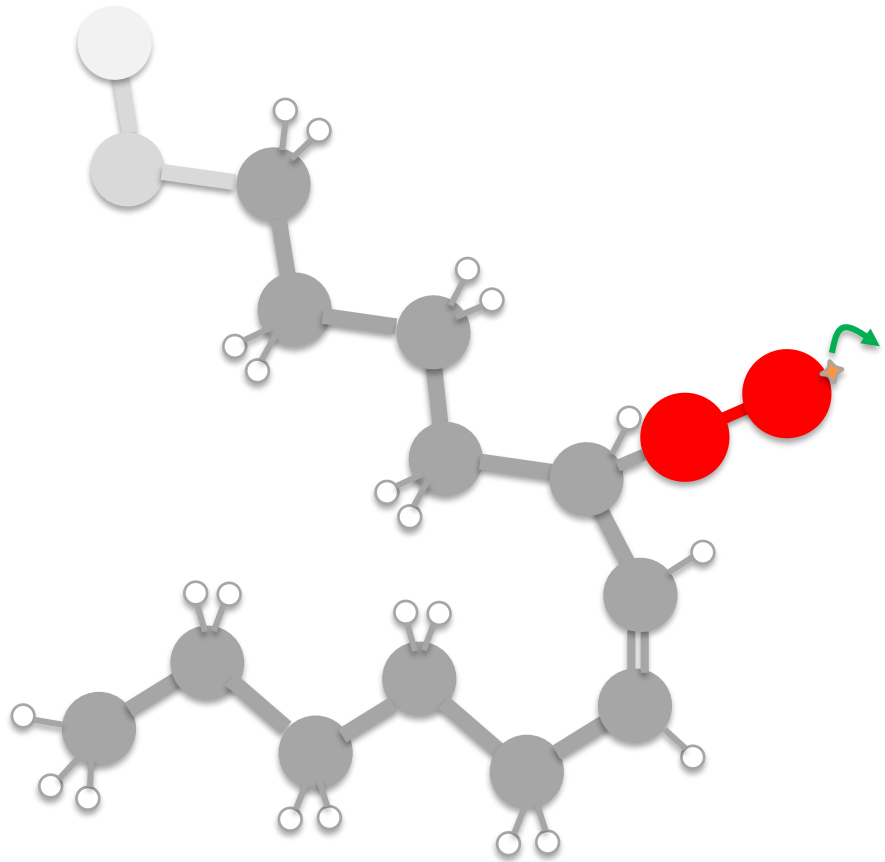
Initiation



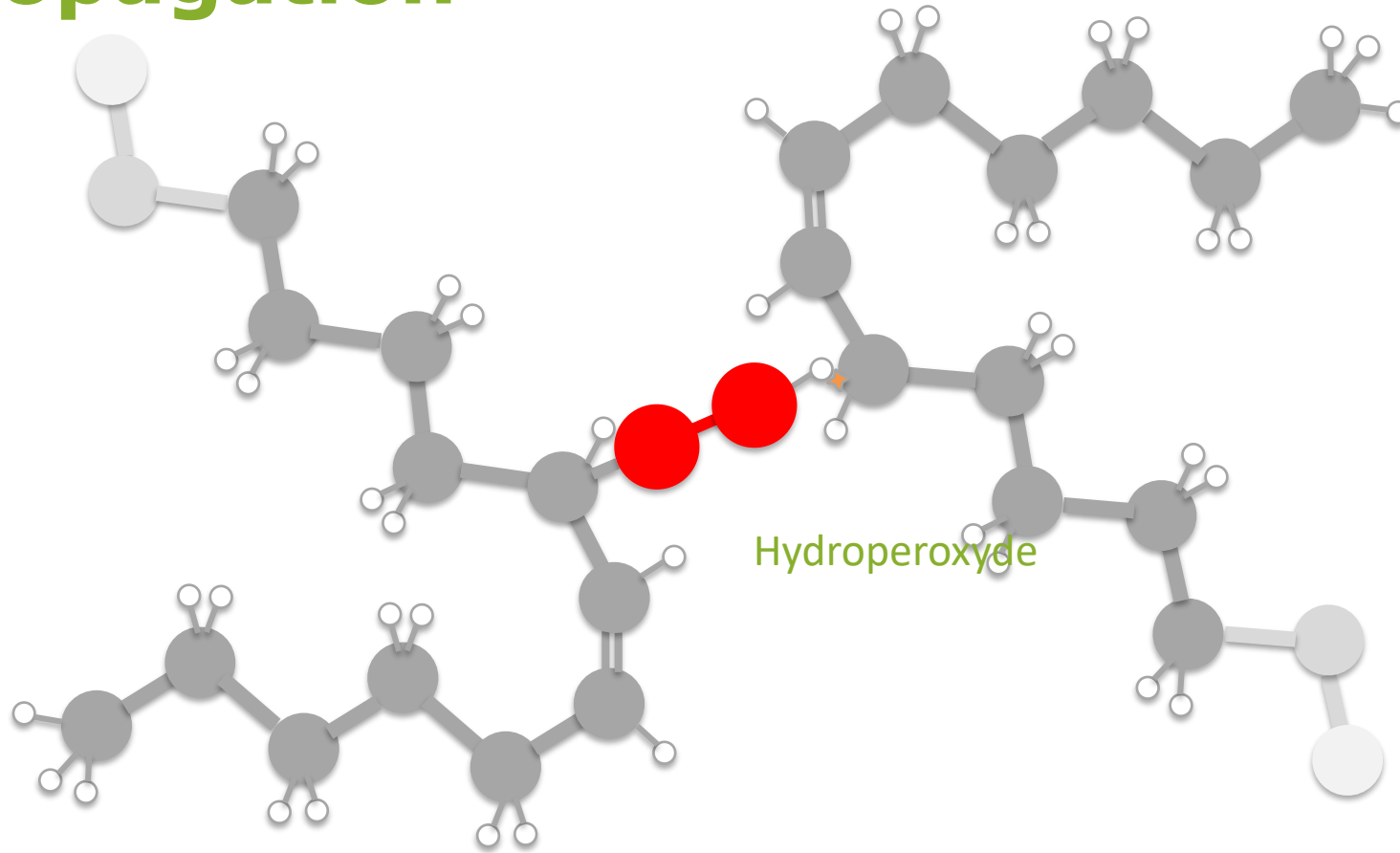
Propagation



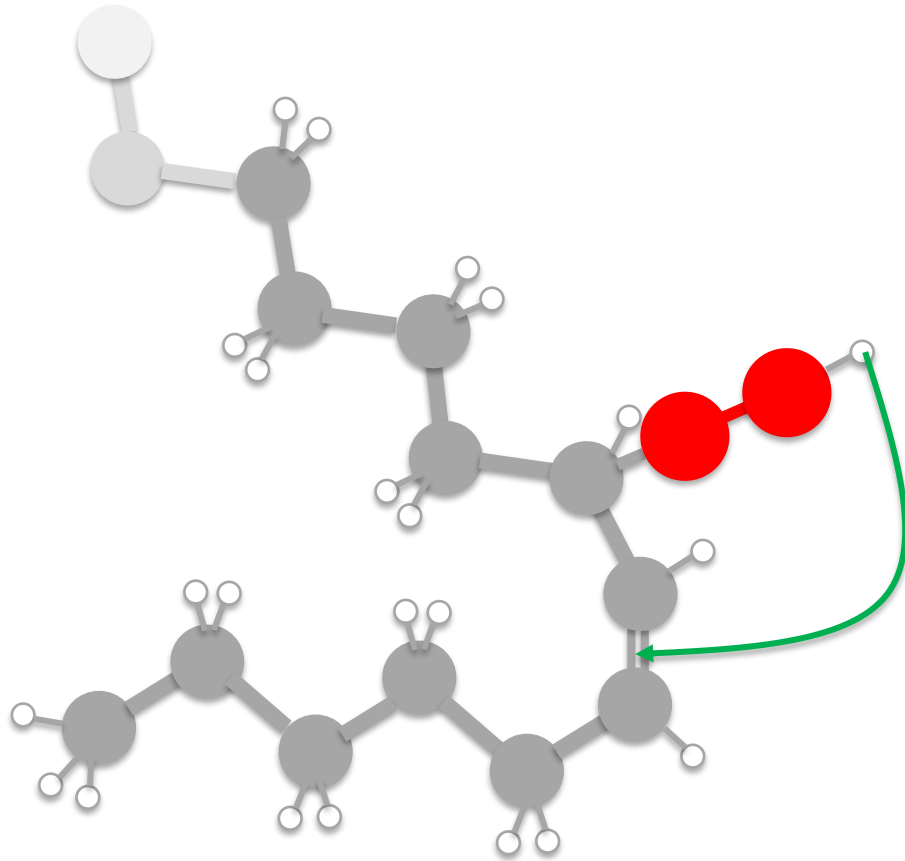
Propagation



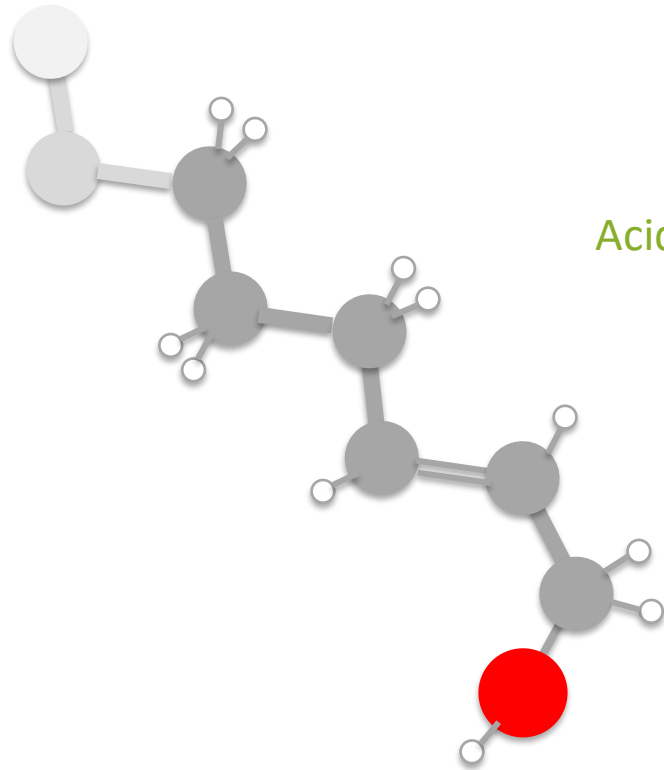
