

OXYDATION DES LIPIDES

INTRODUCTION :

Les lipides jouent un rôle irremplaçable dans notre alimentation : rôle nutritionnel comme source d'énergie, d'acides gras essentiels, de vitamines liposolubles, précurseurs d'hormones ainsi qu'un rôle organoleptique par leur contribution à la texture et à la sapidité des aliments. On désigne sous le terme oxydation l'ensemble des transformations que peuvent subir spontanément les corps gras sous l'action de l'oxygène moléculaire. Des dérivés apparaissent qui eux même catalysent l'oxydation d'où le nom d'auto-oxydation. Cette auto-oxydation se réalise par l'intermédiaire d'un mécanisme radicalaire catalysée par la lumière et des substances produisant des radicaux libres. Les phénomènes de dégradation oxydative des constituants lipidiques de nos aliments, qui aboutissent au rancissement présentent des inconvénients sur le plan sensoriel (mauvais goût), nutritionnel (production de molécules toxiques) et hygiénique (mauvaise odeur). Les répercussions économiques peuvent être importantes car les denrées alimentaires sont devenues inconsommables. A un niveau d'altération moindre, on peut craindre que l'ingestion de graisses oxydées ait des effets néfastes sur la qualité nutritionnelle des denrées, par exemple en entraînant la destruction des vitamines sensibles à l'oxydation, telle que la vitamine A, ou la dégradation d'acides gras essentiels de la famille des n-6 et n-3 qui sont indispensables à l'organisme.

Pour lutter contre l'oxydation, il y a plusieurs techniques entre autres réduire l'apport en oxygène en opérant ou en stockant sous vide ou sous azote, baisser la température enfin ajouter des antioxydants.

La présence de matières grasses à doses très faibles, de l'ordre de quelques pour cent, peut rendre l'aliment inesthétique quand elles s'oxydent, car le goût de rance apparaît nettement.

I/ SCHEMA DE L'OXYDATION DES LIPIDES

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

- La nature des lipides et en particulier des **acides gras insaturés** avec des hydrogènes en positions allylique et bis allylique (figure1) se trouvant généralement estérifiés au sein des triglycérides et des phospholipides qui sont les principales classes de lipides alimentaires.
- Un réactif : l'oxygène atmosphérique ainsi que deux types de facteurs pouvant influencer cette oxydation.
- Facteurs intrinsèque : présence d'espèces pro-oxydantes (ions métalliques, enzymes) ou d'antioxydants naturels (tocophérols).

- Facteurs extrinsèques : température, lumière, présence d'éléments traces pro-oxydants exogènes (métaux), l'activité d'enzymes initiatrices (lipoxydase, lipoxygénase) ou bien la présence de molécules dites anti oxydantes ou chélatrices de métaux ou accélératrices (pigments).

II- MECANISME GENERAL DE L'OXYDATION DES LIPIDES

L'oxydation des lipides se déroule en trois étapes successives.

II-1 INITIATION

L'initiation ou amorçage de l'oxydation a lieu en présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (LH) perdent un atome d'hydrogène de l'acide gras pour former un radical libre de lipide (L°) ou radical lipoyle par rupture homolytique d'un atome d'hydrogène adjacent à une double liaison allylique ou bis allylique sous l'influence de différents initiateurs comme les ions des métaux de transition, et les formes activées de l'oxygène comme le radical hydroxyle.

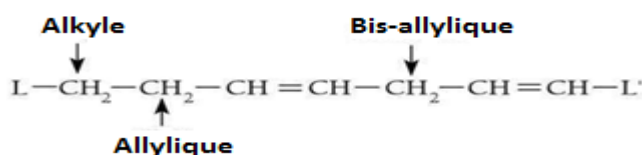
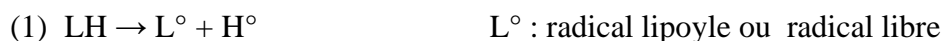


Figure1: liaisons allylique et bis allylique

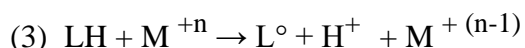
Les réactions d'initiation se caractérisent par les réactions suivantes:



L'énergie d'activation de ces réactions est élevée (35-65Kcal/mole).

