



L'OXYDATION DES CORPS GRAS



Fiche info :
N°3

L'OXYDATION

Lorsqu'ils sont extraits de leur contexte de protection naturelle (cellules oléifères pour les graisses et huiles végétales, adipocytes pour les corps gras animaux), tous les lipides subissent au cours de leur conservation ou de leurs utilisations, des altérations de type autoxydatif. Ces altérations plus ou moins marquées au niveau des composés non volatils formés selon les conditions d'emploi (conservation et utilisation à froid ou à chaud – cuissons, fritures...), sont toujours nettes lorsque l'aspect sensoriel est pris en considération, en particulier par l'apparition du défaut de rance (Perrin, ITERG, 1993).

Il s'en suit une implication directe du phénomène d'oxydation sur la valeur marchande des huiles et des corps gras et donc sur leurs DLUO (Date Limite Optimale d'Utilisation).

L'autoxydation d'un corps gras est un phénomène purement chimique très complexe mettant en jeu des réactions radicalaires capables de s'auto-entretenir et qui ne nécessitent que la présence de l'oxygène atmosphérique (oxygène activé biradicalaire).

COMPOSES FORMES

Les premiers produits formés par attaque de l'oxygène activée sur les doubles liaisons des chaînes d'acides gras, sont des composés peroxydés instables, les hydroperoxydes, dont la structure va dépendre de la nature des acides gras attaqués (acides mono-, di-, tri- ou polyinsaturés).

Les radicaux alcoyles qui en dérivent par scission, conduisent à de multiples produits secondaires dont la nature et les proportions dépendent de différents paramètres. Parmi ces produits, apparaissent des molécules volatiles (principalement des aldéhydes, hydrocarbures, alcools, acides...) qui modifient la flaveur d'origine des corps gras. Le groupe de produits volatils le plus important en quantité (quelques centaines de ppb ou g/kg) est celui des aldéhydes (de C5 à C12) d'où la notion de « rancissement aldéhydique » (par opposition au rancissement butyrique des produits laitiers fermentés). Le seuil de perception de ces produits dans les corps gras est très faible.

Les composés secondaires d'oxydation non volatils sont principalement des triglycérides oxydés monomères comportant au moins un acide gras altéré porteur d'un groupement fonctionnel de type hydroxyle, carbonyle ou époxyde.

CE QUI L'INFLUENCE

L'oxydation est un phénomène spontané mais dont la cinétique peut être accélérée ou ralentie sous l'effet de différents paramètres :

la nature des lipides et en particulier des acides gras, la température,

-la présence de lumière, en particulier d'UV,

-la teneur en éléments traces pro-oxydants (métaux),

-l'état d'hydrolyse des glycérides,

l'activité de certaines enzymes initiateuses (lipoxydases et lipoxygénases)

-la présence de molécules dites « antioxydantes » (ou antioxygènes),

-la présence d'autres produits à effet ralentisseur (chélateurs de métaux, absorbeurs d'oxygène...) ou accélérateurs (pigments).

AUTRES POSSIBILITES DE DEGRADATION

Outre l'altération oxydative, les corps gras alimentaires peuvent subir des dégradations par hydrolyse chimique et/ou enzymatique, par polymérisation (dans le cas des huiles de friture) et plus rarement par isomérisation ou cyclisation.

COMMENT CONTROLER L'EVOLUTION DE CES PHENOMENES ?

Les méthodes analytiques mises en oeuvre pour suivre ces réactions sont généralement physico-chimiques et permettent de doser les produits de dégradations formés. Dans le cas de l'autoxydation, citons principalement l'indice de peroxyde qui est une mesure sensible, utile pour évaluer l'état d'oxydation (en phase d'initiation) d'une huile raffinée (cahier des charges client/fournisseur à réception par exemple), ou pour suivre le comportement d'un corps gras stocké à température peu élevée (phase de propagation), mais elle ne peut rendre compte du passé oxydatif du corps gras. Un corps gras fraîchement raffiné a un indice de peroxyde inférieur à 1 milliéquivalent d'O₂ par kg, peut atteindre 2 ou 3 meq/kg après conditionnement et transport, 5 ou 10 meq/kg en fin d'un stockage de 12 mois (DLUO des huiles commerciales) dans son emballage d'origine, sans pour autant présenter de défaut inacceptable sur le plan sensoriel. Précisons ici que les hydroperoxydes sont présents à des teneurs de l'ordre de la ppm et qu'ils ne présentent aucun caractère toxique à ce niveau.

En ce qui concerne les composés secondaires d'oxydation, de nombreux indices chimiques permettent de doser les aldéhydes (indices de paranisidine, test TBA, indice de carbonyle...) mais avec une sensibilité et un domaine d'application parfois réduits.