

# **Suivi de la dégradation d'huiles végétales de friture, contenant différents taux d'acide oléique, au cours de bain de cuisson**

Ing. A. JANSENNE  
Ir. Dr. V. JERKOVIC  
Ing. C. SAUSSEZ

HELHa Mons

*Les comportements dans des conditions de friture d'huiles de tournesol caractérisées par des taux d'acide oléique différents ont été comparés. Pour cela, l'évolution du taux d'acide gras libres, du pourcentage en composés polaires totaux et de l'activité antioxydante ont été suivies. Les résultats obtenus montrent qu'une huile riche en acide oléique résiste mieux à la dégradation des triglycérides tandis qu'une huile pauvre en acide oléique conserve une meilleure activité antioxydante.*

*Mots-clefs : Huiles de friture, huile de tournesol, huile de tournesol haut oléique, acides gras libres, composés polaires totaux, activité antioxydante, test au DPPH.*

*The performances of sunflower oils with different levels of oleic acid under frying conditions were compared. For this purpose, the evolution of the free fatty acid levels, the total polar content and the antioxidant activity were monitored. The results obtained show that an oil rich in oleic acid is more resistant to the degradation of triglycerides while an oil low in oleic acid retains better antioxidant activity.*

*Keywords : Frying oil, sunflower oil, high-oleic sunflower oil, free fatty acids, total polar compounds, antioxidant activity, DPPH method.*



## 1. Introduction

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un stage et du travail de fin d'études qui en découle, et cela pour une entreprise spécialisée dans la fabrication et la commercialisation de produits à base de pommes de terre. Une partie de ces produits appartient à la catégorie des produits frits surgelés (frites et croquettes). Leur production nécessite l'utilisation d'huile de tournesol.

Le procédé de friture est une des méthodes de cuisson les plus anciennes et populaires. Elle est basée sur l'interaction entre une huile et les aliments qui y sont plongés à haute température (150 – 190°C). À cette température, le corps gras, en contact avec l'air, les aliments frits et l'eau qu'ils apportent, subit différentes réactions chimiques modifiant ses caractéristiques physico-chimiques et ses qualités nutritionnelles. Des réactions d'hydrolyse, d'oxydation et de polymérisation des triglycérides du corps gras sont, entre autres, observées. Les réactions d'oxydation et de polymérisation sont régulièrement rassemblées sous le nom de réactions thermo-oxydatives. Le tableau 1 liste les principales familles de composés d'altération formés lors de ces réactions. Ces composés d'altération, à l'exception des monomères cycliques de triglycérides et des triglycérides *trans*, produits en quantités minimales, sont plus polaires que leurs parents triglycérides. Ils sont, dès lors, généralement regroupés sous le nom de composés polaires (TPC). [1] [2]

Tableau 1 : Principaux composés néoformés dans les corps gras durant le procédé de friture.

| Type de réaction | Facteur responsable | Composés formés  |
|------------------|---------------------|--|
| Hydrolyse        | Humidité (eau)      | Acides gras libres<br>Mono- et Diacylglycérols                                       |
| Oxydation        | Air (oxygène)       | Triglycérides oxydés (TG ox)<br>Polymères de TG ox<br>Composés volatils (cétones...) |
| Polymérisation   | Température         | Polymères de triglycérides (TG)<br>Monomères cycliques de TG<br>TG <i>trans</i>      |

Le niveau de dégradation de l'huile est fonction de plusieurs paramètres [2] : température, durée de cuisson, nombre d'utilisations, composition et volume de l'huile de friture, filtration ou non de l'huile pour enlever d'éventuels morceaux d'aliments, addition d'antioxydants, ajout d'anti-mousse, etc. Lorsque ces paramètres sont optimisés pour respecter les bonnes pratiques de cuisson, le choix de l'huile est déterminant pour limiter les réactions de dégradation. Ce choix est un procédé complexe se basant sur différents critères : résistance à la cuisson, qualités organoleptiques, qualités nutritionnelles, prix, etc.

Les huiles fortement saturées, comme l'huile de palme, présentent une meilleure résistance par rapport aux huiles riches en insaturations :

- les sites d'hydrolyse sont moins accessibles aux molécules d'eau (encombrement stérique élevé et solubilité faible) ;
- la génération des radicaux libres nécessaires aux réactions thermo-oxydatives demande plus d'énergie (pas d'insaturation labile).

Elles seront ainsi plus stables lors d'opérations de friture [1]. Ces huiles présentent toutefois des inconvénients d'un point de vue nutritionnel. De plus, l'huile de palme, qui avait été largement utilisée, possède désormais une image négative liée aux problèmes environnementaux causés par sa culture [2].

