



**École Supérieure des Sciences Agronomiques**  
**Domaine Science et Technologie– Sciences Agronomiques et Environnementales**  
**Mention IAA**  
**Parcours IAA**



---

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU LICENCE DANS LE DOMAINE DES SCIENCES  
AGRONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTALES

---

## **Explications technologiques permettant de faire la distinction entre les différences de l'huile de friture et l'huile d'assaisonnement**



ANDRIAMAMONJY Hasiniaina Rosa  
Promotion Fandriàka  
Janvier 2016





**École Supérieure des Sciences Agronomiques**  
**Domaine Science et Technologie– Sciences Agronomiques et Environnementales**  
**Mention IAA**  
**Parcours IAA**



---

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU LICENCE DANS LE DOMAINE DES SCIENCES  
AGRONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTALES

---

## **Explications technologiques permettant de faire la distinction entre les différences de l'huile de friture et l'huile d'assaisonnement**



Présenté le 27 Janvier 2016

Devant le :

- ♣ **Président du jury** : Professeur titulaire **Béatrice RAONIZAFINIMANANA**, ESSA, Mention IAA
- ♣ **Examineur** : Professeur titulaire **Jean RASOARAHONA**, ESSA, Mention IAA
- ♣ **Tuteur** : Docteur **Jean Baptiste Randrianary RAMAROSON**, ESSA, Mention IAA

## Remerciements :

---

Nous tenons à remercier ici, toutes les personnes, qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce mémoire de licence.

De plus, nous voudrions adresser notre plus profonde gratitude :

- Au Professeur Titulaire Béatrice RAONIZAFINIMANANA, Responsable de la mention Industrie agricole et alimentaire et enseignante, qui, malgré ses obligations, nous a fait le grand honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de notre haute considération.

- Au Professeur Titulaire Jean RASOARAHONA, Directeur de l'Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques et enseignant à l'IAA ; qui a bien voulu siéger parmi les membres du jury.

- Au Docteur Jean Baptiste Randrianary RAMAROSON, enseignant chercheur au sein de la mention IAA à l'ESSA, qui nous a accordé son temps et ses connaissances malgré ses diverses occupations.

Nous présentons aussi nos remerciements au(x) :

- Personnel du Centre de Documentation et d'Information de l'ESSA ;

- Personnel de la médiathèque du CITE Ambatonakanga ;

- Autres personnalités qui ont aidé à l'élaboration de ce mémoire.

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Point de fumée de quelques huiles les plus courantes en état raffiné et non..... 3

## Liste des figures

---

Figure i : Proportion en acide gras par rapport au corps gras total de quelques huiles végétale 4  
Figure ii : Diagramme de fabrication de l'huile raffiné ..... 5  
Figure iii : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse au niveau d'un triglycéride..... 9  
Figure iv : Mécanisme de la réaction d'oxydation d'un acide gras insaturé..... 12  
Figure v : Réaction de formation des polymères acyclique à partir de l'acide oléique pendant la friture ..... 13

## Liste des abréviations

---

AAL : Acide alpha-linolénique

ADH : Acide docosahexapentanoïque

AEP : Acide eicosapentanoïque

AGPI (n-3) : Acide gras polyinsaturé (oméga 3)

ECN : Espèces Chimiques Nouvelles

## Sommaire

---

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur les huiles.....	2
1. Quelques définitions sur l'huile alimentaire.....	2
Matériels et méthodes.....	4
2. Les facteurs paramétrant la qualité physico-chimique de l'huile .....	4
Résultats .....	9
II. Classification des huiles selon leur stabilité thermique.....	9
1. Les principales réactions chimiques dans l'huile pendant la friture.....	9
2. Différents types selon le mode d'utilisation .....	14
3. Exemple dans chaque catégorie.....	14
Discussions.....	16
III. Les risques sanitaires liés à la mauvaise utilisation.....	16
1. Bienfaits et méfaits de l'AGPI n-3 .....	16
2. Que peut-on faire pour diminuer ces risques ? .....	17
Conclusion générale .....	19
Liste Bibliographique .....	20

## Introduction générale

---

Pour une alimentation saine et complète, la consommation journalière en lipide devrait être respectée, tout comme le glucide, le protide et les divers nutriments. Non seulement à cause de la valeur énergétique importante qu'il apporte (9 Kcal/g) (Belitz, et al., 2009), mais aussi parce que les acides gras dits « essentiels » contribuent au bon fonctionnement de l'organisme et à la santé humaine (Perreault, 2015). La plupart des aliments contiennent déjà une proportion en lipides mais l'apport lors de la préparation culinaire est le plus important qu'il est nécessaire d'utiliser des huiles convenables et appropriées pour chaque plats (Lecerf, 2011). A part les ingrédients et la classe de l'huile selon son mode d'extraction, il est impératif de mentionner sur l'étiquetage sa destination si c'est pour la friture, pour l'assaisonnement ou adapté à la fois à la friture et l'assaisonnement. On se demande alors pourquoi cette classification ; quels sont les critères à considérer et comment bien choisir son huile pour être en bonne santé ? Et c'est pour répondre à ces questions que cette revue de littérature est faite.

## I. Généralités sur les huiles

Les matières grasses les plus employées dans l'alimentation humaine sont les « huiles végétales » (Alais & Linden, 1991). Ce terme a son signification particulière qui illustre à la fois des caractères physiques et de l'origine du produit. Et c'est important de le mentionner car la matière première, ainsi que toutes les opérations effectuées jusqu'au conditionnement des huiles déterminent ses propriétés physiques et chimiques (McClements & Decker, 2008).

### 1. Quelques définitions sur l'huile alimentaire

Huile : Ce terme est issue de la classification des lipides selon son point de fusion et n'ont aucun rapport avec d'autre propriété car la structure ne change pas (Alais & Linden, 1991). Il désigne alors les corps gras liquides à la température de 15°C et se différencie des graisses qui sont plus ou moins solides à cette température. (Poisson & Narce, 2003).

On peut aussi le définir comme des corps gras d'origine végétale en opposition avec les graisses d'origine animale car en général, la plupart des huiles d'origine végétale contiennent majoritairement des acides gras insaturés ; les graisses animales contiennent, quant à elles, plus d'acides gras saturés (McClements & Decker, 2008). Mais il y a des exceptions, il existe des corps gras d'origine végétale mais se présente sous forme solide ; on les appelle « huiles concrètes ».

Contrairement aux autres corps gras (beurre, crème fraîche, saindoux, suif, autres corps gras d'origine animale) qui contiennent une proportion variable d'eau, les huiles ne contiennent pas d'eau, mais près de 100 % de lipides (Lecerf, 2011).

Acide gras : Ce sont des acides carboxyliques R-COOH dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe (gras). (Fawbush, 2014)

La grande majorité des acides gras naturels présentent les caractères communs suivants :

- monocarboxylique
- chaîne linéaire avec un nombre pair de carbones
- saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6

Point de fumée et point d'éclair : le point de fumée est la température à partir de laquelle une huile chauffé commence à dégager de la fumée. Le point d'éclair est la température à laquelle une huile chauffée s'enflamme au contact d'une flamme dans des conditions définies. Ces deux valeurs sont importantes pour le choix de la matière grasse en friture et pour respecter la sécurité (Prior, 2003).



Le tableau suivant montre la différence du point de fumée de l'huile raffiné et non de quelques huiles les plus courantes ( en °C).

Tableau 1 : Point de fumée de quelques huiles les plus courantes en état raffiné et non (Lecerf, 2011)

Huiles végétales	Point de fumée (Non raffiné)	Point de fumée (Raffiné)
Tournesol	107	232
Arachide	160	232
Noix	160	204
Soja	160	232
Olive	216	242
Colza	107	204
Sésame	177	232
Maïs	160	232
Lin		107

Indice d'iode : Du point de vue de leur composition en acide gras, on peut classer les huiles en :

- Huiles riches en acides saturés et en acide oléique
- Huiles riches acide polyinsaturé
- Huiles intermédiaires

L'indice d'iode est une mesure permettant de savoir le degré d'insaturation d'un acide gras. Plus l'indice d'iode est élevé, plus l'acide gras possède des liaisons multiples.

