

Aromatisation d'une huile d'olive assistée par ultrasons

L'huile d'olive est un des aliments les plus importants du régime méditerranéen puisqu'elle constitue la principale source de matières grasses de ce régime. Elle est aussi bien utilisée pour la cuisson des aliments que nature en assaisonnement des salades. De nombreux scientifiques se penchent depuis quelques décennies sur les effets d'une alimentation riche en huile d'olive. Il apparaît que sa composition en acides gras et en composés phénoliques permettent de réduire l'apparition de nombreuses maladies. Malgré ces atouts naturels et son arôme particulier qui plait aux habitants du bassin méditerranéen, les producteurs d'huile d'olive ont cherché à diversifier leur gamme de produits. L'aromatisation des huiles par des plantes aromatiques fait partie de ce processus de diversification.

Tout comme l'huile d'olive, les plantes aromatiques possèdent souvent des activités antioxydantes non négligeables. C'est notamment le cas du romarin et du thym (Erkan, 2008 ; Youdim, 1999) et à plus faible échelle certains composés du basilic ont également démontré une activité antioxydante et des capacités de préservation des aliments (Beric, 2008 ; Lee, 2005). Le basilic (*Ocimum Basilicum L.*) est néanmoins plus utilisé en cuisine ou en parfumerie pour ses caractéristiques aromatiques. Les arômes et les activités antioxydantes sont généralement plus importants dans l'huile essentielle des plantes aromatiques. La distillation de ces plantes permet l'obtention d'extraits très riches en antioxydants, ce qui explique pourquoi de nombreuses techniques ont été développées afin d'extraire au mieux ces composés et de les préserver les molécules antioxydante de la dégradation ensuite (Farhat, 2009 ; Arous, 2009). L'une de ces techniques est l'extraction assistée par ultrasons car ils permettent une extraction rapide et efficace des antioxydants (Ma, 2009 ; Japon-Lujan, 2008).

En 2006, Hamed a été le premier à proposer l'utilisation de l'huile de table comme bio-solvant pour l'extraction des essences de plantes aromatiques. Ce travail présente une combinaison de la méthode proposée par Hamed et de la technologie des ultrasons. Des feuilles de basilic ont été directement plongées dans l'huile d'olive et soumises aux ultrasons afin d'augmenter la cinétique de macération et ce à température ambiante, afin d'empêcher la dégradation thermique et de proposer un procédé simple pour les mouliniers.

Ces travaux ont été valorisés par une communication orale internationale au « 5th International Technical Symposium on Food Processing, Monitoring Technology in Bioprocesses and Food Quality Management » du 31 août au 2 septembre 2009 à Potsdam (Allemagne), un poster présenté aux « 5^{ème} journées franco-italiennes de la chimie » du 26 au 27 avril 2010 à Gênes (Italie) ainsi que par une publication dans Food Chemistry (Veillet, 2010b).

4.3.1 Analyse de la composition de l'huile essentielle de basilic

Tableau 30 : Composition de l'huile essentielle de basilic

Composé	N° pic	Temps de retention	Indice de rétention	Aire	% total
Limonene	5	7,158	201	95218	0,39
Eucalyptol	6	17,475	1207	323702	1,32
β-Ocimène	8	19,933	1258	554976	2,26
Terpinolène	9	21,392	1288	153452	0,62
Camphre	11	32,317	1523	216068	0,88
Linalol	12	33,583	1551	6175480	25,12
Bornyl acétate	14	35,100	1585	458114	1,86
α-guaiène	15	35,550	1595	250995	1,02
4-terpinéol	16	36,042	1607	413597	1,68
β-farnesène	17	38,642	1672	1221338	4,97
δ-terpinéol	18	38,958	1679	483403	1,97
α-terpinéol	19	39,942	1704	85989	0,35
Bornéol	20	40,117	1708	225458	0,92
α-cubébène	21	40,558	1719	342587	1,39
δ-guaiène	22	40,792	1725	107393	0,44
Elixene	24	41,550	1744	223563	0,91
γ-muuroène	25	42,567	1769	136158	0,55
méthyl-eugénol	26	51,858	2020	3729694	15,17
Eugénol	30	57,142	2177	9102251	37,03
Total					98,85

Le rendement en huile essentielle obtenue des plants de basilic est de 0,3% (m/m). L'analyse en chromatographie gazeuse a permis de déterminer la composition de cette huile essentielle (Tableau 30).