Pour contrer cela, les industriels ont développés des alternatives : les huiles de tournesol oléiques ou HO (High Oleic : Haut Oléique). Elles sont, comme leur nom le dit, riches en acide oléique, un acide gras monoinsaturé (AGMI). Cette richesse en AGMI induit une diminution du taux d'acides gras polyinsaturés (AGPI), plus sensibles aux opérations de friture. Ces huiles combinent ainsi les bienfaits des huiles insaturées et l'intérêt organoleptique de l'acide linoléique<sup>1</sup> avec une résistance intéressante à la cuisson.

L'objectif de cette étude est d'apporter des données sur le comportement d'huile à base de tournesol à caractère HO plus ou moins prononcé au cours de bains de cuisson successifs de frites surgelées. Cela permettra de fournir des informations quantitatives pouvant participer au choix éclairé d'une huile de friture.

La dégradation des huiles de friture peut être évaluée via des paramètres de natures physique et chimique. Les paramètres chimiques comptent, entre autres, le dosage des composés d'altération. Ce type de mesure permet de quantifier l'importance des réactions d'hydrolyse et des réactions thermo-oxydatives. Les résultats offrent, par conséquent, des valeurs intéressantes pour comparer différentes huiles chauffées dans des conditions semblables. De plus, en Belgique, la quantité tolérée des produits d'hydrolyse et des produits de réactions thermo-oxydatives lors d'opérations de friture est précisée par un arrêté royal. Une teneur en acides gras libres supérieure à 2,5 g/100 g (en acidité oléique) et/ou une teneur en TPC supérieure à 25% (p/p) mènent à l'écartement de l'huile [3]. Le critère de teneur en TPC est généralement le facteur limitant l'utilisation d'une huile : les réactions d'hydrolyse sont minoritaires parmi les réactions de dégradation des triglycérides [1] [2].

La composition des corps gras n'est pas le seul paramètre influençant leur résistance aux opérations de friture. Des composés minoritaires, et plus particulièrement la vitamine E, présente en quantité importante dans les huiles de tournesol, jouent un

---

<sup>1</sup> Acide gras polyinsaturé majoritaire dans les huiles de tournesol.

rôle [4]. Le nom vitamine E désigne les tocophérols et les tocotriénols, des antioxydants liposolubles. Ils protègent les lipides alimentaires des réactions thermo-oxydatives en captant les radicaux libres et sont nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme humain. Dans les huiles de tournesol, ce sont majoritairement des tocophérols qui sont retrouvés. Leur présence est un argument de vente important en faveur de ces huiles [5] [6].

Les tocophérols sont, tout comme les triglycérides, dégradés lors des opérations de friture. La cause majeure de leur dégradation est leur consommation par les radicaux libres. Cette consommation lors des opérations de friture peut être suivie via leur activité antioxydante. La mesure de l'activité antioxydante avant utilisation sur les huiles non chauffées permet également de vérifier la présence initiale de tocophérols dans les huiles de tournesol. En effet, les huiles de friture subissent différentes opérations de raffinage ayant pour but d'améliorer leur aspect et leur stabilité (neutralisation, décoloration, désodorisation, élimination de contaminants...). Une partie de ces opérations impacte les tocophérols. Il est ainsi pertinent de s'intéresser à l'impact de ce raffinage sur la teneur en molécules antioxydantes.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Huiles analysées

Quatre huiles de tournesol, pauvres en acides gras saturés (AGS), ont été comparées : une huile linoléique (traditionnelle), riche en acides gras polyinsaturés (AGPI), une huile oléique (HO), riche en acides gras monoinsaturés (AGMI), et deux mélanges huile linoléique/huile oléique. Ces huiles, dont la composition est présentée dans le tableau 2, ont été fournies par l'entreprise partenaire.

*Tableau 2 : Composition en acides gras (saturés, monoinsaturés et polyinsaturés) des différentes huiles comparées (en %).*

|      | <u>Huile traditionnelle</u> | <u>Huile oléique</u> | <u>Mélange 1</u> | <u>Mélange 2</u> |
|------|-----------------------------|----------------------|------------------|------------------|
| AGS  | 10,93                       | 8,22                 | 10,26            | 10,07            |
| AGMI | 31,12                       | 82,17                | 38,97            | 42,58            |
| AGPI | 57,64                       | 9,40                 | 50,33            | 46,94            |

### 2.2. Protocole de cuisson et d'échantillonnage

Les quatre huiles de tournesol ont été utilisées pour cuire des frites surgelées précuites dans de l'huile de tournesol. 4,5 L de chaque huile ont été placés dans une friteuse (Frifri 5845) et chauffés à 175°C afin de cuire 450 g de frites (ratio 1 : 10 par rapport au volume initial d'huile, recommandation de l'entreprise partenaire) durant 4 minutes. À la fin de chaque bain, un échantillon d'huile a été prélevé et l'huile

a été chauffée à vide durant 10 minutes. Ce cycle a été répété 17 fois, le niveau d'huile ne permettant ensuite plus une cuisson correcte et la quantité de résidus présents dans l'huile empêchant un échantillonnage correct.