## Matériels et méthodes

### 2. Les facteurs paramétrant la qualité physico-chimique de l'huile

#### Les matières premières

Toutes espèces végétales contiennent du lipide. C'est la proportion qui varie d'une famille à une autre et peut différencier d'une variété à une autre. Cette proportion dépend aussi de la partie exploitée : les fruits et la tige, par exemple, ne vont pas avoir la même proportion en huile. Mais aussi avec une quantité d'huile identique, la composition en acide gras ne seront jamais égaux. Or, la composition en acide gras des huiles détermine leurs propriétés physique tel que leur point de fusion, point de fumée ; ainsi que leur comportement chimique (Pokorny, 2003). Certaines plantes sont beaucoup plus riche en acide gras saturés alors que d'autre présente un taux en acide gras insaturé remarquables ainsi qu'en acide gras essentiel comme l'acide alpha-linolénique (Lecerf, 2011). La figure suivante montre la composition en acide gras avec ces proportions respectives par rapport au corps gras total de quelques huiles végétales les plus courantes.

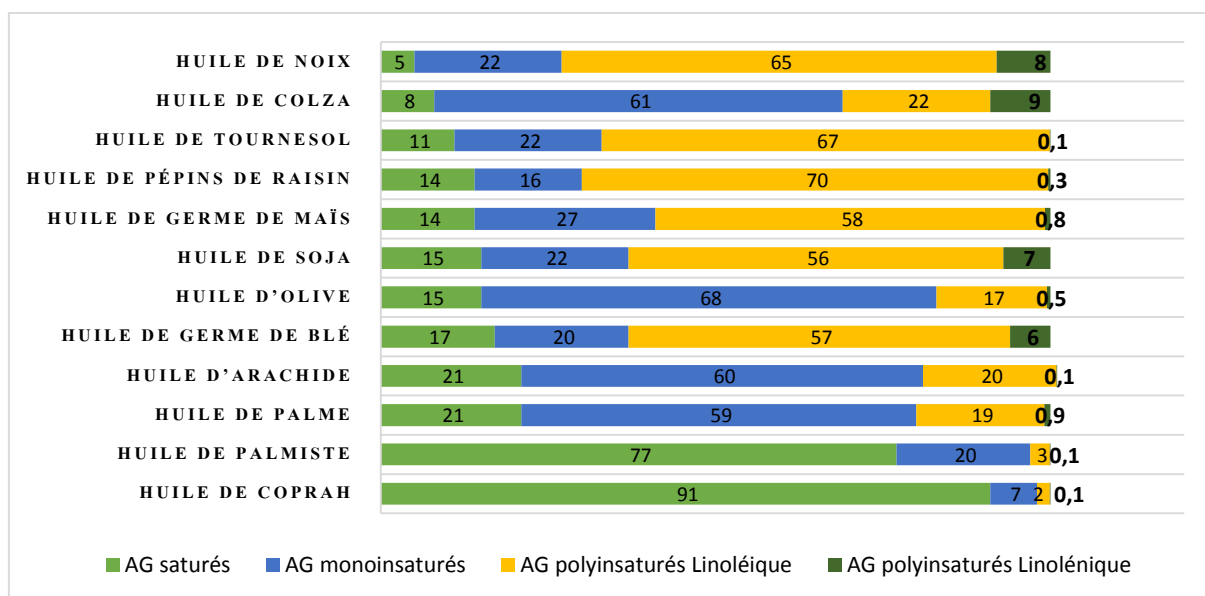


Figure i : Proportion en acide gras par rapport au corps gras total de quelques huiles végétales (Lecerf, 2011 ; Prior, 2003 ; Ucciani, 1995)

#### Les procédés de fabrication d'huile

Les procédés que suivent l'huile avant sa mise en vente ont aussi des impacts sur son comportement durant sa conservation et son utilisation. Il s'avère donc important de les mentionner. On ne va pas entrer dans les détails mais juste essayer de définir l'opération et citer les effets qu'elle entraîne sur l'huile.

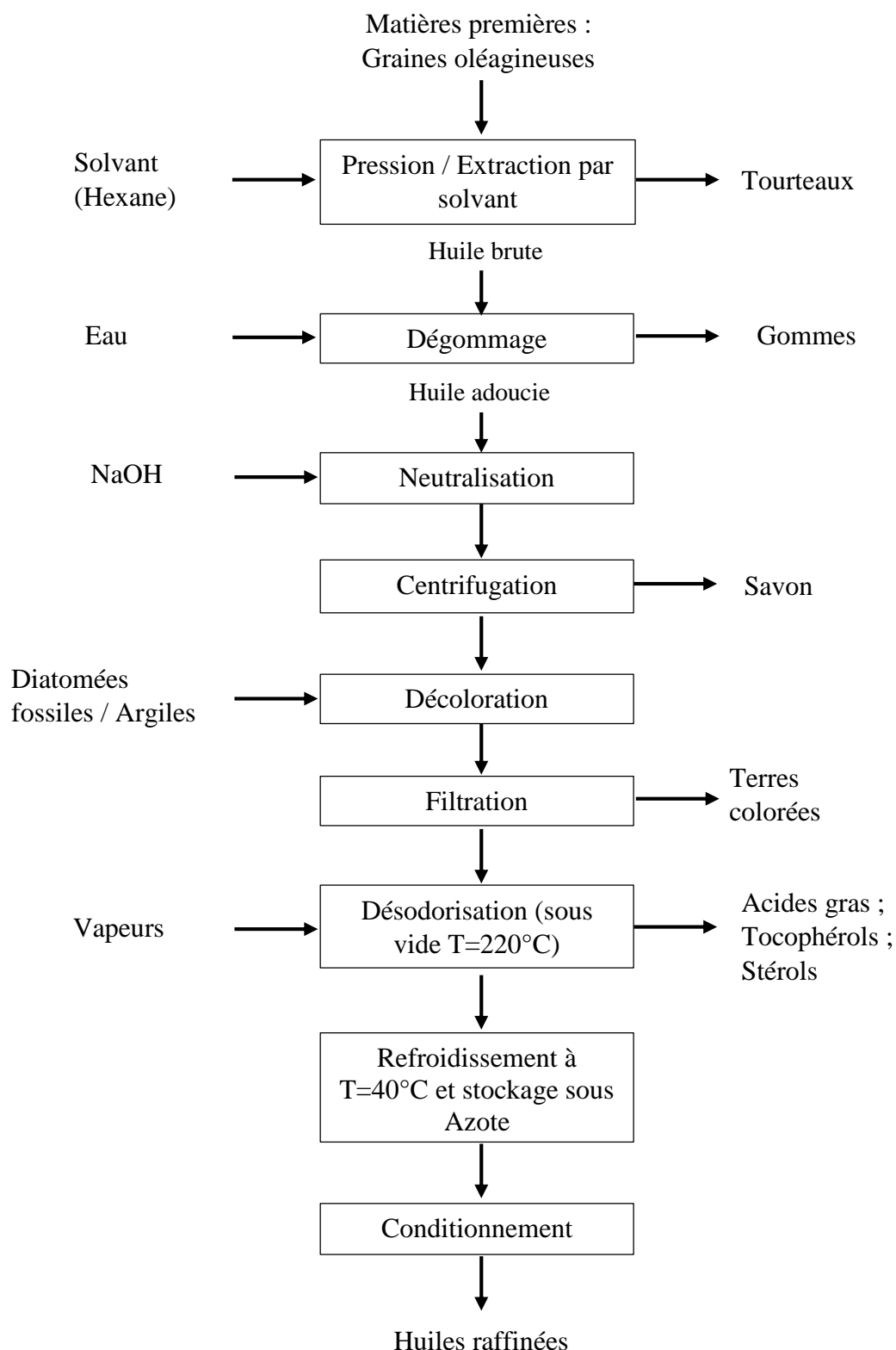


Figure ii : Diagramme de fabrication de l'huile raffiné (McClements & Decker, 2008)

