



LIVRE BLANC

Stabilité des huiles naturelles : Facile à déterminer avec le test Rancimat

La valeur d'un produit et sa qualité sont intrinsèquement liées. Dans le cas des graisses et des huiles, cela peut être difficile à déterminer par leur seul aspect. Le rance de ces produits, en particulier les coûteuses huiles naturelles d'origine végétale, est un facteur qui peut immédiatement faire baisser le prix de vente. Les huiles qui restent stables sur de longues périodes sont plus appréciées car elles permettent d'obtenir un produit final de meilleure qualité, dans l'agroalimentaire ou les cosmétiques.

La rancidité se produit naturellement au fil du temps, en vieillissant les graisses et les huiles s'oxydent. Selon leur provenance, certaines huiles contiennent déjà des antioxydants, ce qui augmente leur durée de vie. D'autres peuvent être plus sensibles au vieillissement et nécessitent des ajouts d'antioxydants afin de

prolonger leur durée de conservation et d'utilisation.

La détermination du rancissement est possible de plusieurs manières, par exemple en mesurant l'indice d'acidité ou l'indice de peroxyde. Cependant, ces tests ne donnent que des informations sur l'état actuel du produit, sans indication sur la durée de conservation restante. La méthode Rancimat permet de mesurer le laps de temps jusqu'à la détérioration du produit.

Ici, l'échantillon est soumis à un vieillissement accéléré et le "temps d'induction" détermine combien de temps l'huile reste utilisable. Cette méthode aide les fabricants à mieux qualifier et garantir la valeur et la qualité de leurs produits aux clients des industries agroalimentaires et cosmétiques.

QUE SONT LES HUILES NATURELLES

Toutes les huiles obtenues naturellement à partir de plantes sont considérées comme des huiles naturelles. Toutefois, cette désignation ne précise pas comment l'huile est obtenue : de façon naturelle, par extraction ou par d'autres moyens.

Les huiles sont classées différemment selon la façon dont elles sont traitées

- Les "**huiles raffinées**" sont par exemple pressées à chaud à 100 °C et parfois raffinée, puis durcie et filtrée, enfin des conservateurs peuvent être ajoutés pour augmenter la durée de conservation.
- Les "**huiles non raffinées**" sont généralement pressées à froid, mais peuvent être chauffées jusqu'à 60 °C pendant le pressage.
- Les "**huiles pressées à froid**" sont des huiles qui ne subissent aucun apport de chaleur externe pendant le pressage. La seule chaleur est celle qui est générée par la friction et la pression.
- Les "**huiles vierges**" sont pressées à froid, surtout dans le cas de l'huile d'olive, où les gammes de qualité "vierge naturelle" et "vierge extra" sont attribuées en fonction de l'acidité. Pour que l'huile d'olive puisse être vendue comme huile vierge extra, l'indice d'acidité (I.C.) doit être inférieur à 0,8 g / 100 g.

Dans l'industrie cosmétique, on utilise diverses huiles naturelles qui ne diffèrent pas sensiblement des huiles alimentaires.

COMPOSITION DES HUILES

Les huiles naturelles sont principalement composées de triglycérides (officiellement connus sous le nom de triacylglycérols, selon l'UICPA), dans lesquels une seule molécule de glycérine est estérifiée avec trois acides gras (Fig. 1). Ces acides gras peuvent avoir des longueurs de chaîne différentes, et leur composition dépend fortement de la matière première dont ils proviennent.

Les acides gras qui contiennent des doubles liaisons sont appelés acides gras insaturés. Plus un acide gras possède de doubles liaisons, plus il peut être oxydé facilement. Ces glycérides insaturés sont également connus sous le nom d'esters d'acides gras essentiels.