### 2.3. Suivi des réactions de dégradation des triglycérides

L'évaluation du pourcentage en TPC, libérés par l'ensemble des réactions de dégradation des triglycérides, a été réalisée sur chaque échantillon, refroidi à 60°C dans un bain-marie froid, à l'aide d'Oleotests®, tests colorimétriques fournissant une fourchette de pourcentage en TPC.

Les acides gras libres (acides faibles) ont été dosés en retour sur un titrateur automatique. 0,4 g d'huile ont été dissous dans 20 mL de solvant éthanol/butan-1-ol (1/1) et neutralisés par ajout de 10 mL de potasse alcoolique 0,2 M. L'excès de potasse alcoolique a ensuite été titré par une solution standardisée d'acide chlorhydrique 0,2 M [7]. Les résultats ont été convertis en acidité oléique (g d'acide oléique/100 g d'huile) par comparaison à un blanc ne contenant pas d'acides gras libres (0 g d'huile, le  $V_{\text{équivalence blanc}}$  correspond alors au titrage de 10 mL de KOH alcoolique 0,2 M) :

$$n_{\text{acides gras libres}} = (V_{\text{équivalence blanc}} - V_{\text{équivalence échantillon}}) * C_{\text{HCl}}$$

$$m_{\text{acide oléique}/100\text{g d'huile}} = \frac{n_{\text{acides gras libres}}}{m_{\text{échantillon}}} * 100 * MM_{\text{acide oléique}}$$

avec  $MM_{\text{acide oléique}} = 282,47 \text{ g/mol}$ .

### 2.4. Suivi de l'activité antioxydante des tocophérols

L'activité antioxydante des échantillons a été suivie à l'aide du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH'). La présence d'antioxydants présentant une activité anti-radicalaire mène à la réduction du radical, présentant une coloration violet intense, en un composé jaune pâle par transfert d'un atome d'hydrogène (fig. 1).

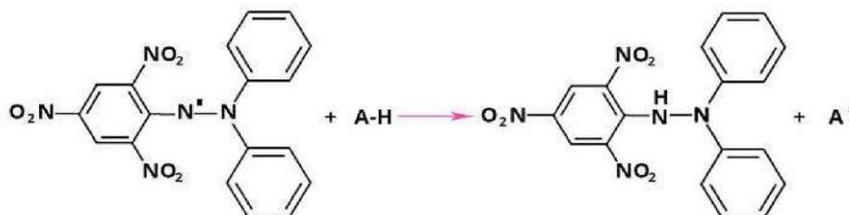


Figure 1 : Réduction du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH') par un antioxydant (A-H) [8].

25  $\mu\text{L}$  d'huile ont été dissous dans l'acétate d'éthyle (975  $\mu\text{L}$ ) et mélangés à du méthanol (3 mL). L'ajout d'1 mL d'une solution méthanolique de DPPH fraîche (0,012 g/100 mL) a permis d'initier la réaction entre le radical DPPH et les antioxydants contenus dans l'échantillon d'huile. Le mélange a ensuite été homogénéisé et placé 30 minutes à l'obscurité à température ambiante. L'absorbance a enfin été mesurée à 517 nm (absorbance maximale du radical DPPH') contre du méthanol (blanc). Le % *DPPH Scavenging* de chaque échantillon est calculé comme suit :

$$\% \text{ DPPH Scavenging} = 100 * \frac{A_{\text{contrôle}} - A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{contrôle}}}$$

avec  $A_{\text{contrôle}}$ , l'absorbance lorsque l'huile est remplacée par de l'acétate d'éthyle (pas de réaction DPPH-antioxydants).

Les résultats ont été convertis en  $\mu\text{moles}$  de Trolox®/mL d'huile à l'aide d'une droite d'étalonnage portant le % *DPPH Scavenging* de solutions de Trolox® (1,4 à 2,2 moles/100 mL) en fonction de la concentration en  $\mu\text{moles}$  de Trolox®/g de DPPH (fig. 2). Le Trolox®, ou acide-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraméthylchroman-2-carboxylique, est un analogue hydrophile de la vitamine E obtenu par élimination de la chaîne phytyle d'une molécule de tocophérol. La chaîne est remplacée par une fonction acide. Le Trolox® est ainsi plus polaire que la molécule de tocophérol, ce qui le rend plus facile à diluer en milieu aqueux. La mesure des standards est réalisée de la même façon que celle des échantillons, en remplaçant le mélange huile-acétate d'éthyle par 1 mL de standard. La droite d'étalonnage obtenue a été validée statistiquement (limites de détection et quantification, justesse, fidélité, robustesse).