- **Extraction** : Le triglycéride dans la plante peut être extrait par pression (olive) ou par dissolution dans du solvant (grains) ou par la combinaison des deux. Mais le produit obtenu ne contient pas seulement de triglycéride mais aussi des lipides (comme les acides gras libres, des

phospholipides, des lipides solubles et des caroténoïdes) et même des substances non lipidiques (comme des protéines et des glucides). Ces composants devraient être enlevés pour avoir de l'huile ayant du couleur, flaveur et durée de vie voulue. (Parmentier et al., 2003 ; Choe & Min, 2007)

- **Purification (Raffinage) :**

Les purifications les plus courantes sont :

**Dégommage :** La présence de phospholipide dans l'huile provoquera une émulsion d'eau dans l'huile. Cette émulsion troublera l'huile, et l'eau peut présenter des risques quand l'huile est soumise à une température supérieure à 100°C (émulsifiée). Le dégomme est un procédé servant à éliminer le phospholipide en ajoutant 1 à 3% d'eau à une température de 60-80°C pendant 30 à 60 mn. On ajoute quelque fois un peu de d'acide dans cette eau pour augmenter l'hydrogène. On enlève ensuite les gommages formés par le phospholipide et l'eau par filtration ou par centrifugation. (Parmentier, et al., 2003 ; Belitz, et al., 2009)

**Neutralisation :** Les acides gras libres devraient être enlevés dans l'huile parce qu'ils peuvent causer des mauvaises odeurs, accélérer l'oxydation des lipides, causer des émulsions et interférer avec l'opération d'hydrogénation et inter-estérification. La neutralisation est fait en additionnant une solution d'NaOH dans l'huile brute afin de transformer les acides gras libres en savon sous forme soluble qui peut être enlever en séparant l'huile et l'eau contenant le savon. La quantité d'NaOH utilisé dépend de la concentration en acide gras libre dans l'huile brute. Le stock de savon obtenu peut être utilisé comme aliment pour animal ou transformé en détergent. (Parmentier, et al., 2003 ; McClements & Decker, 2008)

**Décoloration :** L'huile brute contient souvent des pigments qui donnent des couleurs indésirables (caroténoïdes, ...) et accélèrent l'oxydation des lipides (chlorophylle). Ils sont enlevés en traitant l'huile chauffée (80 à 110°C) avec des absorbants comme de l'argile neutre, du silicate synthétique, du charbon activé ; puis ; filtré. Cette opération est souvent fait sous vide puisque ces absorbants peuvent accélérer l'oxydation des lipides. Un autre avantage de la décoloration est qu'elle élimine aussi les résidus d'acide gras libre, de phospholipides ainsi que les hydroperoxydes. (Parmentier, et al., 2003 ; Cheftel & Cheftel, 1992)

**Désodorisation :** L'huile brute contient des composés aromatiques indésirables comme des aldéhydes, des cétones et des alcools qui sont présent naturellement dans l'huile ou qui sont produits de la réaction d'oxydation durant l'extraction ou le raffinage. Ces composés volatils sont éliminés par une distillation à haute température (180 à 270°C) et à basse pression. L'opération de désodorisation peut rompre les hydroxydes dans l'huile pour augmenter sa stabilité oxydatif mais peut aussi permettre la formation des acides gras *trans*. Après que la désodorisation soit finie, on ajoute de l'acide citrique (0.005-0.01%) au chélate pour inactiver

les métaux pro-oxydants. Le distillat contient de tocophérol et de stérol qu'on peut récupérer et utiliser comme antioxydant. (Parmentier, et al., 2003 ; McClements & Decker, 2008)

### Modes d'utilisation

Les huiles sont consommées soit directement en tant qu'assaisonnement soit incorporées aux aliments par cuissons ou par friture.

Pour l'assaisonnement, le principe est juste de mélanger l'huile alimentaire au plat préparé dans le but d'améliorer la sapidité des aliments.

Mais pour la friture, le procédé consiste à mettre en contact un matériau généralement humide avec une couche (friture plate ou friture à poêle) ou un bain (friture profonde) de matière grasse portée à une température supérieure à l'ébullition de l'eau. L'huile et l'eau sont deux liquides non miscibles et dont les températures d'ébullition sont très différentes. L'huile est utilisée pour transférer de la chaleur au matériau jusqu'à la vaporisation quasi-totale de l'eau contenue dans le matériau. Cette dernière se produit à une température généralement voisine à la température d'ébullition de l'eau pure pour les matériaux riche en eau et à une température supérieure pour les matériaux à humidité intermédiaire et dont l'eau est fortement adsorbée. L'eau s'échappe sous forme de jets de bulles de vapeur caractéristiques du comportement « explosif » de la friture, caractérisée par la forte turbulence au voisinage du matériau immergé dans un grand volume d'huile ou par les projections des matières grasses dans le cas de la friture plate. La vapeur pourra entraîner éventuellement avec elle des constituants volatiles ou hydrophiles (arômes ou solutés). Les couches superficielles du matériau sont plus rapidement déshydratées et donc les premières soumises à des températures supérieures à celle où l'eau interstitielle se vaporise. Elles sont donc le siège des principales réactions et transformations visibles macroscopiquement (brunissement, croûtage, etc.). Tant que le matériau est riche en eau, l'hydrophobicité des matières grasses ne permet pas un contact intime avec la surface de l'aliment et l'imprégnation en matière grasse sera faible.

La friture présente deux caractéristiques originales qui font sa spécificité, son intérêt, mais explique aussi toute la difficulté de sa maîtrise.

C'est d'une part une opération qui permet d'appliquer des densités de flux de chaleur élevées, généralement supérieur à  $30 \text{ kW.m}^{-2}$ . La déshydratation par vaporisation de l'eau au cœur du matériau est intense et directement pilotée par les transferts de chaleur. Il s'en suit des temps de déshydratation compris entre 30 secondes et 2 minutes pour des chips de 1 à 3 mm d'épaisseur alors qu'ils varient de plusieurs minutes à des dizaines de minutes par séchage conventionnel par l'air.

Le séchage rapide du matériau s'accompagne d'autre part des phénomènes secondaires, conséquences des flux de chaleur élevés au cours de la friture et du refroidissement après retrait du matériau. Les premiers sont responsables d'une élévation de la température du matériau au-delà de la température de vaporisation de l'eau d'abord en surface, puis plus en profondeur, qui favorise les réactions et transformations activées par la température. Les seconds sont responsables d'une inversion des forces motrices de transfert de matière de l'extérieur vers l'intérieur du matériau (les transferts de matière restent dans tous les cas opposés au transfert de chaleur). L'huile de friture, qui était lors de la friture proprement dite un auxiliaire technologique (fluide caloporteur, milieu d'extraction de la vapeur), et alors incorporée en tant qu'ingrédient au produit final. (Vitrac, et al., 2003)

#### Conclusion partielle I:

Le comportement physique et la composition chimique d'un produit dépend tout naturellement de la matière première issue de laquelle on l'a fabriqué. Pour l'huile, sa composition en acide gras dépend de la plante oléagineuse source, et détermine son point de fumée ou sa résistance à la température. Mais ce point de fumée ne dépend non seulement de la composition en acide gras de l'huile mais aussi du taux en acide gras libre, en phospholipide, en pigments, etc. et c'est pourquoi il est nécessaire de raffiner les huiles brutes. Le raffinage, après avoir éliminé les produits indésirables, donne à l'huile plus de résistance à la thermo-dégradation.