Cette étude a permis d'identifier 19 composés qui représentent près de 99% de la totalité de la fraction volatile. Les trois composés majoritaires sont l'eugénol (37 %), le linalol (25%) et le méthyl-eugénol (15%). L'eugénol le méthyl-eugénol et le linalol étant très facilement reconnaissables sur le chromatogramme (Figure 52), ils serviront de marqueurs d'aromatisation par la suite. Les concentrations de linalol et d'eugénol seront également déterminées dans les huiles afin d'estimer leur niveau d'aromatisation.

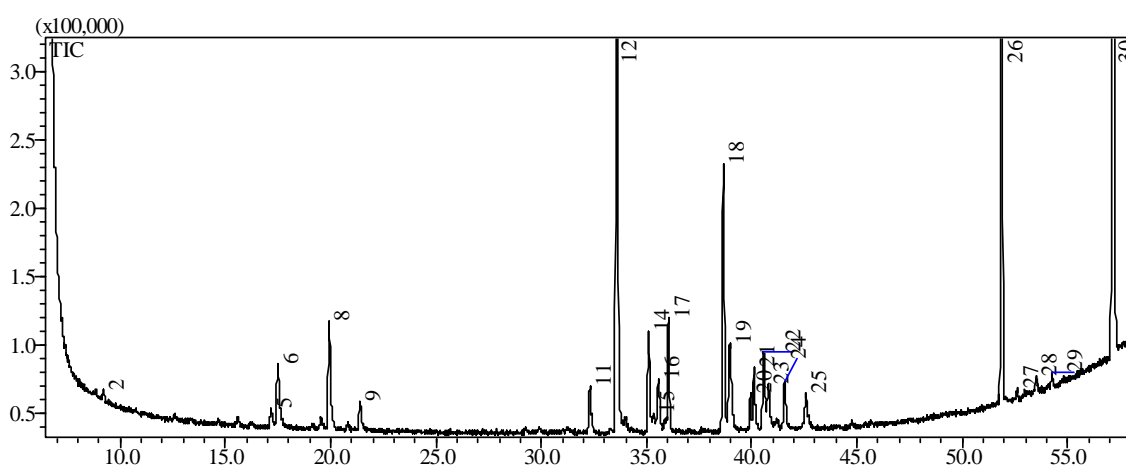


Figure 52 : Chromatogramme des composés volatiles de l'huile essentielle de basilic ; ¹² linalol, ²⁶ méthyl eugénol, ³⁰ eugénol

4.3.2 Cinétiques d'aromatisation de l'huile

Afin d'évaluer l'avancement de l'aromatisation, les concentrations de linalol et d'eugénol dans l'huile ont été suivies dans les différentes huiles. Les quantités de ces deux composés ont été déterminées grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de solutions étalon de linalol et d'eugénol injectées en chromatographie gazeuse (Figure 53).

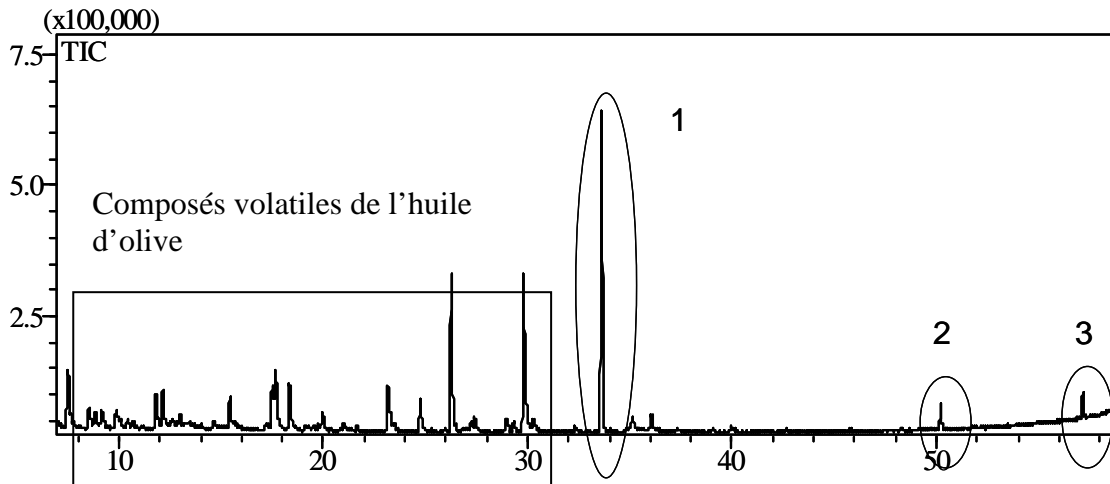


Figure 53 : Chromatogramme des composés volatiles de l'huile d'olive aromatisée par ultrasons. ¹ linalol, ² méthyl-eugénol, ³ eugénol

Des prélèvements ont été réalisés à différents intervalles de temps afin de suivre la cinétique d'aromatisation des huiles. Ce suivi a permis de constater que les ultrasons augmentaient très fortement la cinétique d'aromatisation de l'huile (Figure 54).