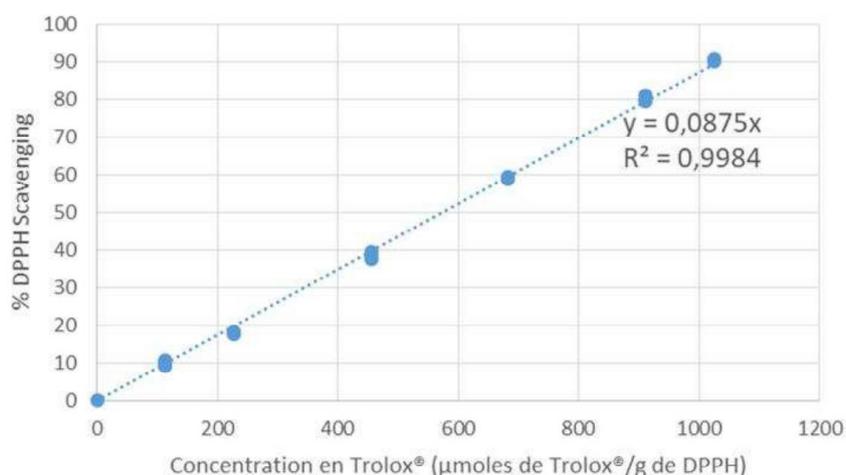


Figure 2 : Évolution du pourcentage de capture du DPPH (%DPPH Scavenging) en fonction de la concentration en Trolox® en micromoles par gramme de DPPH.

### 3. Résultats

Pour appliquer des conditions de cuissons réalistes et cohérentes avec la loi [3], la température d'une huile de friture ne doit jamais dépasser 180°C. La température des huiles étudiées, réglée à l'aide du thermostat de la friteuse, a été contrôlée à l'aide d'un thermomètre durant tous les cycles de cuisson. Elle est bien restée fixée à 175°C lors des essais.

#### 3.1. Suivi des réactions de dégradation des triglycérides

Le suivi de l'augmentation de la quantité d'acides gras libres et du pourcentage en composés polaires totaux au cours de bains de cuisson permet de comparer l'importance des réactions de dégradation des triglycérides en fonction du contenu en acide oléique des huiles étudiées.

L'augmentation totale de l'acidité oléique des quatre huiles de tournesol testées est présentée dans le tableau 3. L'eau amenée par les frites surgelées lors de chaque nouveau bain a, comme attendu, hydrolysé les triglycérides pour produire des acides gras libres et des mono- et diacylglycérols. Toutes les huiles étudiées présentent une augmentation de la quantité d'acides gras libres au fur et à mesure des cuissons. Les huiles présentant initialement des taux d'acidité proches de zéro, elles n'atteignent pas le seuil maximal légal belge de 2,5 grammes d'acide oléique par 100 grammes d'huile.

*Tableau 3 : Augmentation de l'acidité oléique (en g d'acide oléique/100 g d'huile) après 17 bains de cuisson pour les différentes huiles de tournesol étudiées classées par taux d'acide oléique (AGMI) croissants.*

| <u>Huiles (% AGMI croissants)</u> | <u>Augmentation de l'acidité oléique (%)</u> |
|-----------------------------------|--|
| Huile traditionnelle              | 0,66   |
| Mélange 1                         | 0,15   |
| Mélange 2                         | 0,36   |
| Huile oléique                     | 0,26   |

L'huile traditionnelle, plus riche en AGPI, est l'huile ayant produit le plus d'acides gras libres sur les 17 cuissons : son acidité a augmenté de 0,66 %. Dans les huiles plus concentrées en acide oléique (AGMI), l'augmentation totale de l'acidité est moins prononcée. En ce qui concerne les mélanges, la production d'acides gras libres dans le mélange 1 n'est pas située entre celles des deux huiles pures. Ces observations ne permettent par conséquent pas de lier l'importance des réactions d'hydrolyse

à la quantité d'AGMI contenue dans l'huile de tournesol. Cela s'oppose aux conclusions de certaines études, comparant des huiles de tournesol oléique et traditionnelle [9], qui observent des réactions d'hydrolyse plus importantes dans les huiles oléiques, mais rejoint celles de Dobarganes, Márquez-Ruiz et Pérez-Camino [10]. Les conditions expérimentales influencent fortement la production d'acides gras libres. De plus, en théorie, la réaction d'hydrolyse est non sélective : l'attaque d'un lien ester ne dépend pas de la composition en acides gras de la matière grasse. Le mélange 1 présente, ici, la meilleure résistance aux réactions d'hydrolyse mais dans des conditions expérimentales différentes, cela n'aurait probablement pas été le cas.