## Résultats

### II. Classification des huiles selon leur stabilité thermique

Non seulement à l'échelle de la production mais les manipulations lors de la préparation culinaire affectent la qualité de l'huile ingérée. Lors du chauffage, la stabilité d'une huile sera d'autant plus grande qu'elle est riche en acide gras saturé et monoinsaturé. Au contraire, une huile plus riche en acide gras polyinsaturé oméga 6 et oméga 3, aura un point de fumée plus basse (Perreault, 2015) et dans des conditions de chauffage « appuyées » (en durée, répétition et degré de température), conduira à l'apparition de produits d'altération thermo-oxydative en plus grande quantité (les espèces chimiques nouvelles issues de l'isomérisation, l'oxydation, la polymérisation, de l'hydrolyse et la cyclisation des acides gras).

#### 1. Les principales réactions chimiques dans l'huile pendant la friture

##### Réaction d'hydrolyse

Quand on fait frire des aliments dans de l'huile chaude, l'humidité se transforme en vapeurs qui vont s'évaporer avec une action bouillonnante. Ce phénomène diminue tant que les aliments se cuisent. L'eau, la vapeur d'eau et l'oxygène commence la réaction dans l'huile de friture et l'aliment. L'eau qui est un nucléophile léger, attaque la liaison ester du triglycéride et donne de monoglycéride et diglycéride, glycérol et des acides gras libres.

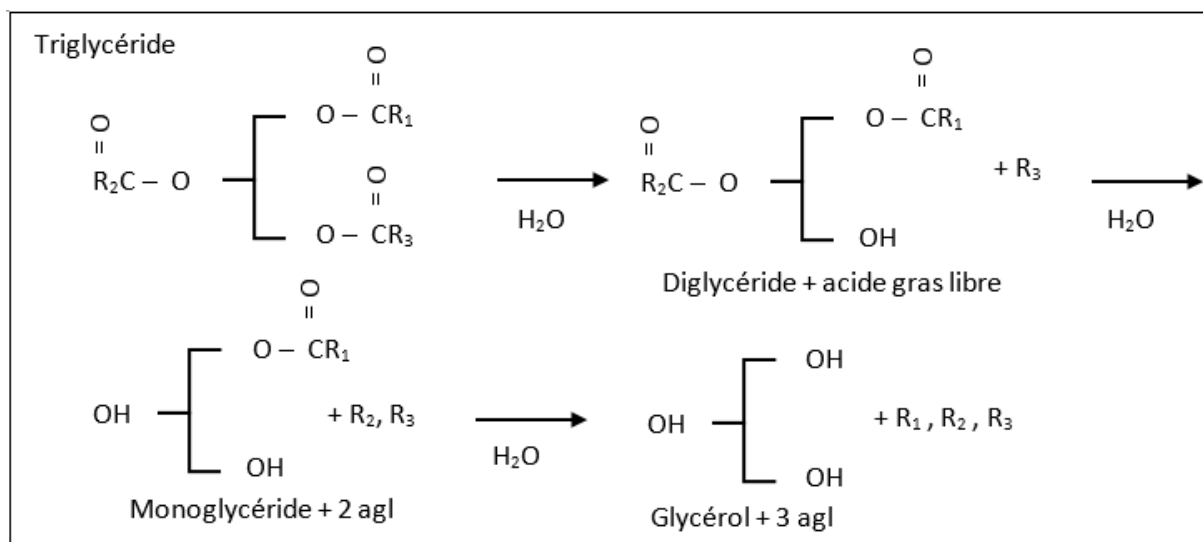


Figure iii : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse au niveau d'un triglycéride (Prior, 2003)

Les acides gras libres contenus de l'huile de friture augmentent avec le nombre de friture. La quantité en acide gras libre est utilisée pour évaluer la qualité de l'huile de friture. Cette réaction se produit surtout dans la phase huileuse que sur l'interface huile et eau. L'hydrolyse attaque plus les huiles avec des acides gras courts et insaturés que celle ayant des acides gras longues

et saturés car les AGCI sont plus soluble dans l'eau que l'AGLS. L'eau contenue dans l'aliment est facilement accessible à l'huile et aux acides gras courts pour l'hydrolyse. Une grande quantité d'eau hydrolyse rapidement l'huile. Un large contact entre l'huile et la phase aqueuse de l'aliment augmente l'hydrolyse de l'huile. Le renouvellement fréquent du bain de friture permet d'améliorer la qualité de l'huile utilisée (diminue l'hydrolyse). La durée de la friture n'affecte pas l'hydrolyse de l'huile. L'acide gras libre et les composés oxydés entraîne des mauvaises odeurs et rend l'huile inapte à l'alimentation. Les diglycérides, monoglycérides, glycérols et les acides gras libres favorisent la réaction d'hydrolyse des huiles. Le glycérol évapore à 150°C et le glycérol restant dans l'huile induit la formation d'acide gras libre par hydrolyse. (Choe & Min, 2007 ; Belitz, et al., 2009 ; Perreault, 2015)

### Réaction d'oxydation

L'oxygène de l'air réagit avec l'huile pendant la friture. Le mécanisme chimique de l'oxydation thermique de l'huile est identique au mécanisme de l'auto-oxydation mais l'allure ou la vitesse est plus rapide. L'oxydation des lipides est une réaction auto-catalytique. Il s'agit d'un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant en trois étapes (Figure iv). Une première réaction produit un radical libre par élimination d'un hydrogène labile de l'acide gras insaturé (initiation), la plupart du temps adjacent à la double liaison. Puis les réactions s'enchaînent pour produire plusieurs espèces radicalaires dérivées de l'acide gras (propagation) qui se combinent pour former des composés non radicalaires (terminaison).

Les produits non radicalaires à l'état singulet dans l'huile ne réagissent pas avec l'oxygène di-radicalaire à l'état triplet à cause de la barrière de spin trop élevée. L'oxygène ordinaire dans l'air est un composé di-radicalaire. Le radical oxygène requiert un produit radicalaire dans l'huile pour l'oxydation de l'huile. L'huile devrait être en état radicalaire pour réagir avec le radical oxygène pour la réaction d'oxydation. L'hydrogène labile (la plupart de temps adjacent à la double liaison) est éliminé en premier est devenu un radical. L'énergie utile pour rompre la liaison C-H sur le carbone 11 de l'acide linoléique est de 50Kcal/mole. Les doubles liaisons sur le carbone 9 et carbone 12 affaiblissent la liaison C-H sur le carbone 11 en attirant des électrons. La liaison C-H sur le carbone 8 ou 11, qui est le C alpha pour l'acide oléique demande environ de 75 kcal/mole pour être dissociée. La liaison C-H sur un carbone saturé sans double liaison à coté est environ 100kcal/mole. Cette différence d'énergie entre les liaisons C-H des acides gras explique la différence du taux d'oxydation entre l'acide stéarique, oléique, linoléique et linoléique durant l'oxydation thermique ou l'auto-oxydation.

La chaleur, la température, les métaux et les oxygènes réactifs facilitent la formation des radicaux dans l'huile. Les métaux à plusieurs valences comme le Fe<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup> détachent le proton Hydrogène de l'huile en forme radicale alkyl par le mécanisme d'oxydation-réduction du métal même à température ambiante. Le site de formation des radicaux dans les acides gras



saturés et différent de celui des acides insaturés comme l'acide oléique et linoléique. Le radical alkyl de l'acide gras saturé est formé en position  $\alpha$  à partir du groupe carboxyle ayant de la propriété attractrice d'électron. La formation du radical alkyl à partir d'une molécule d'acide gras par l'élimination de l'hydrogène est appelée phase d'initiation de la réaction d'oxydation de l'huile.

Le radical alkyl peut aussi réagir avec un radical alkyl, radical alkoxy et du radical peroxy pour former des dimères et des polymères.

Les radicaux alkyls avec une réduction potentielle de 600 mV réagissent rapidement avec les oxygènes di-radicaux avec une vitesse de  $10^9$ /M/s. Le radical peroxy avec une réduction potentielle de 1000 mV prend l'hydrogène de l'acide oléique et de l'acide linoléique pour produire de l'hydroperoxyde à une vitesse approximative de  $1 \times 10^6$ /M/s et  $1 \times 10^5$ /M/s, respectivement. Le radical peroxy enlève un atome d'hydrogène d'une autre molécule d'acide gras et forme un nouveau radical alkyl. Cette chaîne de réaction est appelée étape de propagation ou réaction radicalaire en chaîne.

