

Titre

Se servir de la DSC pour mesurer rapidement le taux de composés polaires des huiles végétales oxydées.

Résumé :

Comment mesurer, au laboratoire de contrôle ou en recherche, l'état d'oxydation d'huiles chauffées en friture, d'une façon bien plus rapide que par la méthode de référence en chromatographie liquide ?

Nous sommes partis de l'idée que l'enthalpie de cristallisation d'une huile, mesurée par DSC (differential scanning calorimetry), peut être corrélée à sa teneur en composés polaires. Cependant, les caractéristiques du pic de cristallisation dépendent essentiellement de la composition en acides gras polyinsaturés et la corrélation s'avère différente pour chaque huile végétale. L'originalité de la méthode développée repose sur l'établissement d'une corrélation unique qui fonctionne pour toutes les huiles thermo-oxydées, quelle que soit leur composition en acides gras.

Contexte de la réalisation :

La teneur en composés polaires totaux (TCP) dans les huiles de friture est un indicateur de degré d'oxydation, soumis à une réglementation et une méthode de mesure officielle basée sur la chromatographie sur colonne de silice. Le principe repose sur l'extraction des composés non-polaires, qui sont principalement des triglycérides, et la TCP est déduit en soustrayant ces composés non polaires présents dans l'huile. Cette technique présente plusieurs inconvénients: sa durée (environ 3,5 heures pour un échantillon d'huile), sa consommation de solvant élevée et le manque de reproductibilité.

Une méthode alternative par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour discriminer les huiles d'olive ou des huiles végétales en fonction de leur stabilité oxydative. Le principe est basé sur la mesure du flux de chaleur généré par l'échantillon d'huile au cours de son refroidissement et qui apparaît au moment de la cristallisation des triglycérides. Mais ce pic de cristallisation dépend principalement de la composition en acides gras.

Nous avons donc mis au point un modèle mathématique générique et non spécifique de l'huile analysée pour calculer le niveau de TCP en fonction de l'enthalpie déterminée par DSC et de la composition en acides gras, valable sur toute formulation d'huile.

Résultat :

L'analyse par DSC de 27 échantillons d'huiles comestibles, de compositions différentes et plus ou moins dégradées, a révélé une grande variabilité. Les thermogrammes de refroidissement des huiles ont montré un seul pic correspondant à la température de cristallisation exothermique. La Figure 1 montre que la température et l'enthalpie de cristallisation sont moins élevées dans une huile oxydée que dans une huile neuve, révélant l'influence de la présence de composés polaires.

La TCP, tel que mesurée par la méthode de référence par chromatographie sur colonne de silice (AOCS Cd 20-91) était comprise entre 0 et 43%. Les teneurs en acides gras polyinsaturés (AGPI) variaient de 6% (huiles de tournesol oléique), à 30% (huiles de colza) ou 65% (huiles de tournesol) ; les teneurs en acides gras saturés étaient inférieures à 10%.

La corrélation entre l'enthalpie de cristallisation et la TCP est illustrée sur la figure 2 qui représente, pour chacun des échantillons testés, la distance entre la mesure expérimentale avec un intervalle de confiance de $\pm 2\%$ et la valeur calculée par le modèle.

Afin de valider notre modèle, les valeurs de TCP ont été calculées à partir de données de l'enthalpie publiées par Gloria et Aguilera (1998) et Tan et Man (1999) pour des échantillons d'huiles de tournesol, de soja, de maïs et de colza thermo-oxydées. Le coefficient de corrélation (R^2) entre les TCP publiés et calculés par notre modèle est de 0,94.

La méthode développée dans ce travail permet la détermination rapide de composés polaires totaux dans les huiles végétales thermo-oxydées. Ses avantages sont : la généricité, la simplicité (moins de manipulations), une réponse rapide, sans solvant, et une bonne répétabilité.

Perspectives :

Cette méthode peut être utilisée sur des huiles couramment utilisées dans les procédures de cuissons domestiques et industrielles, qui contiennent moins de 18% d'acides gras saturés. Elle peut être utile dans le cadre d'études visant par exemple à montrer l'impact des différentes conditions de friture sur l'oxydation des huiles.

Partenaires :

Florence Lacoste, ITERG

11 rue Gaspard Monge { Parc Industriel Bersol 2, F-33600 Pessac, France

Références :

Cuvelier M.-E., Lacoste F., Courtois F., 2012. Application of a DSC model for the evaluation of TPC in thermo-oxidized oils. *Food Control*, **28**, 441-444.

Gloria H., Aguilera J., 1998. Assessment of the quality of heated oils by differential scanning calorimetry. *Journal of agricultural and food chemistry*, **46**, 1363-1368.

Tan C., Man Y. C., 1999. Differential scanning calorimetric analysis for monitoring the oxidation of heated oils. *Food Chemistry*, **67**, 177-184.