Les huiles naturelles sont constituées de différents mélanges de ces triglycérides. Si les acides gras sont liés au glycérol, (R) de haut en bas : acide palmitique, acide oléique et acide alpha-linolénique, glycérine, ils sont

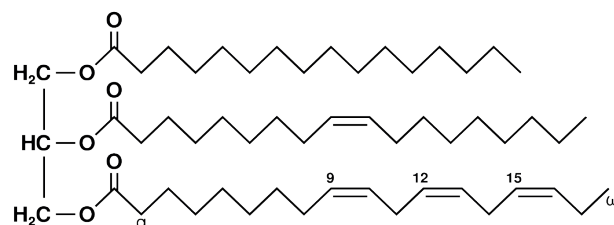


Figure 1. Exemple d'un triglycéride insaturé (C55H98O6) : (L) glycérol, (R) de haut en bas : acide palmitique, acide oléique et acide alpha-linolénique.

appelés acides gras liés. Cependant, avec le temps, ces acides gras se décomposent - les esters sont divisés et on obtient des acides gras libres. Ces acides gras libres sont déterminés par l'indice d'acidité.

Les esters d'acides gras les plus courants dans les huiles naturelles sont les acides oléiques, avec une double liaison au niveau du neuvième atome de carbone. Ils sont relativement résistant à l'oxydation, comparé aux acides gras polyinsaturés. L'acide linoléique est un acide gras contenant deux doubles liaisons et est classé dans la classe des acides gras oméga-6. Il peut être facilement oxydé. L'acide linoléique est un acide gras oméga-3 et contient trois doubles liaisons. Il est encore plus facile à oxyder que l'acide linoléique. Les acides gras oméga-3 et oméga-6 sont tous deux des acides gras essentiels, c'est-à-dire qu'ils doivent être absorbés avec les aliments car le corps ne peut pas les produire lui-même.

Selon le type de graines et de plantes dont ils proviennent, les huiles obtenues ont des compositions et des propriétés intéressantes pour les huiles alimentaires ou cosmétiques. Toutes les huiles végétales sont principalement composées d'acide oléique, d'acide linoléique, d'acide linoléique, d'acide palmitique et d'acide stéarique. Outre ces acides gras, les huiles contiennent également divers antioxydants tels que la vitamine A et la vitamine E.

LA RANCIDITÉ - COMMENT SURVIENT-ELLE ?

Les huiles fraîchement pressées contiennent des acides gras insaturés liés à la glycérine avec différentes longueurs de chaîne et différents nombres de doubles liaisons. Ceux-ci sont oxydés par l'oxygène présent dans l'air. Ce processus d'oxydation se déroule normalement très lentement à température ambiante.

Toutes les huiles naturelles vieillissent avec le temps. La rancidité est causée par l'oxydation des acides gras. Cette auto-oxydation des huiles et des graisses est une réaction radicale qui se déroule en trois étapes.

La première étape est l'initiation, au cours de laquelle les

radicaux lipidiques sont formés à partir des triacylglycérols. Les huiles contiennent souvent des traces d'hydroperoxydes qui peuvent avoir été formés par l'action de la lipoxygénase dans la plante, avant et pendant l'extraction de l'huile. L'initiation par clivage homolytique des hydroperoxydes est une réaction relativement peu énergétique, et constitue donc normalement la principale voie de démarrage de l'oxydation dans les huiles et les graisses. Cette réaction est généralement catalysée par des ions métalliques (par exemple, le fer), et il faut donc s'assurer qu'aucun ion métallique n'est présent dans le produit.

Après l'initiation, des réactions de propagation (propagation en chaîne) se produisent, dans lesquelles un radical d'acide gras est converti en d'autres radicaux d'acide gras. Au cours de cette réaction, un atome d'hydrogène est généralement éliminé ou un radical d'oxygène réagit avec l'acide gras. L'enthalpie de la réaction est relativement faible par rapport aux réactions de démarrage, de sorte que la propagation en chaîne est plus rapide. Comme l'énergie de dissociation de la liaison C-H est réduite par les doubles liaisons adjacentes, l'abstraction d'hydrogène se produit plus rapidement au niveau du groupe méthylène situé entre deux groupes alcènes dans un acide gras polyinsaturé.