Propagation



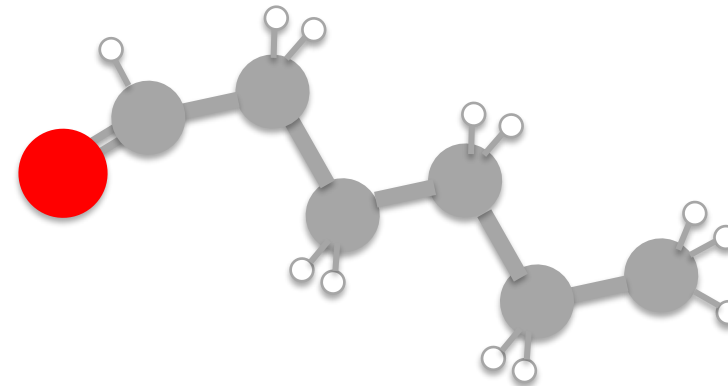
Terminaison



Terminaison

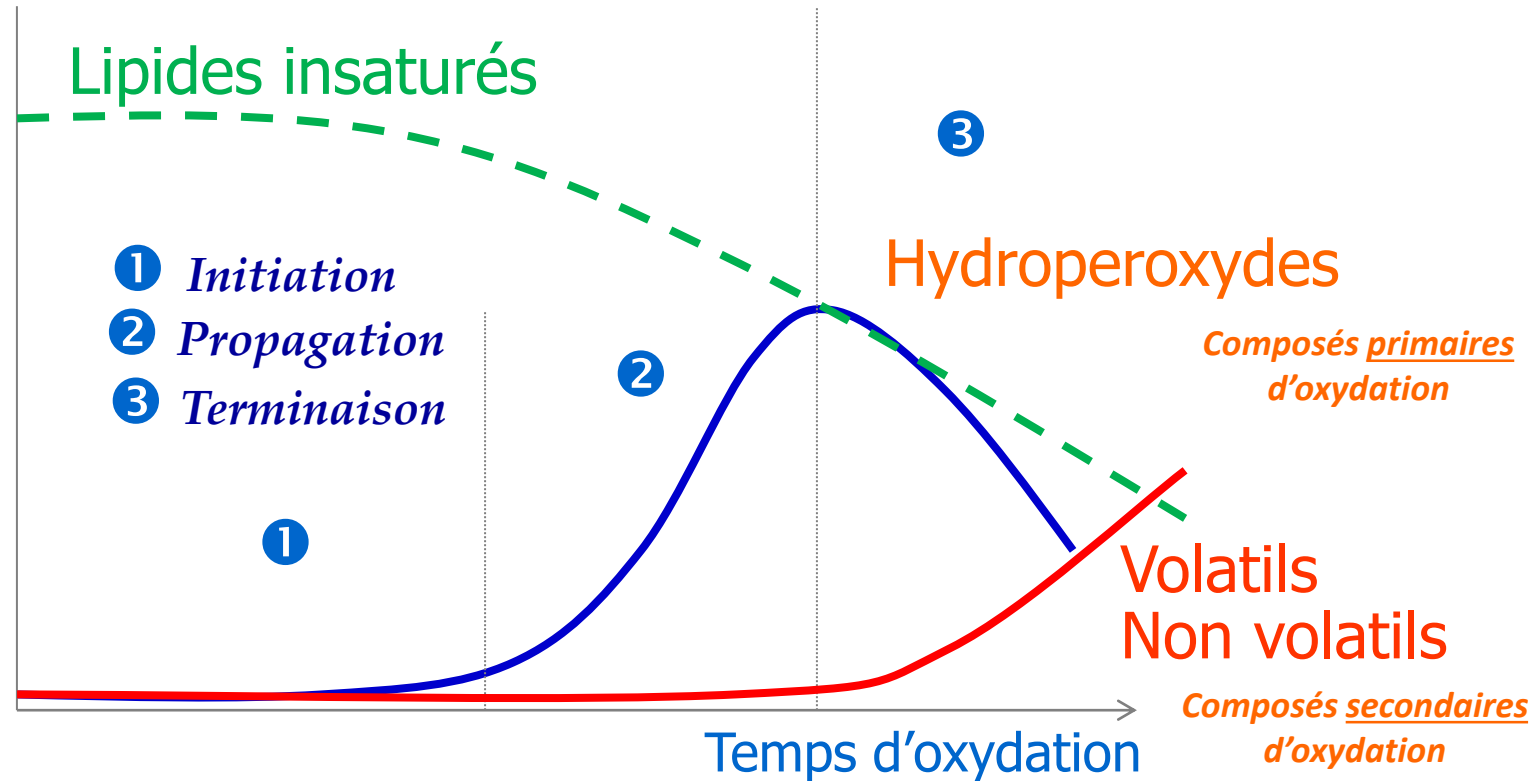


Acide gras hydroxylé (alcool)



Aldéhyde (goût rance)

Réactions et produits d'oxydation : approche cinétique



Kamal-Edlin et al. (2003) Lipid oxidation pathways, AOCS Press



Pour mesurer l'oxydation

- **Indice de peroxyde (IP)**
→ Mesure les hydroxyperoxydes (oxydation primaire)
- **Indice de para-anisidine (IPA)**
→ Mesure des composés d'oxydation secondaires (aldéhydes)
- **Spectrométrie UV**
→ Absorbance à 232 nm : peroxydes, 270 nm : produits d'oxydation secondaires