Dans les deux cas, les huiles d'olive ont été aromatisées avec 150 grammes de feuilles de basilic fraîches par litre d'huile. Après seulement 15 minutes d'extraction assistée par ultrasons nous avons pu observer des concentrations de 3,68 et 1,34 mg/L d'huile respectivement pour le linalol et l'eugénol. Dans les mêmes conditions expérimentales mais sans ultrasons (macération traditionnelle), seulement 1,66 et 0,31 mg de linalol et d'eugénol ont été détectés par litre d'huile d'olive. Des essais visant à diminuer la quantité de matrice de départ ont été menés et les résultats obtenus sont très satisfaisants dans la mesure où les rendements en marqueurs restent supérieurs à ceux obtenus par macération classique en divisant par trois la quantité de matière et cela toujours en seulement 15 min (Tableau 31).

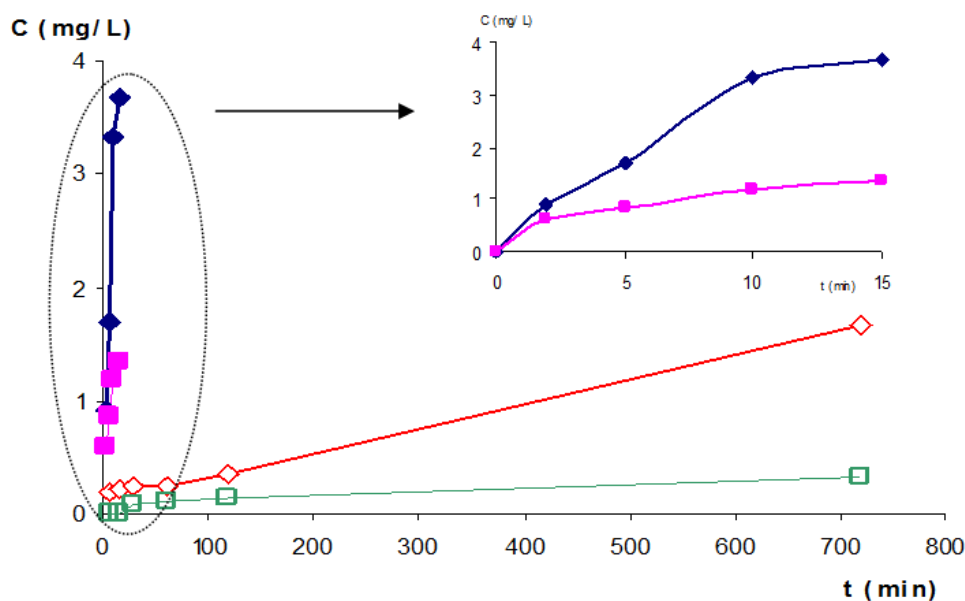


Figure 54 : (a) étude cinétique de l'aromatisation par macération assistée par ultrasons (150 g de feuilles de basilic dans un 1 L d'huile d'olive), (♦) linalol, (■) eugéno; (b) étude cinétique de l'aromatisation par macération conventionnelle (150 g de feuilles de basilic dans 1 L d'huile d'olive), (□) eugéno par macération (◇) linalol par macération, (■) eugéno par extraction assistée par ultrasons, (♦) linalol par extraction assistée par ultrasons

Tableau 31 : Paramètres de calibration et de calcul des concentrations de linalol et d'eugéno dans les huiles d'olive ainsi que les résultats correspondants

	Linalol	Eugéno
<i>Paramètres de Calibration</i>		
tr (min)	33,58	57,14
RI	1551	2177
Equation de la courbe de calibration	$y = 100018543x + 605525$	$y = 18759486x + 103409$
Coefficient de corrélation (R^2)	$R^2 = 0,992$	$R^2 = 0,967$
<i>Concentration dans l'huile d'olive (mg/L)</i>		
12 h macération + 150 g basilic /L	1,66	0,31
15 min ultrasons + 150 g basilic /L	3,68	1,34
15 min ultrasons + 50 g basilic /L	1,94	0,79

4.3.3 Effet de la sonication sur les glandes d'huile essentielle

Afin de mieux appréhender le phénomène au niveau cellulaire lors de l'extraction assistée par ultrasons, des fragments de feuilles de basilic ont été prélevés après macération et après sonication. Ces fragments ont ensuite été observés par microscopie électronique à balayage et comparés à des fragments de feuilles fraîches (Figure 55).