L'utilisation des Oleotests® a permis d'avoir une idée de l'évolution des composés polaires (TPC) au cours des cuissons (fig. 3). Les quatre huiles présentent un taux de composés polaires inférieur à 5 % avant utilisation. Ce taux augmente au cours des cuissons mais après 17 bains, aucune huile n'a atteint le taux légal de 25 % menant à son écartement.

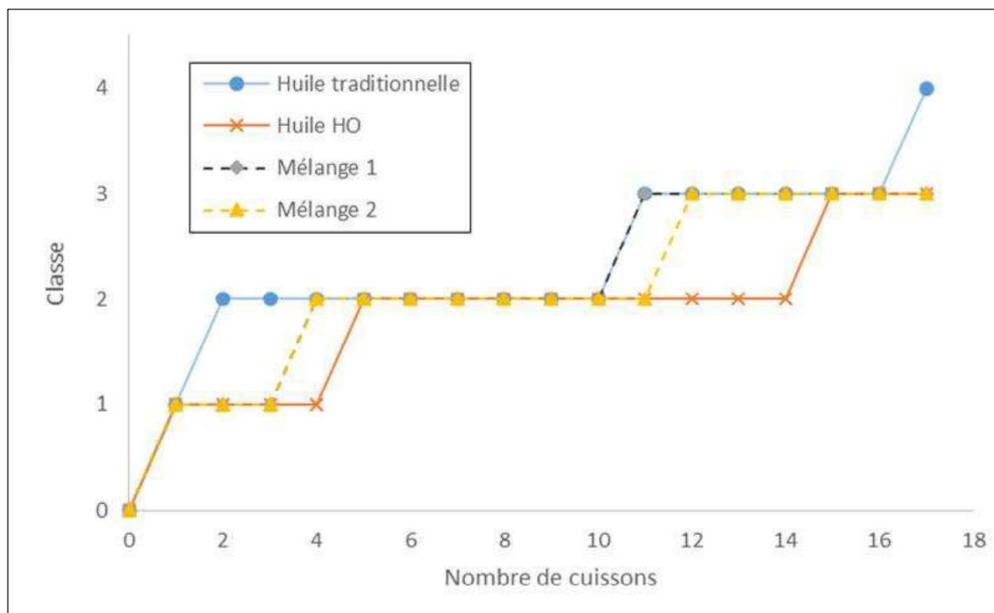


Figure 3 : Résultats des Oleotests pour les différentes huiles comparées : classe de pourcentage en composés polaires (%TPC) en fonction du nombre de cuissons ; Légende des différentes classes : 1 : <5 %, 2 : 6-12 %, 3 : 13-16 %, 4 : 17-23 %.

Comme attendu [9] [10], l'huile traditionnelle (riche en AGPI) présente la vitesse de dégradation la plus élevée. Elle a déjà dépassé le seuil de 5 % après deux cuissons et atteint les 13 % en TPC après 11 bains de friture. En comparaison, il faut 5 et 15 cuissons à l'huile HO pour dépasser ces seuils. Les deux mélanges présentent une

résistance légèrement supérieure à celle de l'huile classique. Un apport en acide oléique se traduit par conséquent par une meilleure résistance aux réactions de dégradation de l'huile.

La quantité d'acides gras monoinsaturés influence favorablement la vitesse de dégradation de l'huile. Les AGMI, contenant moins de doubles liaisons labiles, sont moins réactifs que les AGPI lors de la formation des radicaux libres nécessaires aux réactions thermo-oxydatives [1]. Pour rappel, l'huile HO contient environ 80 % d'AGMI contre 38,97 % dans le mélange 1 et 42,58% dans le mélange 2. Il faut plus de cuissons à l'huile HO qu'aux mélanges pour atteindre l'intervalle de pourcentages en composés polaires totaux supérieurs. Le mélange 2, contenant un peu plus d'AGMI, présente une résistance légèrement meilleure que le mélange 1, au niveau du passage à la catégorie 13-16 %. Le passage à la catégorie 6-12 % se fait, quant à lui, au même moment. Le peu de différences entre les compositions en acides gras des mélanges peut expliquer ce phénomène. La sensibilité des Oleotests® ne permet pas de conclure qu'un des mélanges est significativement meilleur que l'autre du point de vue de la résistance à la formation des TPC.

Enfin, les augmentations des pourcentages en composés polaires totaux, de l'ordre d'une quinzaine de pourcents, sont bien plus élevées que celles des pourcentages en acides gras libres mesurés précédemment (inférieures à 1 %). Il peut être conclu que, dans les conditions expérimentales, les réactions d'hydrolyse sont restées mineures parmi les réactions de dégradation des triglycérides. L'augmentation des composés polaires totaux est, dès lors, principalement due aux réactions thermo-oxydatives (oxydation et polymérisation).