Pour mesurer la résistance à l'oxydation

- **Tests de vieillissement accélérés**
→ Rancimat / Oxipres (bullage d'air dans l'huile chaude et suivi de conductivité dans l'eau où passe l'air usé)
→ Teneur en tocophérols

Facteurs influençant l'oxydation

Nature des acides gras

→ degré d'insaturation

- AG saturés : stables
- Monoinsaturés : résistants
- Polyinsaturés : sensibles

Présence anti-oxydants naturels

→ Tocophérols

→ Phospholipides (capture Fe^{3+} et CU^{3+}) si pression à chaud

Milieu

→ Température

→ Présence d'oxygène

→ Lumière (UV)

Présence pro-oxydants

→ Ions métalliques Fe^{3+} et CU^{3+}

→ Acidité oléique

→ Radicaux libres



Pour limiter l'oxydation

- **Bonne conservation des graines (eau, température)**

Ne pas presser trop longtemps avant distribution. Dans les graines l'huile est bien protégée si elles sont en bon état.

- **Eviter les températures excessives au pressage**

- **Conserver l'huile :**

- A l'abri de la lumière
- En évitant la présence d'oxygène (récipients sans air et fermés)
- En évitant les températures élevées
- Après une élimination poussée des sédiments
- En utilisant des emballages étanches à l'air et n'apportant pas de fer
- Eviter le laiton dans les installations

Qualité organoleptique



Définition d'une huile vierge

Obtention

- Procédés mécaniques uniquement
- Avec ou sans traitement thermique
- 1^{ère} pression à froid : aucun conditionnement thermique ; montée en T° uniquement liée au procédé (pression ou extrusion mécanique)

Clarification

- Moyens physiques ou mécaniques :
- lavage à l'eau, décantation, centrifugation, filtration sur support inerte

Transformations

- Aucun traitement chimique (notamment, pas de solvant)
- Aucune opération de raffinage (sauf décirage)

Additifs

- Non autorisé



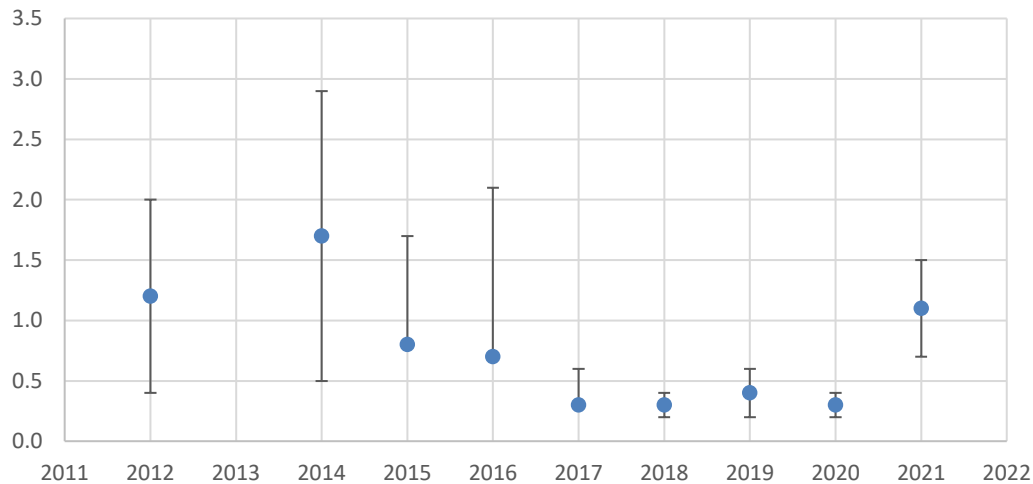
*Décret n° 2008-184 du 26/02/2008 (art. 5)
// définition Codex Alimentarius, normes huiles végétales*