Lorsque les feuilles sont fraîches nous pouvons facilement observer que les glandes d'huile essentielle se retrouvent à la surface de la feuille de basilic, dans un léger renforcement de cellules. Ces glandes apparaissent sous forme sphérique et il en existe de différentes tailles partout sur la feuille (Figure 55.1 et 55.2).

Lors du processus de macération (Figure 55.3 et 55.4), ces glandes d'huile essentielle vont progressivement se vider de leur contenu, mais à un rythme lent. En effet l'huile essentielle sort de la glande par un phénomène de diffusion passive ce qui fait qu'après 12 heures de macération traditionnelle, ces glandes ne sont toujours pas complètement vidées de leur contenu. A l'inverse, lors d'une extraction assistée par ultrasons, les bulles de cavitation générées par les ultrasons permettent l'explosion des glandes (Figure 55.5 et 55.6). Cette explosion va permettre une aromatisation plus rapide puisque le contenu de la glande est directement libéré dans le milieu environnant (ici l'huile d'olive). Cette différence fondamentale entre un procédé de diffusion passive et un procédé qui faisant exploser les glandes d'huile essentielle permet d'expliquer les différences de cinétiques observées précédemment.

L'aromatisation par extraction assistée par ultrasons est donc une technique innovante et intéressante tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue efficacité de la méthode. Ceci s'explique par la cavitation qui induit une forte intensité du transfert de matière dans le milieu et une crevaison rapide et totale des glandes d'huiles essentielles. Ces deux phénomènes permettent une aromatisation plus rapide de l'huile ou/et de réduire les quantités de matrices végétale nécessaires à l'aromatisation.