Les radicaux alcoxy formés par la décomposition de l'hydroperoxyde peuvent se décomposer et libérer des hydrocarbures, des alcools ou des aldéhydes volatils qui ne sont plus liés à la chaîne du glycérol. Les aldéhydes volatils sont les principaux responsables de l'arôme des huiles oxydées. Un de ces aldéhydes, l'hexanal, est généralement surveillé afin d'évaluer la formation de produits d'oxydation secondaires pendant l'oxydation des lipides.

Les antioxydants sont définis comme des substances capables de retarder ou d'empêcher le développement du rancissement ou d'autres dégradations du produit liées à l'oxydation. En général, on peut dire que les antioxydants retardent le développement des changements de goût en allongeant la période d'induction de l'oxydation. L'ajout d'antioxydants après cette période a tendance à être inefficace car des substances de faible poids moléculaire sont déjà présentes.

Les antioxydants peuvent inhiber ou retarder l'oxydation de deux manières : soit en piégeant les radicaux libres, auquel cas le composé est décrit comme un "antioxydant primaire", soit par un mécanisme qui n'implique pas de piégeage direct des radicaux libres, auquel cas le composé est un "antioxydant secondaire". Les antioxydants primaires comprennent les composés phénoliques tels que la vitamine E (α -tocophérol). Ces composants sont consommés pendant la période d'induction. Les antioxydants secondaires agissent par divers mécanismes, notamment la complexation des ions métalliques, l'absorption d'oxygène ou la conversion des hydroperoxydes en espèces non radicalaires. Normalement, les antioxydants secondaires ne présentent une activité antioxydante que lorsqu'un deuxième composant est présent. Cela peut être observé avec des composés tels que l'acide citrique, qui n'est efficace qu'en présence d'ions métalliques, et des agents réducteurs tels que l'acide ascorbique, qui sont efficaces en présence de tocophérols ou d'autres antioxydants primaires.

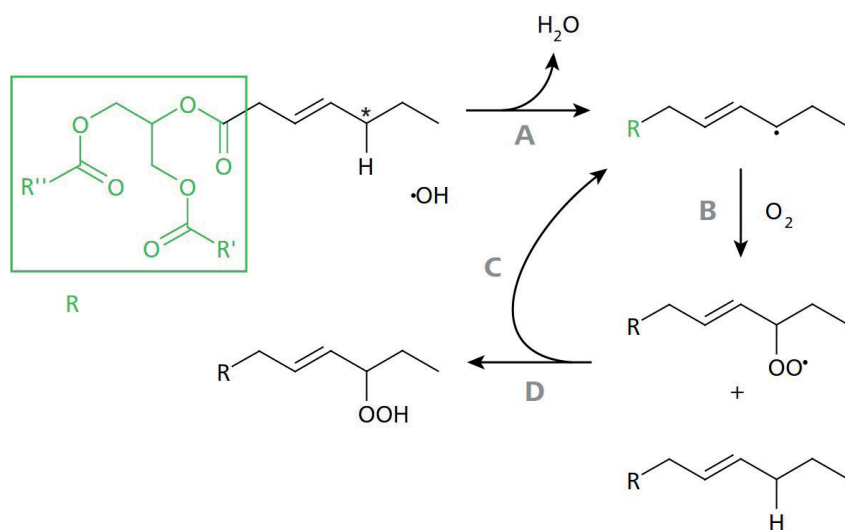


Figure 2. Schéma de peroxydation d'un acide gras monoinsaturé. R : Le groupe méthylène (marqué d'un astérisque) est particulièrement sensible à la disponibilité d'un atome H en raison de sa position par rapport à la double liaison. Cela conduit à une réaction avec le radical hydroxyle. B : Le radical réactif se lie à l'oxygène moléculaire de l'air ambiant. C, D : Une réaction avec un acide gras "frais" produit un peroxyde d'une part et un radical libre d'autre part - une réaction en chaîne commence.