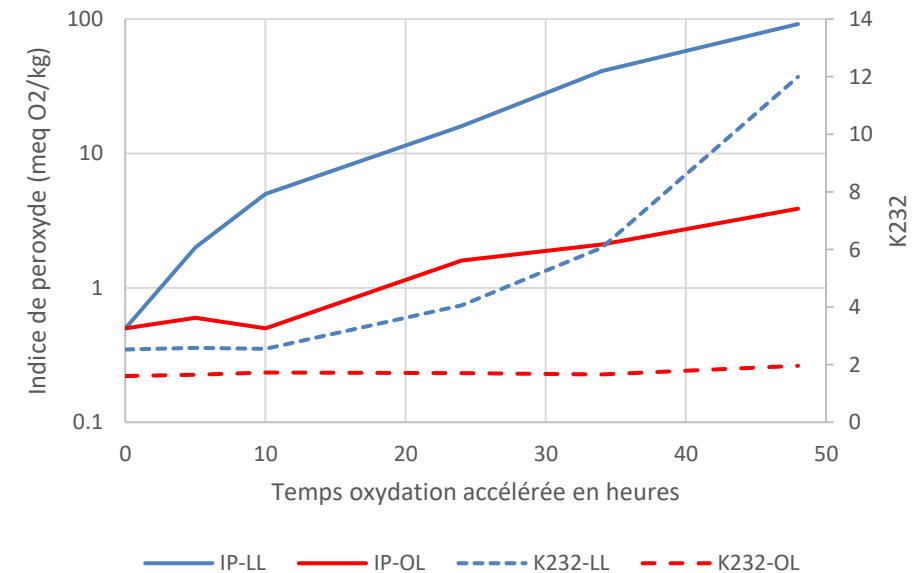
Quelques repères analytiques

- Huile d'olive vierge extra: acidité oléique (AO) < 0.8%
- Huiles vierges : AO < 2.0 %
- IP < 2 Meq O₂/ kg

Acidité moyenne des tournesol français selon l'année de récolte



Evolution IP et K232 pour huile linoléique et huile oléique



**IP max (huile vierge) : 15 Meq O₂/kg
(codex alimentarius)**

Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J., Ruiz Méndez, M., & Dobarganes, M. C. (2009). Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation.



