

Titre : Mesurer la teneur en oxygène solubilisé dans les huiles alimentaires

Résumé : Mesurer et connaître la teneur en oxygène dissous dans un liquide alimentaire susceptible de s'oxyder constitue un enjeu majeur pour prédire l'avancement des réactions et la conservation des produits. En effet, les réactions d'oxydation détériorent la qualité organoleptique et nutritionnelle des produits contenant notamment des acides gras insaturés ou des vitamines.

Nous proposons un outil simple et performant, capable de mesurer la solubilité de l'oxygène dans des milieux liquides, aqueux ou lipidiques. La méthode est non invasive et basée sur le couplage entre des mesures de pression partielle en oxygène à l'aide de capteurs optiques et un modèle de transfert de matière pour déterminer la constante de Henry et les concentrations à l'équilibre.

Les résultats obtenus montrent que l'oxygène est 5 fois plus soluble dans les huiles végétales que dans l'eau et cette solubilité diminue fortement quand la température augmente (diminution de 50% entre 10 et 50 °C).

Contexte de la réalisation :

La quantité d'oxygène (O_2) dissous dans les huiles est l'un des principaux facteurs qui affectent l'étendue des réactions d'oxydation des acides gras poly-insaturés (PUFA). Peu de données sont pourtant disponibles dans la littérature pour les milieux non polaires, tels que les huiles végétales. La plupart date de 30 à 50 ans, et essentiellement pour les hydrocarbures ou l'huile d'olive.

On peut calculer la concentration en O_2 dissous dans un liquide en mesurant la pression partielle en O_2 et en la convertissant à l'aide de la constante de la loi de Henry pour ce liquide. Cette constante n'étant pas connue pour les huiles, certains travaux récents sur les milieux complexes ont utilisé de façon abusive la constante de Henry pour l'eau (Table de Winkler). Le but de ce travail était donc de développer une méthodologie expérimentale permettant de déterminer les valeurs de cette constante pour l' O_2 dans des milieux liquides apolaires ou des huiles. Cette méthodologie reposant sur une mesure de la pression partielle en O_2 dans un flacon fermé, nous avons utilisé une technique récente non invasive (Fibox 3, PreSens, Allemagne), basée sur la mesure de fluorescence de sondes collées à l'intérieur du flacon, la mesure s'effectuant à travers la paroi en verre du flacon à l'aide d'une fibre optique (**Fig 1**). La méthodologie a d'abord été validée sur l'eau avant d'être appliquée aux milieux non polaires.

Résultat : La méthode mise au point repose sur l'équation de conservation, à température constante, du nombre de molécules d' O_2 dans un flacon fermé, contenant initialement un liquide en anoxie et un espace de tête d'air (soit 20,9% d' O_2). La constante de Henry et la quantité d' O_2 dissous dans le liquide sont ensuite calculées à partir des mesures de pression partielle O_2 en phase liquide et gazeuse à l'équilibre (**Fig 1**).

La méthodologie a été validée sur l'eau dans la plage de 5 à 50 ° C par rapport aux données publiées de la Méthode Winkler. Elle a ensuite été appliquée à des milieux non polaires non oxydables (dodécane, Miglyol) et des huiles végétales. Dans l'huile de tournesol, nous avons pris la précaution de vérifier que la mesure n'était pas perturbée par une éventuelle oxydation des acides gras insaturés, qui induirait la consommation de moles d'oxygène et la diminution de la pression partielle, et par là même un biais dans le calcul de la constante de la loi de Henry. Pour cela, un soin particulier a été apporté pour vérifier que toutes les mesures étaient effectuées avant l'apparition de diènes conjugués (hydroperoxydes) qui sont des marqueurs précoces de l'oxydation des acides gras insaturés.

Comme dans le cas de l'eau et du dodécane, l'huile de tournesol solubilise plus d' O_2 à basse température qu'à une température plus élevée (**Fig 2**). Quelle que soit la température, la solubilité de l' O_2 dans l'huile de tournesol est à une valeur intermédiaire entre celles de l'eau et du dodécane. Ainsi, l'huile de tournesol peut solubiliser 4 à 5 fois plus d' O_2 que l'eau, quelles que soient les températures entre 5 et 50 ° C.

La différence de solubilité de l' O_2 entre l'eau et les huiles végétales peut s'expliquer par la faible polarité de l' O_2 et sa plus grande affinité pour les produits non polaires, c'est-à-dire les huiles.

Perspectives, impact possible à terme :

Cette méthodologie permet de quantifier la solubilité de l'O₂ dans tous les types de liquides, et en particulier dans les huiles, et d'obtenir une relation explicite entre la quantité d'oxygène dissous dans un liquide et sa température.

Il sera possible d'étendre le travail aux milieux complexes tels que les émulsions huile-dans-eau et aussi de mesurer la consommation d'O₂ par oxydation des PUFA pendant le stockage, afin d'obtenir des paramètres cruciaux pour modéliser l'étendue des réactions d'oxydation.

Valorisation :

Oxygen solubility measured in aqueous or oily media by a method using a non-invasive sensor.

Marie-Elisabeth CUVELIER, Paola SOTO, Francis COURTOIS, Bertrand BROYART, Catherine BONAZZI
Food Control, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.11.008>

Contact :

Marie-Elisabeth Cuvelier, AgroParisTech, UMR Ingénierie Procédés Aliments. 1, avenue des Olympiades. F-91300 Massy

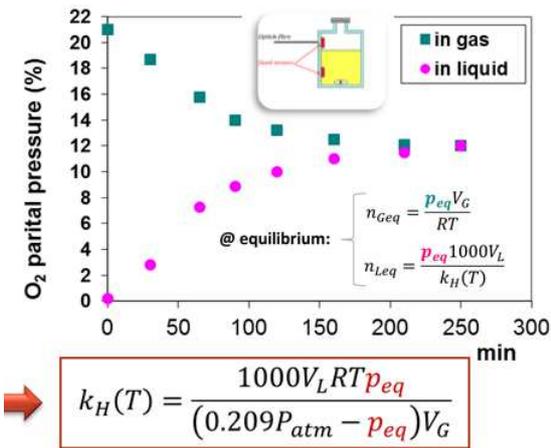


Fig 1 : Principe de la mesure

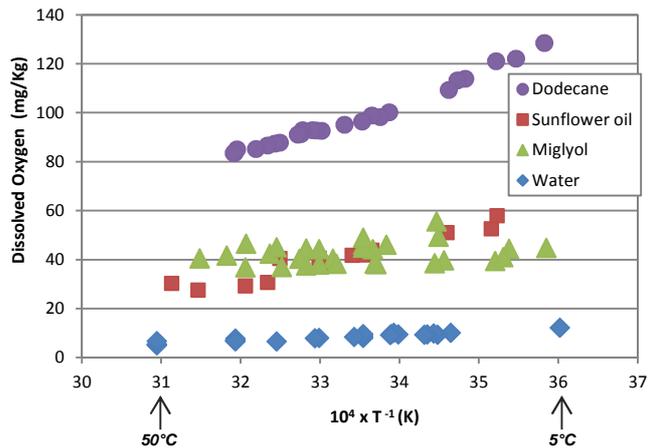


Fig 2 : Solubilité de l'oxygène dans différents liquides (eau, huile de tournesol, Miglyol) en fonction de 1/température.