En plus des antioxydants synthétiques, des antioxydants naturels (par exemple, l'extrait de romarin et les extraits de thé) sont également disponibles sur le marché. Lorsque ceux-ci sont ajoutés aux huiles naturelles, la stabilité à l'oxydation des huiles naturelles peut être prolongée si nécessaire.

Un effet caractéristique des antioxydants de ce type est qu'ils produisent un temps de retard, appelé période d'induction IP, qui est généralement proportionnel en durée par rapport à leur concentration, et qui dure jusqu'à ce que l'antioxydant soit détruit à 90%. Pendant cette période, l'oxydation des acides gras se fait très lentement, mais une fois celle-ci écoulée, l'oxydation s'accélère.

DÉTERMINATION DE LA STABILITÉ À L'OXYDATION AVEC LE RANCIMAT

La détermination de la stabilité à l'oxydation est un test accéléré. Dans ce test, un échantillon est maintenu à une température constante dans un récipient de réaction fermé et un flux d'air continu, passe à travers l'échantillon. Les peroxydes sont formés comme produits d'oxydation primaires par l'oxydation des acides gras de l'échantillon. Après un certain temps, les acides gras sont complètement détruits et des acides organiques de faible poids moléculaire (en particulier l'acide formique et l'acide acétique) sont formés comme produits d'oxydation secondaires ainsi que d'autres composés organiques volatils.

Ces produits d'oxydation secondaires sont entraînés par le flux d'air dans un récipient de mesure contenant de l'eau distillée. La conductivité de cette eau est enregistrée

en continu. A mesure que des acides carboxyliques volatils se forment dans l'échantillon, la conductivité augmente dans l'eau. Le temps qui s'écoule jusqu'à l'apparition des produits d'oxydation secondaires est appelé "temps d'induction" et constitue une mesure de la stabilité à l'oxydation de l'échantillon.

Le Rancimat 892 possède deux blocs de mesure indépendants qui permettent de réaliser jusqu'à huit échantillons simultanément. Chaque mesure peut être lancée individuellement. Un nouvel échantillon peut donc être lancé dès que le précédent est terminé permettant d'utiliser la pleine capacité de l'appareil. La conception simple et claire de l'instrument de mesure permet également de suivre un plus grand nombre d'échantillons. Le flux d'air est généré par une pompe intégrée et contrôlé directement dans la méthode. Une source de gaz sous pression pour l'alimentation en air n'est donc pas nécessaire.

La préparation d'échantillon sur le Metrohm 892 Professional Rancimat est très simple : l'échantillon est pesé directement dans le récipient et la cellule de mesure est remplie d'eau distillée. Après avoir raccordé deux tubes, la détermination est prête.

Le 892 Professional Rancimat utilise des récipients de réaction jetables peu coûteux. Cela permet d'une part de supprimer une procédure de nettoyage habituellement longue et fastidieuse, d'autre part d'améliorer la reproductibilité des déterminations et donc la fiabilité des résultats.

La cellule de mesure de conductivité est intégrée au couvercle du récipient de mesure. Lorsque le couvercle est mis en place, la cellule est immergée dans l'eau distillée. Elle se connecte automatiquement, éliminant tout câblage encombrant de l'entrée de mesure. L'électrode de conductivité par sa conception robuste, permet un nettoyage facile.