Le radical peroxy réagit aussi avec d'autre radical à une vitesse de  $1 \times 10^6$ /M/s pour former des dimères et des polymères. La réaction en chaîne des radicaux alkyls libres et des radicaux peroxy accélère l'oxydation thermique de l'huile.

L'énergie de la liaison O-O du R-O-O-H est environ de 44 kcal/mole, qui est relativement une liaison covalente faible. Les hydroperoxydes ne sont généralement pas stables durant la friture. Ils sont décomposés en radicaux alkoxy et en radicaux hydroxy par la destruction de la liaison peroxyde. Les hydroperoxydes sont décomposés en radicaux oxy- et hydroxy.

Le radical alkoxy réagit avec d'autre radical alkoxy ou est décomposé en produits non radicalaire. La formation de ces produits non radicalaires volatiles et non volatiles à la fin de l'oxydation est appelé étape de terminaison (ou arrêt).

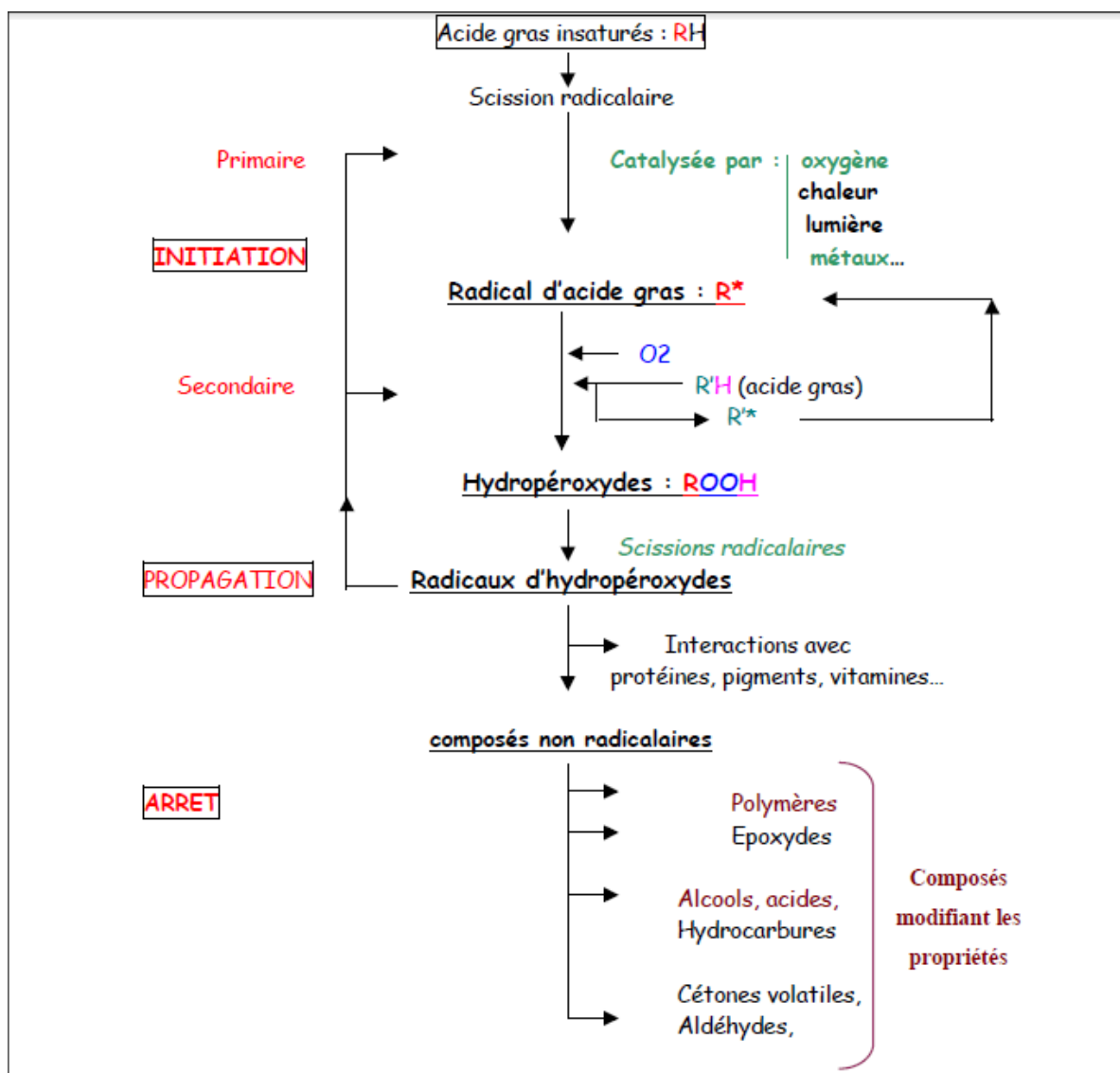


Figure iv : Mécanisme de la réaction d'oxydation d'un acide gras insaturé (Perreault, 2015)

La plupart des volatiles sont éliminés de l'huile de friture par la vapeur pendant la friture. L'addition d'eau au système de friture diminue les composés volatiles dans l'huile. La quantité en produits volatiles présent dans l'huile varie généralement selon le type d'huile, de l'aliment et la condition de friture. La disparition ou la perte des composés volatiles de l'huile de friture est causée par la combinaison de l'évaporation et de la décomposition, et de la réaction des composés volatiles avec les constituants de l'aliment. Les composés volatiles dans l'huile de friture favorisent les réactions comme l'oxydation, dimérisation, polymérisation. Les composés volatiles contribuent significativement sur la qualité (flaveur) de l'huile de friture et des aliments frits. Le taux de la réaction de dégradation oxydative augmente avec la concentration d'oxygène et des radicaux libres. La quantité en mono- et diglycéride est petite au début de la friture. (Choe & Min, 2007 ; Belitz, et al., 2009 ; Perreault, 2015)

### Réaction de polymérisation

Les composés volatils sont très importants pour la qualité (flaveur) de l'huile de friture et du frite même si ces volatils ne présentent qu'une faible proportion par rapport au produits de dégradation totale de l'huile de friture de l'ordre de pour million. Les produits majeurs de décomposition de l'huile de friture sont des composés polaires non volatils et des dimères et polymères du triglycéride. La quantité en composé cyclique est relativement faible par rapport au composé non volatil, dimère et polymère. Les dimères et les polymères sont des grosses molécules ayant un poids moléculaire de 692 à 1600 Daltons et sont formés par la combinaison des liaisons -C-C-, -C-O-C- et -C-O-O-C-. Les dimères et polymères ont des groupes hydroperoxy, epoxy, hydroxy et carbonyle, et des liaisons -C-O-C et -C-O-O-C-. Ils sont cycliques ou non selon le mécanisme de la réaction et la nature des acides gras qui constituent l'huile. La dimérisation et la polymérisation sont des réactions radicalaires. Les radicaux allyl sont formés de préférence sur le carbone  $\alpha$  de la double liaison méthylène. Les dimères sont formés par la réaction du radical allyl par la liaison C-C. La formation du polymère acyclique à partir de l'acide oléique est illustrée par la figure v.