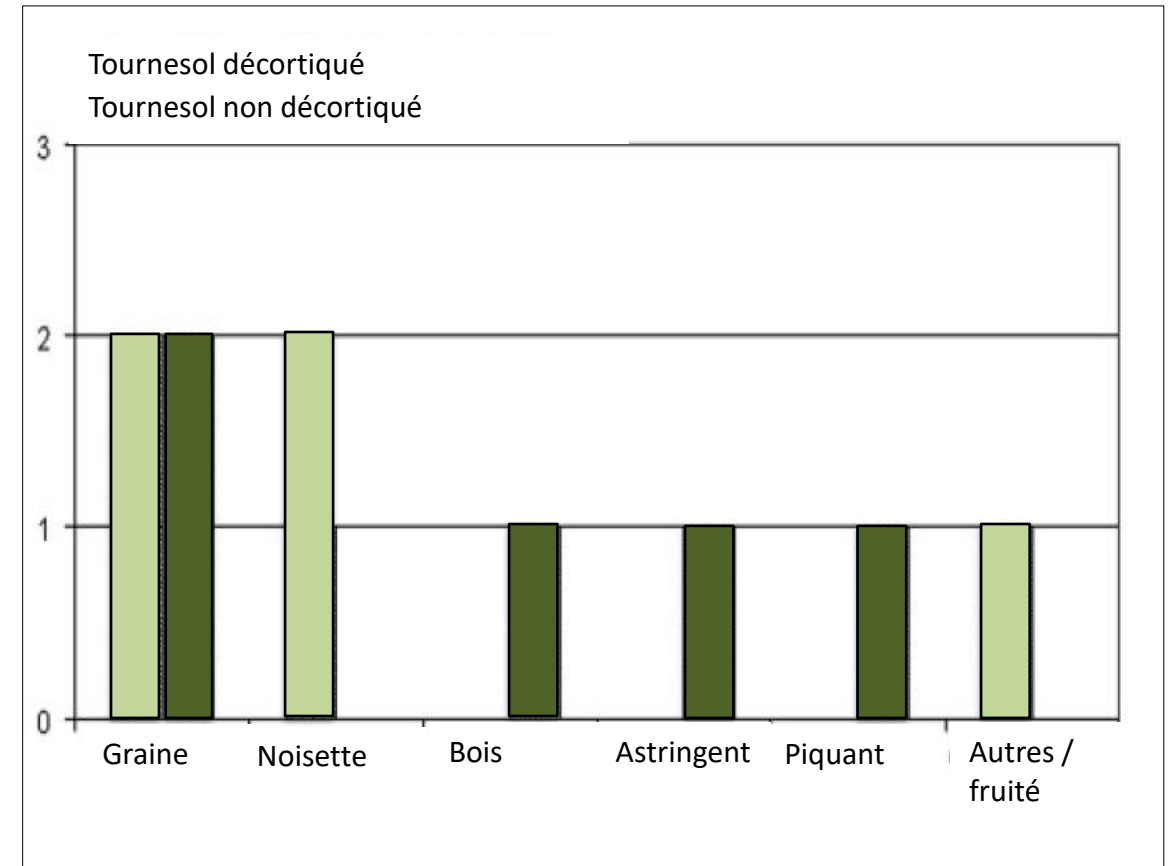
A savoir

- **Les lipides sont de très bons solvants des composés aromatiques.**
→ Toutes les mauvaises odeurs à proximité sont captées
- **Ce qui est absorbé par l'huile ne peut être éliminé que par des traitements de raffinage (désodorisation).**
- **Les traitements thermiques provoquent la formation d'un très grand nombre de dérivés aromatiques.**
- **Les problèmes au stockage des graines ont des répercussion sur le goût de l'huile.**

Intérêt du décortiquage

Raß, M., Schein, C., & Matthäus, B. (2008). Virgin sunflower oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(7), 618-624.

- Réduction de la teneur en cires
- Réduction de la température de pressage (moins de coques → moins de friction)
- L'huile est moins exposée aux composés aromatiques piégés par la cire des coques.
- Globalement un goût plus agréable sans notes « bois » et moins d'amertume



Qualité de la récolte à la transformation

- **Etude sur les huiles de colza vierges (Allemagne)**
 - Seulement un tiers des huiles satisfaisantes
- **Défauts identifiés :**
 - Moisi, chômé (fermenté), grillé, rance
- **Origine:**
 - Maîtrise de la teneur en eau post-récolte → idéal moins de 7% d'eau
 - Maîtrise de la température de conservation → refroidir si $t^{\circ} > 25^{\circ}\text{C}$
 - Maturité à la récolte (ne pas récolter avant maturité)
 - Mauvais triage des impuretés



Indésirables (sans nocivité)

- **Eau :**

→ Cause de mauvaise conservation, trouble. Cible <0.2%

Prévention: utiliser du matériel sec. Correction séchage de l'huile.

- **Impuretés (résidus de graines, poussières contenant, ...)** :

→ Rétention d'eau, présence de catalyseurs. Cible <0.05%.

Correction : filtration.

- **Métaux pro-oxydants (fer, cuivre) :**

→ Réduction de la durée de conservation. Cible Fe<0.1, Cu<0.05 (ppm)

Prévention : décorticage, choix aciers (inox), éviter le laiton

- **Phosphore (phospholipides) :**

→ Captation d'eau, formation de trouble. Cible <10-15 ppm

Prévention : pression à froid

- **Cires:**

→ Trouble après exposition au froid. Cible : pas de trouble après passage à 4°C.

Prévention : décorticage. Correction: cristallisation au froid puis filtration.



Principaux contaminants à éviter

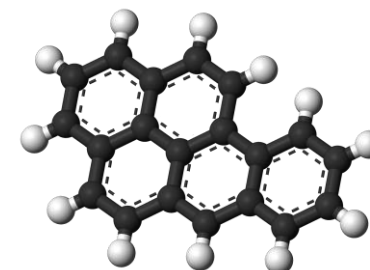
- **Huiles minérales:**

- Origine : fuites de lubrifiants ou fluides thermiques
- Mesures préventives : conception des installations, utilisation de lubrifiant pour « contact fortuit avec les aliments »