### **3.2. Suivi de l'activité antioxydante des tocophérols**

Le test au DPPH développé et validé a permis de suivre l'activité antioxydante des huiles étudiées au cours des bains de friture (fig. 4). Toutes les huiles étudiées présentent une diminution de l'activité au fur et à mesure des cuissons et atteignent un niveau non détectable avant le 17<sup>e</sup> cycle de cuisson. Ces observations sont conformes à ce qui était attendu : les tocophérols contenus dans les huiles de tournesol s'oxydent en réagissant avec des radicaux libres pour protéger les triglycérides durant les différents bains de cuisson [1] [4].

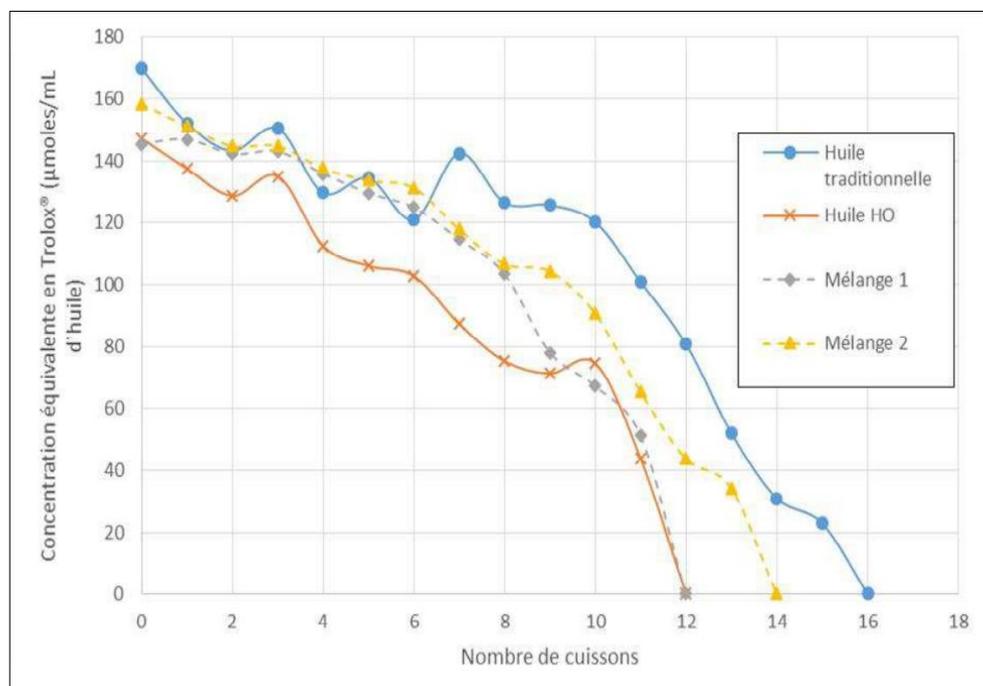


Figure 4 : Évolution de l'activité antioxydante des huiles testées, exprimée en  $\mu\text{moles de Trolox}^{\circledR} / \text{mL d'huile}$ , mesurée par un test au DPPH (mesures uniques) au cours des bains de cuisson.

Les quatre huiles présentant une activité antioxydante initiale non nulle, les tocophérols qu'elles contiennent ont, au moins en partie, résisté aux opérations de raffinage. L'activité initiale est plus importante dans l'huile de tournesol classique. Elle est suivie par le mélange 2. L'huile oléique et le mélange 1 se classent derniers. Ces résultats ne permettent pas de relier l'activité antioxydante initiale à la teneur en acides gras polyinsaturés. Selon cette logique, le mélange 1, plus riche en AGPI, aurait dû se retrouver entre l'huile linoléique et le mélange 2. Le taux initial en tocophérols dépend, dès lors, de l'huile en elle-même et des conditions de raffinage qui lui ont été appliquées.

La vitesse de disparition de l'activité antioxydante est, elle, fonction du taux d'insaturations. Dans une huile riche en AGMI, comme l'huile oléique, il y a peu de sites réactionnels (doubles liaisons) pouvant entrer en compétition avec les antioxydants pour réagir avec les radicaux libres [4]. La vitesse initiale de perte des antioxydants est ainsi plus élevée dans l'huile oléique. De même, les huiles contenant plus d'acides gras polyinsaturés présentent une décroissance bien moins importante de leur activité antioxydante durant les premières cuissons.