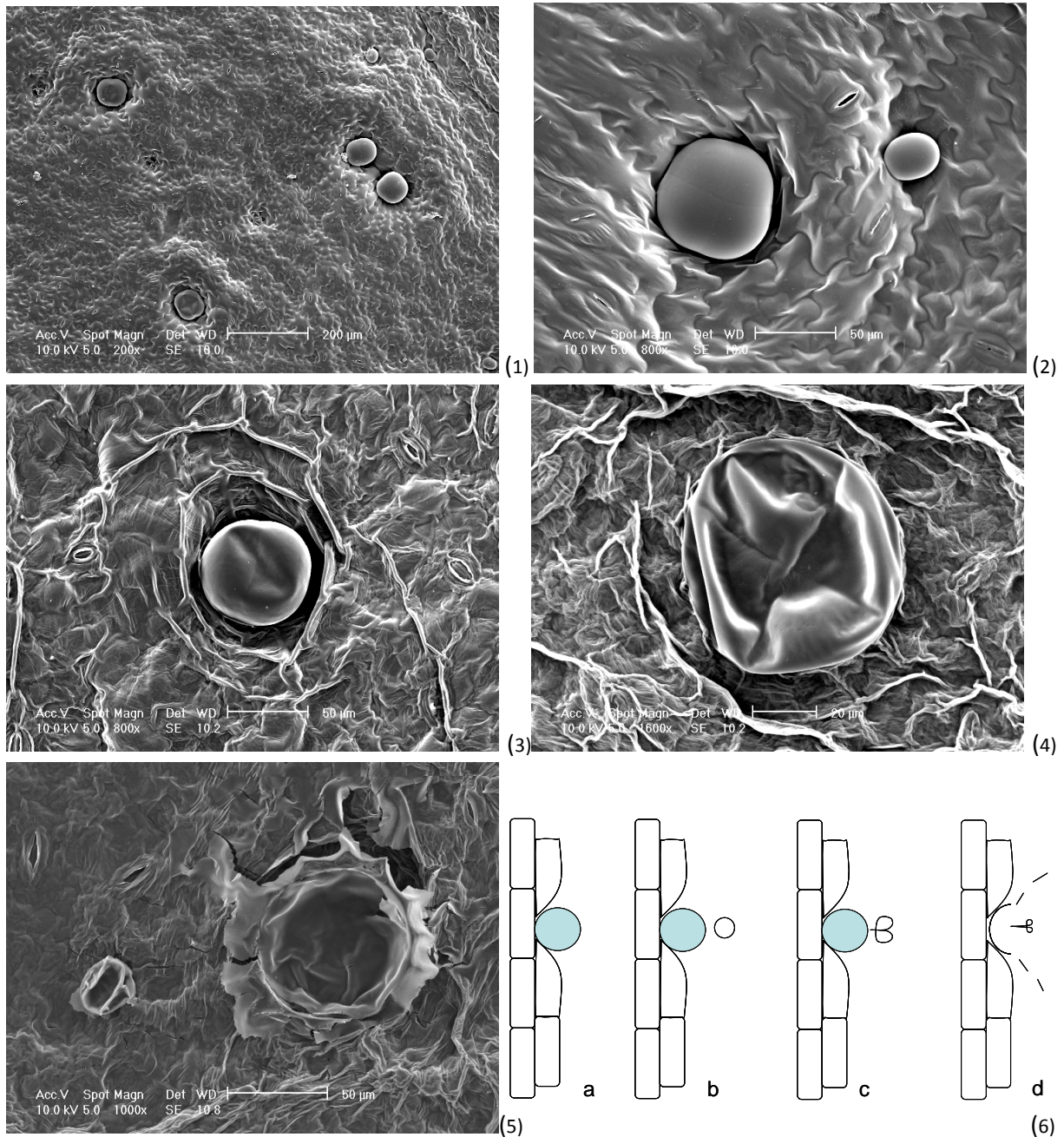


Figure 55 : Photographies de microscopie électronique à balayage de feuilles de basilic : (1-2) feuilles fraîches de basilic, rapport optique (x 200 et x 800), (3) feuilles de basilic, macération de 6h (rapport optique X 800), (4) feuilles de basilic : macération de 12h (rapport optique X 1600, (5) feuilles de basilic macération sous ultrasons de 15 min (rapport optique X 1000), (6) Représentation d'une bulle de cavitation implosant à la surface d'une poche d'huile essentielle, a) schéma en coupe de profil de la surface d'une feuille avec une glande d'huile essentielle, b) création d'un bulle de cavitation, c) implosion de la bulle de cavitation générant un micro jet orienté vers la poche à essence, d) destruction de la glande et diffusion de l'huile essentielle dans le milieu

4.4 Conclusions sur l'enrichissement exogène de l'huile par ultrasons

L'enrichissement post récolte de l'huile permet tout d'abord d'élargir la gamme de produits disponibles sur la marché, mais elle est surtout intéressante pour le secteur oléicole car il abouti à la création de produits à forte valeur ajoutée. Ces produits peuvent être orientés vers deux grands secteurs : celui de la nutraceutique et celui de l'agroalimentaire. Côté nutraceutique l'huile peut être utilisée comme solvant « vert » d'extraction et ainsi remplacer une partie des solvants pétroliers. En agroalimentaire, l'enrichissement organoleptique de l'huile permet d'apporter de nouveaux attributs gustatifs à l'huile.

L'idée d'utiliser de l'huile végétale en tant que solvant d'extraction a notamment été énoncée par Hamed en 2006. Nous avons donc adapté son étude à l'extraction de β -carotène dans de l'huile d'olive. Après des études préliminaires nous avons mis en place un plan d'expérience afin de déterminer les paramètres optimum d'extraction. L'extraction par ultrasons permet d'obtenir des concentrations en β -carotène de l'ordre de 300 mg/L d'huile après seulement quelques minutes, le tout sans utilisation d'aucun solvant nocif pour l'homme ou pour l'environnement.

L'aromatisation de l'huile d'olive n'est pas un procédé récent et de nombreuses huiles aromatisées existent sur le marché. Ce qui est très innovant ici c'est la technologie d'obtention de ces huiles. En effet ces huiles sont traditionnellement obtenues par simple macération des plantes aromatiques dans l'huile. Ce procédé présente l'avantage d'être très simple, cependant les temps de macération sont très longs donc ils posent de nombreux problèmes de stockage et les volumes de matériel végétal sont également très importants. L'extraction assistée par ultrasons permet une amélioration très nette de ces paramètres. En effet nous avons pu voir ici qu'il est possible d'obtenir des huiles parfaitement aromatisées en seulement quelques minutes et nous avons également démontré qu'il était possible de réduire le volume de matériel végétal utilisé pour l'aromatisation. Ce nouveau procédé peut s'appliquer à de nombreuses matrices végétales afin d'obtenir de grandes variétés d'huiles d'olive aromatisées de façon rapide, efficace et en réduisant les quantités de matières premières.

