



# METHODES D'EVALUATION DE LA STABILITE OXYDATIVE DES LIPIDES

Pr Mohammed RAHMANI  
Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II  
Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles  
e-mail : rahmanimohammed@yahoo.fr

**RESUME** : Les oxydations représentent les principales altérations des matières grasses insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif. Selon les mécanismes réactionnels mis en œuvre, les oxydations sont subdivisées en autoxydation, photooxydation et oxydation enzymatique.

Les méthodes utilisées pour évaluer la stabilité oxydative des lipides, vis-à-vis de l'autoxydation prise comme exemple des altérations d'oxydation, sont passées en revue.

**Mots Clés** : oxydations, autoxydation, lipides, stabilité oxydative..

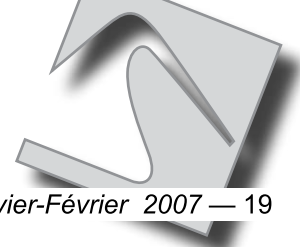
## INTRODUCTION

Les matières grasses s'altèrent essentiellement par oxydation, les altérations microbiologiques de ces produits sont exclues dans la mesure où leur activité d'eau est pratiquement nulle.

Il existe plusieurs types d'oxydations qui mettent en œuvre des mécanismes réactionnels très différents, aboutissant au rancissement oxydatif ou hydrolytique.

Les altérations conduisant au rancissement oxydatif sont l'autoxydation, la photooxydation et l'oxydation enzymatique catalysée par la lipooxygénase. Les produits primaires de ces oxydations sont des hydroperoxydes qui peuvent générer, après leur dégradation, des composés de faible poids moléculaire (carbonyles, alcools,





acides,...), dont certains sont très olfactifs ( Figure 1 ). A ce stade, la flaveur de « rance » se développe dans le lipide altéré ; ce qui réduit sa qualité marchande et conditionne directement sa durée de vie.

Les altérations conduisant au rancissement hydrolytique sont la lipolyse enzymatique et l'hydrolyse spontanée des lipides. Elles sont caractérisées par une forte augmentation de l'acidité des produits altérés, l'indice de peroxyde de ces derniers stagne ou montre une faible augmentation.

Le rancissement oxydatif ou hydrolytique des lipides limite leur durée de conservation et les rend inaptes à la consommation alimentaire. La réglementation marocaine des denrées alimentaires a établi des indices d'oxydation, qui servent à évaluer l'état de peroxydation (rancissement oxydatif) ou de lipolyse (rancissement hydrolytique). Il s'agit le plus souvent de l'indice de peroxyde, et de l'indice d'acide ou de l'acidité. C'est ainsi, par exemple, que les beurres dont l'acidité « exprimée en centimètres cubes de potasse normale pour 100 g de produit » est supérieure à 15 ° sont considérés comme impropres à la consommation alimentaire ( Arrêté viziriel du 22 novembre 1921 relatif à la vente des beurres, saindoux huiles et matières grasses alimentaires ). Les huiles d'olive vierges « lampantes » dont l'indice de peroxyde est supérieur à 20 milliéquivalents d'oxygène/ Kg d'huile et/ou l'acidité ( exprimée en acide oléique ) dépasse 3,3 % sont interdites à la consommation alimentaire (Décret du 20 mai 1997 réglementant la commercialisation des huiles d'olive et des huiles de grignons d'olive).

L'impact de l'oxydation des lipides est triple :

- impact nutritionnel et organoleptique : dégradation des vitamines liposolubles et des acides gras essentiels ; développement de saveurs anormales, changement de couleur,...
- impact sanitaire : les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes ( cas du malondialdéhyde , par exemple, qui réagit avec l'ADN ) ou

encore des effets cancérogènes, mutagènes et athérogènes ( cas des monomères cycliques et oxystérols).

- impact économique : perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit. C'est le cas, par exemple, des huiles d'olive vierges dont le prix est fonction de la qualité : « extra », « fine », « courante » et « lampante ». L'huile d'olive vierge « extra » est de meilleure qualité et se vend plus chère que les autres catégories. L'huile d'olive vierge « lampante », ne pouvant être consommée en l'état, est vendue à bas prix pour un usage industriel ou aux unités de raffinage. Il est à remarquer que près de 60% de la production nationale d'huile d'olive vierge est de qualité « lampante ».