L'huile linoléique (traditionnelle) est l'huile conservant ses propriétés antioxydantes le plus longtemps ; une activité peut encore être détectée lors de la 15<sup>e</sup> cuisson. Elle

est suivie du mélange 2, qui conserve une activité mesurable jusqu'à la 13<sup>e</sup> cuisson. Au départ, les deux mélanges ont des comportements semblables mais à partir de la 8<sup>e</sup> cuisson, la vitesse de diminution de l'activité antioxydante est plus importante dans le mélange 1. L'activité antioxydante y devient non détectable après la 11<sup>e</sup> cuisson, comme dans le cas de l'huile oléique. Théoriquement, le mélange 1, plus riche en AGPI, aurait dû présenter une activité antioxydante durant plus de bains de cuisson que le mélange 2. La différence entre la théorie et les observations est peut-être due à la répartition des AGPI. Or, le type d'AGPI (porteurs de 2 ou 3 insaturations) est inconnu. Elle pourrait également être reliée à l'activité antioxydante initiale plus faible du mélange 1. Les comportements très différents de l'huile traditionnelle et de l'huile HO et ceux intermédiaires des mélanges montrent toutefois bien l'existence d'une tendance des huiles de tournesol pauvres en AGMI à garder leur pouvoir antioxydant plus longtemps.

Des informations supplémentaires peuvent être extraites des courbes présentées à la figure 4 en les reliant aux pourcentages totaux en composés polaires relevés précédemment (fig. 3). Comme mentionné par Márquez-Ruiz, Ruiz-Méndez et Velasco [4], le moment de l'épuisement des tocophérols correspond à un pourcentage en composés polaires plus faible dans l'huile oléique. Il est à relever qu'au moment où l'activité antioxydante devient non détectable, l'huile oléique contient entre 6 % et 12 % de composés polaires. Les autres huiles en contiennent déjà entre 13 % et 16 % au moment de la disparition de leur activité antioxydante. Un nombre plus important de bains de cuissons peut encore être réalisé dans une huile oléique ne contenant plus d'antioxydant avant d'atteindre la limite maximale légale de 25 % en TPC, critère d'écartement d'une huile de friture. Les denrées alimentaires produites ne bénéficieront alors pas de la protection pouvant être apportée par les antioxydants de l'huile durant leur stockage.

## 4. Conclusion

L'analyse des quatre huiles de tournesol étudiées a permis de mettre en évidence des comportements à la cuisson différents. La teneur en acide oléique (AGMI) influence la résistance à la dégradation des triglycérides et celle des composés antioxydants.

Les huiles ont dans un premier temps été comparées sur base de leur résistance aux réactions de dégradation typiques du procédé de friture : l'hydrolyse et les réactions thermo-oxydatives. Aucune des quatre huiles de tournesol utilisées pour cuire des frites surgelées précuites n'a atteint un seuil légal maximal d'acidité oléique ou de pourcentage en composés polaires totaux. Dans les conditions expérimentales fixées, elles auraient pu être utilisées pour réaliser plus de 17 bains de cuisson (à condition de les filtrer pour retirer les particules de pommes de terre et d'apporter une quantité

d'huile supplémentaire pour compenser l'huile absorbée par les frites, ce qui fausserait alors les mesures).

Toutes les huiles ont subi des réactions d'hydrolyse mais, dans les conditions expérimentales, la sensibilité à ces réactions n'a pas pu être reliée au contenu en acides gras monoinsaturés des huiles. Les réactions d'hydrolyse sont restées minoritaires parmi les réactions de dégradation. La majorité des composés polaires totaux a été produite via des réactions thermo-oxydatives. Le pourcentage en composés polaires totaux est ainsi un critère plus pertinent que l'acidité libre lors de la sélection d'une huile de friture.

Les réactions thermo-oxydatives, suivies à l'aide des Oleotests®, sont, comme attendu, moins importantes dans l'huile oléique. Les mélanges montrent une meilleure résistance que l'huile traditionnelle mais restent moins stables que l'huile oléique. Le suivi des réactions de dégradation met ainsi en évidence un réel apport de l'huile oléique : un taux d'acides gras monoinsaturés plus élevé permet à l'huile de mieux résister aux réactions thermo-oxydatives. Cet apport est toutefois à nuancer. Lorsqu'une partie de l'huile est renouvelée fréquemment, ce qui est le cas en milieu industriel, un niveau stable en composés polaires totaux peut être atteint pour n'importe quelle huile [9]. Les mélanges, dont la composition en acides gras peut être adaptée pour obtenir des rapports  $\omega 6/\omega 9$  intéressants, pourraient alors représenter un bon compromis nutritionnel et organoleptique. Ils limiteraient également les problèmes de cristallisation à la congélation dus à la présence d'acide oléique.