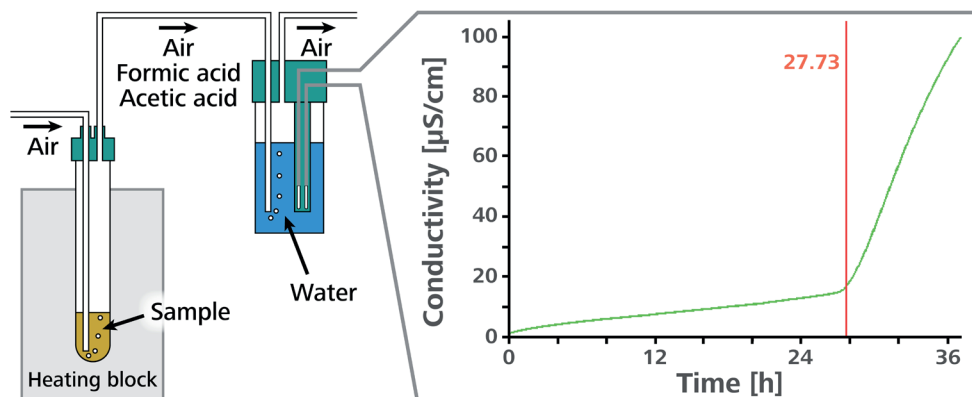


Figure 3. Représentation schématique d'une mesure avec le Rancimat.



Figure 4. En utilisant des récipients de réaction jetables peu coûteux, le Rancimat 892 peut être utilisé efficacement, car les longues étapes de nettoyage ne sont plus nécessaires.

Ce qui peut prendre des semaines, des mois, voire des années sur les étagères peut être fait en quelques heures seulement avec le Rancimat.

Il existe une relation de cause à effet entre le temps d'induction et la composition de l'huile : plus il y a d'acides gras insaturés, plus l'indice d'acidité est élevé, et moins il y a d'antioxydants (vitamine E, vitamine A) dans l'huile, plus le temps d'induction est court.

En fonction de l'âge naturel de l'échantillon et de la composition de l'huile, on obtient un temps d'induction différent.

LA STABILITÉ À L'OXYDATION DES COSMÉTIQUES

De nombreux cosmétiques naturels, mais aussi d'autres produits cosmétiques de haute qualité, contiennent une forte proportion d'huiles et de graisses végétales. Par exemple, le beurre de cacao est présent dans nombreux produits de soins des lèvres et du corps. Contrairement aux produits à base de paraffine, ces produits cosmétiques se détériorent avec le temps, notamment en raison de l'oxydation des graisses végétales qu'ils contiennent. En fonction de la teneur en graisses, les échantillons peuvent être mesurés soit directement avec le Rancimat professionnel 892, soit sur la graisse issue d'une extraction à froid au moyen d'éther de pétrole. Les huiles naturelles utilisées peuvent être mesurées directement.

Le tableau suivant indique les temps d'induction types pour différentes huiles naturelles.

Huile naturelle	Temp. en °C	Temps d'induction en h
Huile de fruit d'açaï, bio	120	16.46
Huile d'algues	120	2.63
Huile d'amande pressée à froid, bio	120	3.10
Huile d'amande pressée à froid, bio et demeter	120	2.64
Huile de noyau d'abricot pressée à froid, bio	120	7.51
Huile d'argan pressée à froid, bio	120	7.14
Huile d'argan désodorisée, bio	120	5.56
Huile d'argan, bio	120	6.52
Huile d'avocat	120	2.34
Huile d'avocat pressée à froid, bio	120	8.39
Huile d'avocat, bio	120	4.70
Baobab, bio	120	3.34
Cire d'abeille	160	1.87
Huile de graines noires, bio	120	1.58
Extraction de CO2 de l'huile de noix de cajou, bio	120	6.55
Huile de ricin	150	10.02
Huile de chia pressée à froid, bio	120	0.15
Huile de noix de coco, bio	160	3.49
Huile de noix de coco, bio	120	76.05
Huile de canneberge pressée à froid, bio	120	1.70
Huile d'onagre	120	0.64
Huile d'onagre, bio	120	0.72
Huile de chanvre, bio	120	0.97
Huile de chanvre pressée à froid, bio	120	1.23
Hexadécan-1-ol, alcool cétylique	140	2.90
Huile de jojoba pressée à froid, bio	120	24.33
Huile de jojoba pressée à froid, bio et demeter	120	25.01
Huile de jojoba raffinée, bio	120	16.26
Huile de jojoba, bio	120	23.73
Huile de jojoba, bio	140	4.18
Lanoline, cire de laine	120	3.11
Huile de lin, bio	120	0.80
Huile de noix de macadamia, bio	120	10.99
Beurre de mangue, raffiné	120	11.15
Beurre de mangue, raffiné	130	5.14
Huile de marula pressée à froid, bio	120	44.11
Huile de neem, bio	110	5.74
Octadécan-1-ol, alcool stéarylique	140	3.47
Huile de grenade, bio	100	0.86
Huile d'inca inchi pressée à froid, bio	120	1.11
Huile d'argousier, bio	120	35.58
Huile de graines d'argousier extraction au CO2, bio (n = 3)	120	0.39
Huile de sésame	120	3.75