L'évaluation de la stabilité oxydative des lipides peut répondre à plusieurs objectifs, tels que :

- l'évaluation de l'efficacité des antioxydants ;
- la résistance d'une matière grasse à l'oxydation ;
- la conformité à un cahier de charges ;
- la détermination de la durabilité d'un corps gras,...

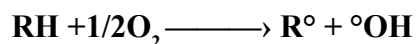
Dans cet article, les différentes méthodes de base (non modélisées) utilisées pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses sont passées en revue. Les principes de chaque méthode sont soulignés ainsi que ses limites d'utilisation. L'autoxydation est prise comme exemple pour illustrer un cas de rancissement oxydatif.

### **I-Mécanismes réactionnels de l'autoxydation**

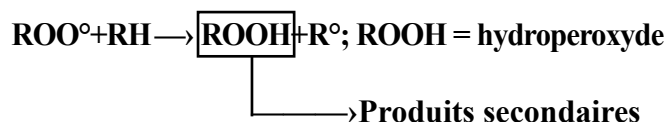
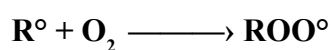
L'autoxydation de la matière grasse abandonnée au contact de l'oxygène constitue un ensemble complexe de réactions non encore complètement élucidées. Elles conduisent à la rupture des chaînes carbonées avec le développement de produits pour la plupart volatils, à structure carbonylée. Les propriétés organoleptiques de la matière grasse sont altérées : c'est le rancissement.

L'autooxydation des acides gras insaturés (RH) procède par un ensemble de réactions en chaîne auxquelles participent surtout des radicaux libres ( $R^\circ$ ). On distingue les stades d'initiation, de propagation et de terminaison : (1, 2).

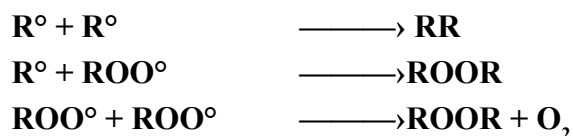
### Initiation



### Propagation



### Terminaison



Sur la base de ces réactions, l'autooxydation de la matière grasse fraîche évolue en 3 périodes distinctes ( Figure 2 ) :

- la période d'induction où il y a formation d'hydroperoxydes stables, le goût de la matière grasse n'est pas altéré,
- la période d'oxydation active où la formation des hydroperoxydes est accélérée,
- la période d'accélération des réactions secondaires. L'absorption de l'oxygène est rapide sans qu'il y ait augmentation de l'indice de peroxyde, le goût de la matière grasse est fortement altéré.

Ces 3 périodes sont influencées par les facteurs prooxygènes (lumière, température, traces de métaux,...) et antioxygènes (BHA ou butylhydroxyanisole –E 320-, BHT ou butylhydroxytoluène – E 321- , polyphénols, tocophérols,...).

## II- Méthodes de détermination de la stabilité oxydative des lipides :

### a) Mesure de l'oxygène absorbé :

Cette méthode permet de suivre simultanément le cours de l'oxydation et de mesurer l'indice d'oxydation de l'huile traitée.

L'oxygène absorbé est mesuré par des méthodes volumétriques ou électrochimiques.

### b) Test de stabilité de Swift :

Il est surtout appliqué pour les graisses animales. Dans sa version initiale, ce test consiste à oxyder par l'air, la matière grasse maintenue à 98°C. La mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde en fonction du temps.

Cette façon de faire est assez complexe et peu reproductible (3). La modification faite à ce test consiste à décolorer un indicateur de pH (rouge de crésol) par les produits volatils acides formés lors de l'oxydation (3). Le temps (heures) nécessaire à la décoloration de l'indicateur coloré, encore appelé « temps de Swift » mesure la résistance de la matière grasse à l'oxydation (4).

### c) Méthode à l'étuve ou test Shaal :

Le test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve éclairée à 60°C. La mise en évidence de l'oxydation est montrée par la mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements faits toutes les 4, 8, ou 24h. (3). Cette méthode présente l'avantage de se rapprocher des conditions réelles de stockage (cas des flacons transparents d'huiles conservés à la lumière du jour et à température ambiante).

### d) Test au Rancimat

Ce test est très utilisé dans les cahiers de charges pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses. La spécification de TIR (Temps d'Induction au test Rancimat, exprimé en heures ) correspond au temps pendant lequel la matière grasse a résisté à un stress oxydatif. Le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique à 98°C, sous un bullage intensif d'air. Les acides organiques, produits

de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée. Le temps d'induction est déterminé par conductimétrie et correspond au TIR.