Contact :

Marie-Elisabeth Cuvelier, marie-elisabeth.cuvelier@agroparistech.fr

Francis Courtois, francis.courtois@agroparistech.fr

UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments (GENIAL) – AgroParisTech/INRA/Cnam

1, avenue des Olympiades, 91300 Massy

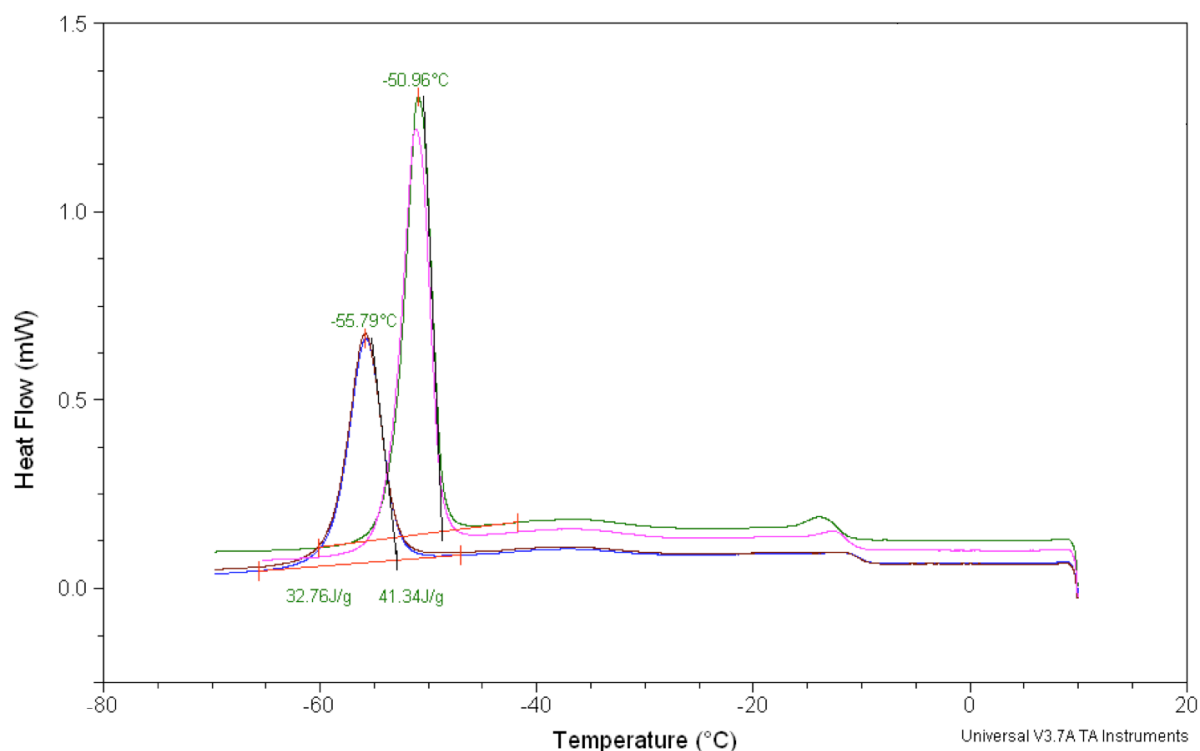


Figure 1: Thermogrammes DSC de refroidissement d'une huile fraîche et d'une huile oxydée après friture (plus petit pic), 2 répétitions.

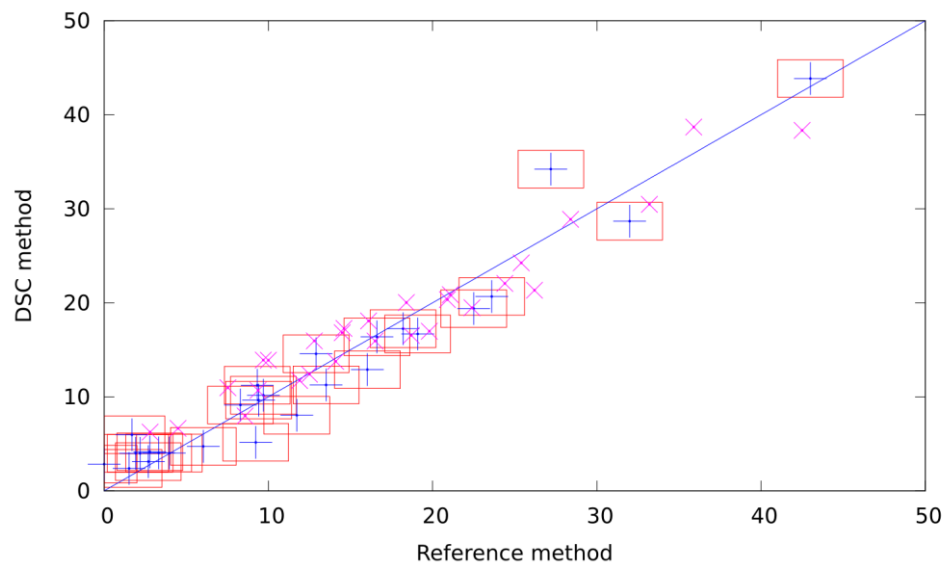


Figure 2: Corrélation entre les valeurs de TCP calculées par le modèle à partir des mesures DSC et celles déterminées par la méthode officielle.
 +: données utilisées pour la modélisation (avec barres d'erreur), x: données utilisées pour la validation