Huile de sésame, bio	120	3.65
Beurre de karité cru, bio	120	0.91
Beurre de karité raffinée, bio	120	3.91
Beurre de karité, bio	120	9.18
Beurre de karité, raffiné	120	8.39
Beurre de karité, non raffiné	120	2.85
Huile de noix de karité, raffinée	120	1.51
Huile d'amande douce, bio	120	1.47
Huile de germe de blé CO2 extraction, bio	120	1.73

CONCLUSION

Les paramètres classiques des matières grasses, tels que l'indice d'acidité ou l'indice de peroxyde, décrivent uniquement l'état actuel des huiles et des graisses. Toutefois, ils ne peuvent être utilisés que pour faire des prévisions limitées sur la durée de conservation du produit, ce qui est un facteur important pour déterminer la valeur des huiles produites à des fins alimentaires ou cosmétiques. Cette lacune dans les connaissances peut être facilement comblée, grâce au temps d'induction mesuré avec le Rancimat de Metrohm.

Le temps d'induction reflète l'interaction des acides gras liés et libres, le nombre de doubles liaisons, les antioxydants existants et les pro-oxydants existants à des températures élevées. Cela donne une image globale de la qualité d'une huile et de son comportement au fil du temps.

La méthode d'extraction utilisée joue un rôle décisif, en particulier lorsque les huiles naturelles contiennent une forte proportion d'acides gras insaturés. Dans ce cas, la méthode Rancimat offre une base claire permettant de choisir la méthode la plus appropriée. Une huile naturelle rance ne peut être inversée. Toutefois, si l'on sait que l'huile naturelle deviendra rance dans un avenir proche, ce processus peut être ralenti, voire empêché, en ajoutant à l'avance des antioxydants naturels (par exemple, un extrait de romarin, un extrait de thé ou de la vitamine E). Par conséquent, la mesure du temps d'induction sur le Rancimat permet aux fabricants de tirer le meilleur parti possible de leur huile, en déterminant sa durée de conservation et en décidant si des mesures supplémentaires sont nécessaires pour mieux la conserver avant la vente.

Références

- [1] **ISO/TR 18811:2018** Cosmétiques - Directives concernant les essais de stabilité des produits cosmétiques
<https://www.iso.org/standard/63465.html>
- [2] **ISO 16128-1:2016** Directives sur les définitions et critères techniques pour les cosmétiques naturels et biologiques ingrédients et produits - Partie 1 : Définitions des ingrédients
<https://www.iso.org/standard/62503.html>
- [3] **ISO 16128-2:2017** Cosmétiques - Directives concernant les définitions et critères techniques applicables aux ingrédients cosmétiques naturels et biologiques - Partie 2 : Critères applicables aux ingrédients et aux produits
<https://www.iso.org/standard/65197.html>
- [4] Note d'Application Stabilité **R-029**: Stabilité à l'oxydation des matières premières cosmétiques
<https://www.metrohm.com/en/applications/AN-R-029>
- [5] L'oxydation dans les aliments et les boissons et les applications des antioxydants Volume 2 : Gestion dans différents secteurs industriels **ISBN 978-0-08-101457-8**

Contact

Simon Lüthi
 Metrohm International Headquarters; Herisau, Suisse
info@metrohm.com