Le test au Rancimat offre l'avantage de suivre plusieurs échantillons en parallèle, avec des durées d'analyse réduites. Cependant, de part les conditions drastiques d'oxydation ( 98°C, bullage intensif d'air ), ce test est peu représentatif des conditions

normales de stockage (5). Aussi, faut-il interpréter les résultats de ce test avec précaution ; ils doivent surtout être utilisés en vue de comparer les stabilités oxydatives des matières grasses entre elles.

Le test au Rancimat a été reconnu comme une méthode officielle à l'échelle internationale (norme ISO 6886 ) et par de nombreux pays tels que les Etats-Unis d'Amérique, le Japon et la Suisse. poxydes ;

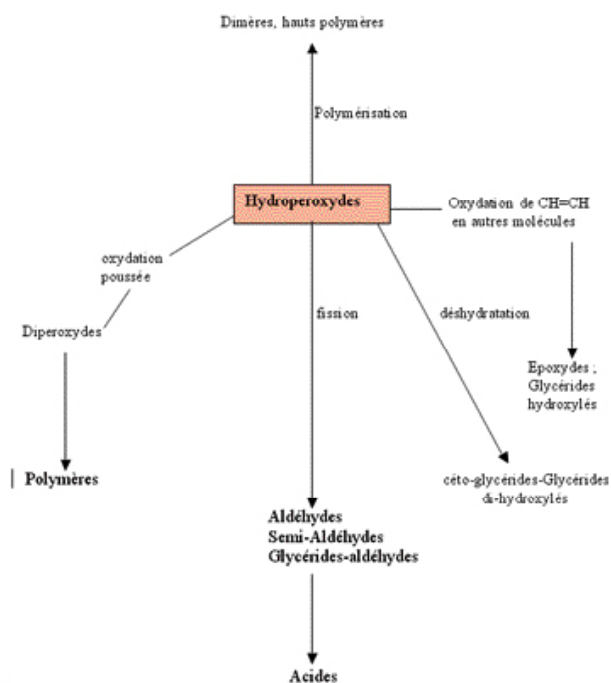


Figure 1 : Voies de décomposition des hydroperoxydes (1)

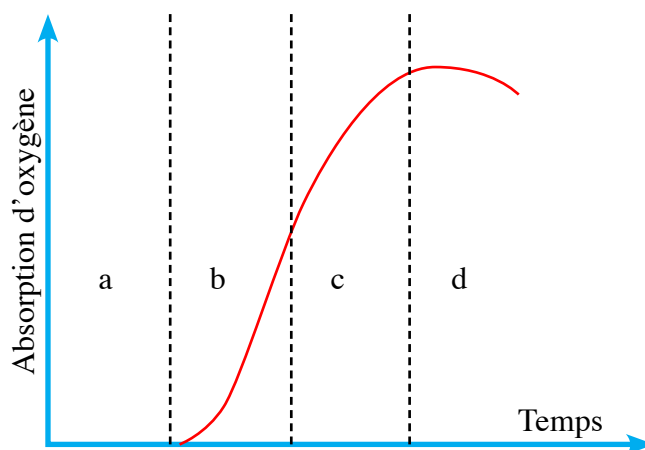


Figure 2 : Représentation schématique de l'autoxydation des lipides insaturés

- a- Période d'induction
- b- Formation d'hydroperoxydes induisant la réaction en chaîne à radicaux libres
- c- Formation prédominante d'hydroperoxydes
- d- Prédominance de la scission des hydroperoxydes avec formation de radicaux libres

## RÉFÉRENCES

1- Gray, J.I. « Measurement of lipid oxidation : A review »  
J.A.O.C.S. 55 (6): 539-546, 1978.

2- Piretti, M.V.; Cavani, C. et Zeli, F. « Mechanism of the formation of hydroperoxides from methyl oleate »  
Rev.Fse Corps Gras 25(2): 73-79, 1978.

3- Wolff, J.P. In: Manuel d'analyse des corps gras,  
Azoulay éditeur, Paris, 1968.

4- Rialland, J.P. « Proposition d'amélioration du test accéléré d'oxydation. Application aux suifs de boeuf »  
Rev.Fse Corps Gras 1 : 37-42, 1972.

5- Judde, A. « Prévention de l'oxydation des acides gras dans un système cosmétique : mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications ? »  
OCL 11 (6) : 414-418, 2004.