Dans un deuxième temps, l'activité antioxydante des quatre huiles a été suivie. Les huiles de tournesol contiennent des tocophérols qui les protègent contre l'oxydation et qui sont essentiels dans l'alimentation humaine. Une partie de ces tocophérols pénètre dans les aliments au cours du procédé de friture, les protégeant ainsi de l'oxydation durant le stockage. De ce point de vue, l'huile linoléique étudiée dans ce travail est plus intéressante que l'huile oléique à laquelle elle a été comparée. Son taux d'insaturations plus élevé lui permet de conserver une activité antioxydante détectable durant plus de cycles de cuisson. Comme dans le cas de la résistance aux réactions thermo-oxydatives, les mélanges présentent un comportement intermédiaire entre l'huile linoléique et l'huile oléique. La mise en parallèle de ces résultats et de la résistance des triglycérides constituant ces huiles aux réactions de dégradation soulève également un point important. L'huile oléique est épuisée en antioxydants à un niveau de dégradation plus faible. Bien que ne contenant plus d'antioxydant, elle peut encore être employée longtemps. Les aliments cuits après l'épuisement en antioxydants perdent cependant la protection qu'ils auraient pu leur apporter.

Les deux optiques choisies pour comparer des huiles contenant des taux d'acide oléique différents fournissent des conclusions opposées. L'huile oléique présente

une meilleure résistance à la dégradation alors que l'huile linoléique offre une meilleure activité antioxydante. L'activité des tocophérols dans l'huile linoléique ne suffit toutefois pas pour compenser la fragilité des acides gras polyinsaturés qu'elle contient. Les mélanges pourraient présenter un compromis intéressant entre ces deux extrêmes, particulièrement dans le cas d'un travail avec renouvellement de l'huile.

Il est toutefois nécessaire de souligner les limites de l'étude réalisée. Les résultats de ce travail peuvent contribuer à la comparaison des quatre huiles testées mais ils ne sont pas exhaustifs. Seules la dégradation des triglycérides et l'activité antioxydante ont été suivies. Les conditions de vieillissement appliquées à l'huile correspondent à une utilisation domestique et non à une utilisation industrielle. Une analyse de l'évolution de la composition de la phase polaire par chromatographie d'exclusion stérique avec détection RI apporterait des informations intéressantes. Les analyses pourraient également être réalisées dans des conditions expérimentales différentes, par exemple avec un rafraîchissement régulier de l'huile afin de confirmer les bénéfices de cette méthode et de se rapprocher du cadre industriel. D'autres paramètres pourraient compléter l'étude du comportement des huiles de friture : la composition en acides gras, la viscosité, l'indice d'iode (mesure du taux d'insaturations), la teneur en polymères de triglycérides, la teneur en acides gras trans, etc. Finalement, lors du choix d'une huile de friture, les paramètres chimiques ne sont pas les seuls à entrer en jeu. Ils doivent être mis en parallèle avec les contraintes techniques, le coût, l'image, etc. ainsi que la qualité sensorielle et gustative des produits frits. Ces paramètres pourraient être évalués dans les huiles étudiées.

## 5. Sources

- [1] CHOE, E. & MIN, D. B., *Chemistry of deep-fat frying oils*  
Journal of food science, vol. 72, no 5, 2007, pp. R77-R86.
- [2] COMBE, N. & ROSSIGNOL-CASTERA, A., *Huiles végétales et friture*  
Cahiers de Nutrition et de Diététique, vol. 45, no 6, 2010, pp. S44-S51.
- [3] *Arrêté royal relatif à l'utilisation d'huiles et de graisses comestibles lors de la friture de denrées alimentaires*, n° 1988025021, Moniteur Belge, 1988.
- [4] MÁRQUEZ-RUIZ, G., RUIZ-MÉNDEZ, V. & VELASCO, J., *Antioxidants in frying: analysis and evaluation of efficacy*  
European journal of lipid science and technology, vol. 116, no 11, 2014, pp. 1441-1450.
- [5] SARNI-MANCHADO, P. & CHEYNIER V., *Les polyphénols en agroalimentaire*  
Paris, Lavoisier et Techniques & documentation, 2006, pp. 266-274.
- [6] CUVELIER, C., DOTREPPE, O. & ISTASSE L., *Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E*  
Annales de Médecine Vétérinaire, vol. 147, 2003, pp. 315-324.
- [7] WALRAVENS, T., *Analyse d'une matière grasse. Notes de TP*  
Mons, HelHa, 2017-2018.
- [8] CHIMACTIV, (consulté le 25 octobre 2019), *Détermination de l'activité d'un antioxydant par le test DPPH°*.  
Adresse URL : <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/aliments/antioxydant-dpph/principe>
- [9] ROMERO, A., CUESTA, C. & SÁNCHEZ-MUNIZ, F., *Effect of oil replenishment during deep-fat frying of frozen foods in sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil*.  
Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 75, no 2, 1998, pp. 161-167.
- [10] DOBARGANES, C., MARQUEZ-RUIZ, G. & PEREZ-CAMINO, C., *Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (Helianthus annuus L.) oils*.  
Journal of agricultural and food chemistry, vol. 41, no 4, 1993, pp. 678-681.