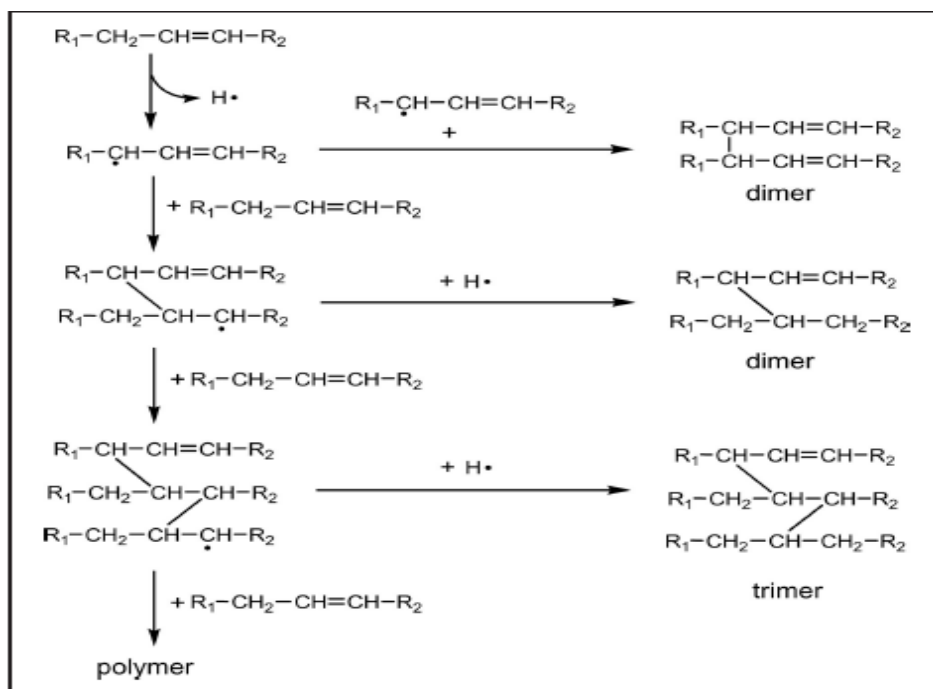


Figure v : Réaction de formation des polymères acyclique à partir de l'acide oléique pendant la friture (Choe & Min, 2007)

Le triglycéride réagit avec l'oxygène et donne de l'hydroperoxyde (ROOH) ou peroxyde (ROOR). Ces produits vont rapidement être décomposés en radical alcoxy et peroxy respectivement par la rupture RO-OH et ROO-R.

Les radicales alcoxy peuvent enlever l'hydrogène d'une molécule d'huile pour produire de l'hydroxy, ou combiner avec d'autres radicales alkyl pour donner des oxy-dimères. Le radical peroxy peut combiner avec un radical alkyl et donner un peroxy-dimère. La formation de dimère et polymère dépend de la nature de l'huile, de la température de friture et du nombre de friture. Plus on réutilise l'huile et la température augmente, plus la quantité en polymère augmente. Les huiles riches en acide linoléique sont facilement polymérisées au cours de la friture que les huiles riches en acides oléiques.

On sait que les composés polymères oxydés accélèrent l'oxydation de l'huile. Les polymères favorisent la dégradation de l'huile, augmentent sa viscosité, réduisent le transfert de chaleur, produisent des mousses au cours de la friture et développent des couleurs indésirables sur l'aliment. Les polymères provoquent aussi une absorption excessive en huile par les aliments. (Choe & Min, 2007 ; Belitz, et al., 2009 ; Perreault, 2015)

## 2. Différents types selon le mode d'utilisation

En tenant compte des comportements chimiques de l'huile, on peut les classer en fonction de leur utilisation.

✓ Les huiles adaptées au chauffage c'est-à-dire les huiles destinées à la friture, qui devraient présenter les critères suivants pour éviter sa dégradation :

- Taux en acide alpha-linolénique inférieur à 2%
- Point de fumée supérieur à 170 °C
- Taux en composé polaire ne dépassant pas 25%
- Taux en acide gras libre inférieur à 2.5%
- Taux en triglycérides dimérisés ou polymérisés inférieur à 10%
- Viscosité à 50 °C inférieur à 37mPa.s (Vitrac, et al., 2003)

✓ L'huile pour l'assaisonnement est caractérisée par son haut teneur en acide alpha-linolénique (acide gras essentielle).

✓ Et les huiles pour friture et assaisonnement sont ceux qui ne dépassent pas le 2% d'AAL mais ayant un taux en acide gras monoinsaturés ou en polyinsaturés oméga-6 élevé et résiste à une température plus élevée (ayant un point de fumée plus haut). (Lecerf, 2011)

## 3. Exemple dans chaque catégorie

✓ L'huile de friture :

Pour la friture, une huile avec un très haut point de fumée est mieux adaptée.

Une huile qui se comporte plutôt bien en chauffage est l'huile d'arachide car elle est riche en acide gras monoinsaturés et son point de fumée se situe à 232°C lorsqu'elle est raffinée.

Mais il faut faire attention aux allergies. Il y a aussi l'huile de pépins de raisins. Elle offre surtout l'avantage de ne laisser aucun goût particulier pour les fritures. Elle est parfaite pour les fritures et peut monter jusqu'à 220 °C, c'est une huile qui reste stable à haute température. Neutre en goût, elle est adaptée aux recettes sucrées ou salées.

✓ L'huile d'assaisonnement :

Les huiles riches en acide alpha-linolénique, telles que colza, noix, soja, périlla, cameline..., permettent d'accroître la consommation de cet acide gras. L'huile de colza convient parfaitement à l'assaisonnement.

Mais on peut aussi prendre l'huile d'olive vierge ou extra-vierge. Elle est extraite à partir de la première pression à froid d'olives, elle a une couleur jaune ou verte caractéristique « vert olive ». Elle n'a pas de défaut organoleptique et son acidité doit être inférieure à 0,8 % (peut aller jusqu'à 2% pour l'huile d'olive vierge). Elle est riche en antioxydants et s'utilise en assaisonnements et dans les plats froids.

✓ L'huile pour friture et assaisonnement :

Les huiles riches en acides gras polyinsaturés oméga 6, de type huile de tournesol, ont un usage mixte, cuisson et assaisonnement ; ce sont souvent de bonnes sources de vitamine E. L'huile de tournesol a une consistance épaisse donc s'intègre très bien dans les vinaigrettes, les marinades et les mayonnaises. On l'utilise crue, en cuisson ou en friture (180 °C maximum). Elle est aussi utilisée aussi en pâtisserie, car son goût est neutre.

On a longtemps dit que l'huile de colza ne devait pas être chauffée du fait de sa richesse en acides oméga 6 et 3, sensibles à la chaleur. Mais elle est aussi composée en majorité d'acides gras monoinsaturés (oméga 9) qui eux supportent bien les hautes températures. On peut désormais utiliser l'huile de colza pour l'assaisonnement et la cuisson (pas la friture). Mais l'huile de colza bio, non raffinée, est plus fragile. On la réserve à l'assaisonnement. (Lecerf, 2011)

Conclusion partielle II:

A haute température, l'huile est dégradée par les réactions d'hydrolyse, d'oxydation et polymérisation et il va y avoir des espèces chimiques nouvellement formé comme les hydroperoxydes, des cétones, etc. Ils vont donner à l'huile des mauvaises odeurs et un aspect visqueux qui va déranger le transfert de chaleur. L'huile va aussi être incorporée à l'aliment frit en prenant les espaces vides issus du départ de l'eau. Et ces dégradations sont d'autant plus avancées lorsque l'huile est riche en acide gras polyinsaturés, surtout l'acide alpha-linolénique.

## Discussions

---

### III. Les risques sanitaires liés à la mauvaise utilisation

On a vu précédemment que le taux en acide polyinsaturé détermine la stabilité de l'huile face à la thermo-dégradation. Et pour les huiles végétales, l'acide alpha-linolénique est le principal acide polyinsaturé qui peut y être présent. De plus, l'huile de friture est incorporée à l'aliment frit, donc ingérée par les humains. Or, l'AAL est à privilégier pour les huiles destinées à l'assaisonnement. Il s'avère donc important de savoir les effets de l'AGPI n-3 sur la santé ; puis de ses produits de dégradation. Aussi, de savoir les précautions à prendre lors de l'utilisation et de la manipulation des huiles alimentaires.