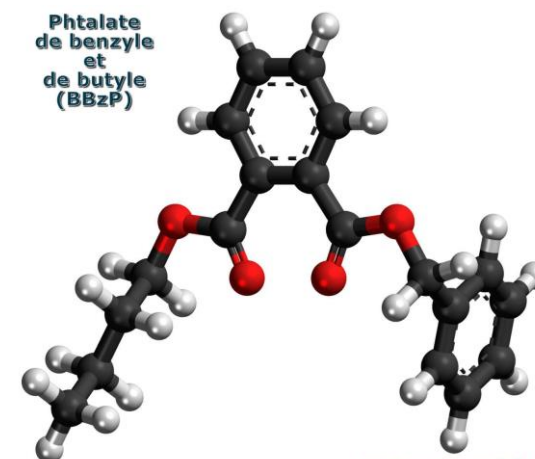
- **Hydrocarbures aromatiques polycycliques:**

- Origine : combustion incomplète des carburants liquides ou solides
- Mesures préventives : proscrire séchoirs à flamme direct (sauf gaz)



- **Phtalates:**

- Origine : PVC souple (tuyaux flexibles), sacs en plastique
- Mesures préventives : bannir les plastiques contenant des phtalates.



gnu - www.aquaortail.com



Pesticides : attention aux contaminations croisées

- **Les huiles sont de bons solvants des pyréthrinoïdes de synthèse, et des organophosphorés**
- **Dans les huiles : origine, produits de traitements utilisés pour céréales et désinfection des locaux.**
- **Big-bags ayant contenu des semences traitées.**

Normalement, pas un problème dans un circuit AB, mais ...

Autres risques « chimiques »

- **Détergents issus des produits de nettoyage**

→ origine: fuites ou mauvais rinçage après utilisation après nettoyage.

→ Prévention :

- stocker loin de l'huile et des contenants,
- n'utiliser que des produits agréés « alimentaire »,
- Procéder à un rinçage méticuleux.

- **Produits de dératisation**

→ origine: mauvais emplacement, produits non homologués.

→ Prévention : éviter les poisons (pièges).

- **Eau de mauvaise qualité**

→ origine: cuivre dans l'eau (oxydation) → résidus / plomb,

→ Prévention : bon état des circuits d'eau

Risques biologiques

- **Huile : milieu anhydre, pas de risques de développements bactériens**
- **Mais : formes sporulées possibles (transfert)**

→ Impose

- Hygiène suffisante des surfaces en contact avec l'huile ;
- Prévention de la contamination par les poussières (local propre, fermé);
- Bonnes pratiques d'hygiène du personnel;
- Stockage des contenants vides à l'abri des contaminations;
- Prévention au stockage (oiseaux ! Salmonelles).

→ **Analyses** : Mésophiles aérobies, listeria, salmonella, E. Coli (absence).

Mycotoxines

- **Aspergillus niger : aflatoxine**

Peu présent en France ($T^{\circ} > 27^{\circ}\text{C}$) mais ...

- **Alternaria.**

Peu préoccupant mais à surveiller du point de vue des autorités sanitaires.

- **Autres champignons (fusarium, penicillium, Aspergillus)**

Peu fréquents sur tournesol.

Recommandation générale : risque à prendre en compte en années de récolte difficile, privilégier un séchage rapide des graines après récolte.

Autres contaminants

- **Allergènes :**

Par contamination croisées avec autres oléagineux (fruits à coque, arachide, sésame, (gluten) ...

Si nécessaire indiquer les autres graines traitées sur l'installation.

- **Éléments trace métalliques (Métaux lourds) :**

Plomb, Cadmium, nickel, arsenic, chrome

Origine : présence dans les sols

- **Dioxines**

Contamination par installations industrielles non-conformes (incinérateurs déchets)

En guise de conclusion

- **La qualité se fait principalement à la récolte (teneur en eau, propreté, bonnes conditions de stockage)**
- **Avec les huiles vierges, les erreurs ne sont pas rattrapables.**
- **Le décorticage, la température de pression, peuvent avoir un impact positif.**
- **Comme tout produit alimentaire, la production de l'huile impose le respect de bonnes pratiques d'hygiène et de sécurité sanitaire.**