#### 1. Bienfaits et méfaits de l'AGPI n-3

Les acides gras polyinsaturés oméga-3 sont reconnus pour leurs nombreux bienfaits sur la santé. Les trois principaux AGPI *n*-3 sont l'acide  $\alpha$ -linoléique (AAL), l'acide eicosapentaénoïque (AEP) et l'acide docosahexaénoïque (ADH). Le premier est d'origine végétale, alors que l'AEP et l'ADH sont d'origine marine (Perreault, 2015). L'AAL est dit essentiel, car il ne peut être synthétisé par l'être humain. Son apport provient donc essentiellement de l'alimentation. De plus, l'AAL sert de précurseur chez l'homme à la synthèse des AGPI *n*-3 à longue chaîne, tels que l'AEP et l'ADH. Les AGPI *n*-3 ont un rôle préventif dans la pathologie cardiovasculaire et contribuent au développement de certaines fonctions du cerveau. De plus, les AGPI *n*-3 aurait également un impact sur la santé oculaire, en particulier sur la rétine. Ceci parce qu'ils sont les composés structuraux majoritaires des phospholipides membranaires de tissu notamment la rétine, le cerveau et les spermatozoïdes, dans lesquels l'acide docosahexaénoïque constitue environ 36% des acides gras totaux. Ils sont aussi nécessaires pour une croissance normale et à l'intégrité de la peau (Poisson & Narce, 2003).

Particulièrement sur la pathologie cardiovasculaire, de nombreuses recherches montrent que ces acides gras peuvent avoir différents types d'actions : ils réduisent la concentration en fibrinogène (composant sanguin à l'origine de l'attaque cardiaque ou de l'infarctus), la pression artérielle, peuvent combattre la résistance insulinique (facteur de risque de maladies cardiovasculaires), réduisent la production de médiateurs anti-inflammatoires (l'inflammation de la paroi des vaisseaux joue un rôle important dans l'athérosclérose), diminuent la production de thromboxane (puissant vasoconstricteur), augmentent la formation de monoxyde d'azote (NO, puissant vasodilatateur qui diminuent le facteur d'activation plaquettaire (facteur de croissance cellulaire responsable de la prolifération cellulaire dans la paroi artérielle, impliquée dans l'athérosclérose). Dans de nombreux cas, l'effet des AGPI est relativement faible, mais l'accumulation de ces différents effets sur les facteurs de risque

diminue très significativement le risque cardiovasculaire, particulièrement lorsque ces AGPI sont consommés à long terme, par des individus en bonne santé (Poisson & Narce, 2003).

Mais la consommation excessive en AGPI augmente le risque du stress oxydatif. Ces AGPI peuvent être attaqués par des radicaux libres et oxydés en peroxydes lipidiques par des réactions en chaîne qui conduisent à la production d'aldéhydes, de cétones et de peroxydes cycliques. Ces réactions peuvent se propager et modifier les structures des lipides et protéines des membranes cellulaires, ainsi que des lipoprotéines qui contiennent elles aussi des AGPI. Ainsi, les aliments contenant des peroxydes d'hydrogène sont potentiellement toxiques, et plus les AGPI sont abondants dans le régime, plus grand est le risque de peroxydation (Poisson & Narce, 2003). Et en condition de friture (à température élevée) les transformations chimiques que subissent les AGPI sont détaillées auparavant dans la partie II et donnent les ECN qui sont des produits toxiques et cancérigènes. Après hydrolyse, les acides gras formés peuvent causer un trouble de la digestion à une concentration plus de 5% (Pokorny, 2003)

Bref, les AGPI sont bons pour la santé en tant qu'assaisonnement mais instables à haute température en produisant des espèces chimiques toxiques et nocifs. Les huiles destinées à l'assaisonnement ne devront jamais être utilisées en friture pour éviter les maladies causées par les produits d'hydrolyse, d'oxydation et de la polymérisation : l'athérosclérose, les maladies cardiovasculaires, l'obésité, le cancer de sein, etc.

## 2. Que peut-on faire pour diminuer ces risques ?

Mais les dégradations des acides gras dans l'huile ne dépendent non seulement de la composition et de la qualité de l'huile mais aussi des conditions de fritures (Choe & Min, 2007) : la température, le nombre de friture et du renouvellement du bain de friture, de la concentration en oxygène, des antioxydants, etc. (Prior, 2003) On peut donc réduire ces dégradations en respectant les règles suivantes :

- Ne pas chauffer les huiles au-delà de 204°C
- Déshydrater aux préalables les matériaux riches en eau
- Nettoyer et rincer régulièrement l'ensemble de l'installation de friture
- Utiliser des rapports volumes de produit frits et huile dans un rapport de l'ordre de 1:6 pour les fritures profondes. (Vitrac, et al., 2003)

Aussi, les antioxydants que ce soit ajouter ou présent naturellement dans l'huile préservent l'huile de ces réactions qui dégradent l'huile. Le mécanisme de l'antioxydation d'arrêter la réaction en chaîne en donnant des atomes d'hydrogènes aux radicaux peroxy des lipides, les antioxydants inhibent ainsi, ou retardent, l'oxydation des lipides en intervenant soit sur l'étape de propagation en chaîne, soit sur l'étape d'initiation. La vitamine E ou  $\alpha$ -tocophérol

est l'antioxydant naturel le plus connu. Pour les antioxydants synthétiques, on peut citer les composés phénoliques comportant des substituant alkyl volumineux tels que les 2 et 3 tert-butyl-4-hydroxy amisolé (BHA), le 2,6 di-tert-butyl-4-hydroxytoluène (BHT), le tert-butylhydroquinone (TBHQ). (Ohshima, 2003)

Et pour les huiles destinées à l'assaisonnement, il est préférable d'utiliser les huiles vierges qui contiennent naturellement des antioxydants (protègent l'huile contre l'auto-oxydation) même s'ils coutent plus chère que les huiles raffinés. Et ils doivent être conservés dans des bouteilles en verre fumé (qui est une matière inerte et le protège contre la lumière), et à température ambiante (McClements & Decker, 2008).

### Conclusion partielle III:

Les AGPI n-3 présentent de nombreux avantages sur la santé et c'est pourquoi les nutritionnistes suggèrent de les incorporer dans la ration journalière. Mais on doit éviter de les traiter à une température trop élevée ou ils vont se dégrader et donner des substances toxiques. A part la bonne conservation, les antioxydants peuvent aussi améliorer la qualité de l'huile. Mais ce qui est vraiment important est de toujours n'utiliser que de l'huile appropriés à chaque plat : huile destinée à l'assaisonnement pour des cuisines froides et des huiles pour friture à haute température.



## Conclusion générale

---

Bref, les huiles alimentaires vendues sur le marché sont classifiées en trois catégories : les huiles pour fritures, les huiles pour assaisonnement et les huiles destinées à la fois pour l'assaisonnement et la cuisson. Elles sont différenciées, notamment selon leur résistance à la température. Plus précisément, selon leur point de fumée, leur taux en acide alpha-linolénique ou proportion en acide gras saturés et insaturés, leur taux en acide gras libre et produit de dégradation. Tous ces facteurs interagissent pour la stabilité thermique de l'huile face aux réactions de dégradation telle que l'hydrolyse, l'oxydation et la polymérisation. Ces réactions donnent des molécules volatiles et non volatiles qui sont toxiques comme l'hydroperoxyde, la cétone, les acides gras libres, l'aldéhyde, l'alcool, les polymères. La qualité de l'huile dépend aussi de son état (vierge ou raffinée) et du taux en antioxydant. Il s'avère indispensable d'avoir toutes les catégories d'huile dans la cuisine pour éviter les maladies causées par l'utilisation inappropriée comme les maladies cardiovasculaires.

## Liste Bibliographique

---

### Bibliographie :

1. Alais, C. Linden, G. ; 1991; Corps gras ; in *Biochimie Alimentaire*. 2ème éd. Paris: MASSON.
2. Belitz, H. D., Grosch, D. & Schieberle, P.; 2009; *Food Chemistry* ; Springer ; 988.
3. McClements, D. & Decker, E.; 2008; Lipids; in S. Damodaran, Parkin & Fennema ; *Fennema's food chemistry* ; USA: CRC Press ; 156-212.
4. Ohshima, T. ; 2003 ; Quels avenir pour les antioxydants naturels? ; in J. Graille ; *Lipides et corps gras alimentaires* ; Paris: Tec & Doc Lavoisier ; 379-398.
5. Poisson, J.-P. & Narce, M. ; 2003 ; Corps gras alimentaire : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels ; in J. Graille ; *Lipides et corps gras alimentaire* ; Paris: Tec & Doc Lavoisier ; 1-48.
6. Pokorny, J. ; 2003 ; Problèmes de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides ; in J. Graille ; *Lipides et corps gras alimentaires* ; Paris: Tec & Doc Lavoisier ; 51-75.
7. Prior, E. ; 2003 ; Usage des corps gras alimentaires dans les différents secteurs de la technologie alimentaire ; in J. Graille ; *Lipides et corps gras alimentaires* ; Paris: Tec & Doc Lavoisier ; 148-187.
8. Vitrac, O., Trystram, G. & Raoult-Wack, A.L.; 2003; Procédé de friture et produits frits ; in J. Graille ; *Lipides et corps gras alimentaire* ; Paris: Tec & Doc Lavoisier ; 231-269.
9. Ucciani, E. ; 1995 ; Nouveau dictionnaire des Huiles Végétales, Composition en acide gras ; Paris : Tec & Doc Lavoisier ; 523

### Webiographie :

10. Choe, E. & Min, D. ; 2007 ; Chemistry of deep-fat frying oils ; *Journal of food science* ; p. 10; (En ligne) consulté le 17 Novembre 2015
11. Lecerf, J. ; 2011 ; Les huiles végétales : particularités et utilités ; *Médecine des maladies métaboliques* ; 5(6) ; 257-262 ; sur <http://www.researchgate.net>; consulté le 3 Novembre 2015
12. Perreault, V., 2015. *Développement d'antioxydants pour les huiles de friture et contribution à l'étude du mécanisme de formation des monomères cycliques à partir d'acides gras oméga-3* ; Mémoire de maîtrise en sciences et technologie des aliments ; Université Laval Canada (En ligne) consulté le 24 Novembre 2015

### Support de cours :


13. Fawbush, F. ; 2014 ; Biochimie structurale et métabolique ; Elément constitutif de l'unité d'enseignement Sciences Biologiques en L2S4 ; ESSA ; Université d'Antananarivo ; Madagascar

## Table des matières

---

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur les huiles.....	2
1. Quelques définitions sur l'huile alimentaire.....	2
Huile : .....	2
Acide gras :.....	2
Point de fumée et point d'éclair.....	2
Indice d'iode .....	3
Matériels et méthodes.....	4
2. Les facteurs paramétrant la qualité physico-chimique de l'huile .....	4
Les matières premières .....	4
Les procédés de fabrication d'huile.....	4
Extraction.....	5
Purification (Raffinage) .....	6
Dégommage .....	6
Neutralisation .....	6
Décoloration .....	6
Désodorisation.....	6
Modes d'utilisation.....	7
Résultats .....	9
II. Classification des huiles selon leur stabilité thermique.....	9
1. Les principales réactions chimiques dans l'huile pendant la friture.....	9
Réaction d'hydrolyse.....	9
Réaction d'oxydation .....	10
Réaction de polymérisation.....	13
2. Différents types selon le mode d'utilisation .....	14
3. Exemple dans chaque catégorie.....	14
Discussions.....	16
III. Les risques sanitaires liés à la mauvaise utilisation.....	16
1. Bienfaits et méfaits de l'AGPI n-3 .....	16
2. Que peut-on faire pour diminuer ces risques ? .....	17
Conclusion générale .....	19
Liste Bibliographique.....	20

## Explications technologiques permettant de faire la distinction entre les différences de l'huile de friture et l'huile d'assaisonnement

	Université d'Antananarivo <b>Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques</b> Domaine Science et Technologie – Sciences Agronomiques et Environnementales <b>Mention Industrie Agricole et Alimentaire</b>	ANDRIAMAMONJY Hasiniaina Rosa Lot II H 10 DE Ankadindramamy +261 33 91 108 18 +261 34 74 791 88
---	--	--

### Famintinana :

Ny kalitaon'ireo menaka fihinana dia miankina betsaka amin'ny zava-maniry nakana azy ; ary koa miankina amin'ireo fikirakirana natao manomboka amin'ny famokarana ka hatramin'ny fitsinjarana. Ireo fikarakarana atao mandritra ny fanomanana ny sakafo dia manova ihany koa ny kalitaon'ny menaka hoanina ; indrindra ny hafanana. Mandritra ny fanendasana dia ny « oxydation », ny « hydrolyse » ary ny « polymerisation » no fiota mitranga ao anatin'ny menaka, arakaraky ny hafanana sy ny hamandoana ao anatin'ny sakafo. Ny tahan'ny « acide gras polyinsaturé » anatin'ny menaka fanendy sy ny fatran'ny « dioxide » dia manome vahana ireo fiota ireo, izay mamokatra molekiola mankarary toy ny « peroxydes », ny « cétones », ny « aldéhydes », ny alikaola, ny « polymères » ary ny « acides gras libres ». Ny « acide gras polyinsaturé » nefa dia ilaina ao amin'ireo menaka fihinana manta. Ny fampiasana menaka voatokana ho an'ny sakafo isaky ny karazany avy araka ny tokony ho izy dia misoroka aretina maro, fa indrindra ny fanajana ireo fepetra momba ny fanendasana. Efa eo andalam-pikarohana koa ankehitriny ny fampiroboroana ny fampiasana ireo “antioxydant” ao anatin'ny menaka.

Teny mafonja : Fanendasana ; Menaka fihinana ; Laron-tsakafo; Hafanana ; “Acide gras polyinsaturé”

### Résumé :

Les propriétés physico-chimiques des huiles alimentaires sont déterminées par la plante source à partir desquelles elles sont extraites et par les procédés qu'elles suivent jusqu'à leur conditionnement. Mais les manipulations lors de la préparation culinaire, surtout la température, modifient aussi la qualité des huiles ingérées. A température élevée, en présence d'eau et de dioxyde, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : hydrolyse, oxydation et polymérisation. Elles donnent des produits de dégradation volatiles ou non volatiles comme les peroxydes, les cétones, les aldéhydes, les alcools, les polymères ainsi que les acides gras libres, qui sont des produits toxiques. Ces réactions sont d'autant plus avancées si l'huile utilisée en friture est riche en acide gras polyinsaturé alors que ce dernier est à privilégier dans l'huile pour assaisonnement. L'utilisation d'huile appropriée pour chaque plat permet d'éviter tous les risques, ainsi que de frire dans des conditions maîtrisées. Aussi, le développement de l'utilisation des antioxydants dans l'huile est actuellement sujet à nombreuse recherche.

Mots clés : Friture ; Huile alimentaire ; Assaisonnement ; Stabilité thermique ; Acide gras polyinsaturé

### Abstract :

The physicochemical properties of the edible oil depend to the vegetable from which the oil is extracted, and from the manufacturing process between the extractions to the conditioning. Also, the manipulation during the culinary operation modify the quality of the oil, especially the high temperature. From high temperature and according to the rate of moisture in the food, the hydrolysis, oxidation, and polymerization of oil are the common chemical reaction in frying oil. They produce volatile or nonvolatile compounds such as peroxide, ketone, aldehyde, alcohol, polymer and free fatty acids. They are toxic compounds. The concentration of polyunsaturated fatty acids in the frying oil, the rate of dioxide decrease with the degradation reaction acceleration. Whereas, polyunsaturated fatty acids are preferable in seasoning oil. Using appropriate oil for each meal is the most prevention of disease; also, to make the frying in the best environments. Actually, the promotion of the used of antioxidants into the oil is a topic from which different research are moved.

Keywords : Frying ; Edible oil ; Seasoning ; Thermal stability ; Polyunsaturated fatty acids