Ces réactions sont facilitées par :

la lumière, une élévation de température, des radiations ionisantes, des générateurs chimiques, des systèmes enzymatique (lipoxygénase) ou chimique (riboflavine, chlorophylle) produisant des espèces activées de l'oxygène, ou de traces métalliques (fer, cuivre).



Puis les réactions s'enchaînent pour produire plusieurs radicaux libres (propagation)

II-2 PROPAGATION

Cette étape est constituée par une chaîne de 2 réactions

Le radical lipoylé L^\bullet formé pendant l'amorçage primaire fixe très rapidement l'oxygène triplet 3O_2 dissous dans la phase lipidique et forme un radical libre peroxyé instable.

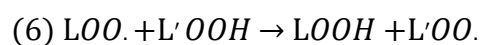
L'oxygène triplet ne se fixe pas directement sur un composé lipidique natif, mais sur un composé radicalaire.



L'interaction du radical lipoylé (L^\bullet) avec l'oxygène O_2 nécessite une énergie d'activation très basse et la vitesse de la réaction est très élevée lorsque la teneur en oxygène n'est pas limitante

Le radical peroxy LOO^\bullet peut arracher un hydrogène d'un acide gras insaturé $L'H$ pour générer un hydroperoxyde $LOOH$ et un nouveau radical L' .

Le nouveau radical L' réagit avec l'oxygène et la séquence de réactions déjà décrite se reproduit.



Dans le cas des AGPI, la réaction est accompagnée d'un réarrangement électronique des doubles liaisons qui passent de la position non conjuguée à la position conjuguée ce qui produit les hydroperoxydes isomères contenant des liaisons diéniques et triéniques conjuguées (figure 2).

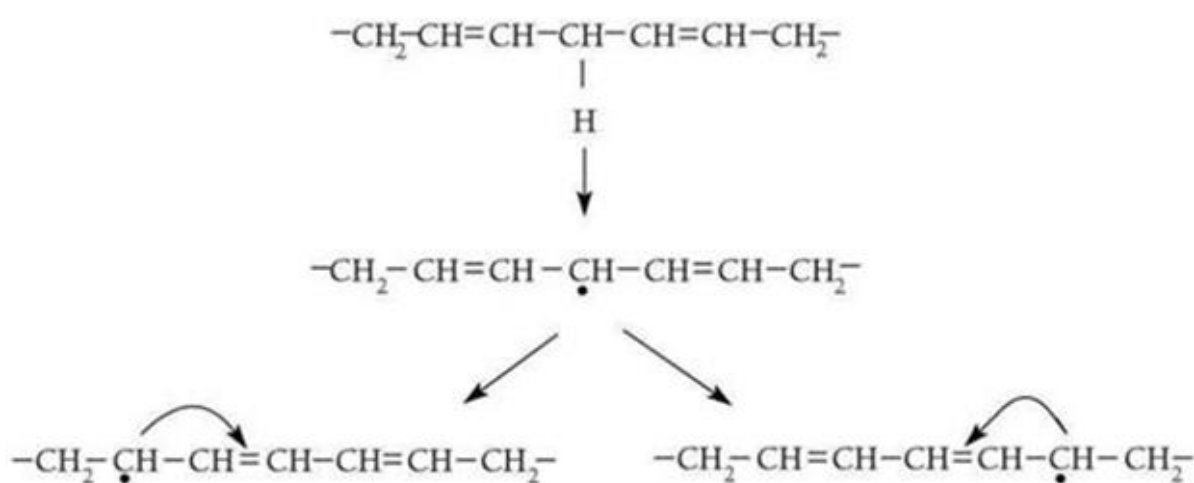
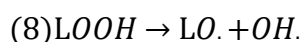
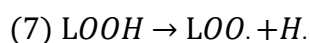
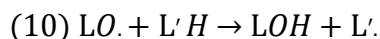


Figure3 : Formation de diènes conjugués

Ces hydroperoxydes étant instables vont subir diverses réactions principalement une décomposition par scission homolytique de la liaison O-O. Cela conduit à deux nouveaux radicaux libres : les radicaux peroxydes LOO^\bullet et les radicaux alkoxydes LO^\bullet .



Le radical alcoxy (LO.) formé est beaucoup plus réactif que le peroxy (ROO.). Il propage le phénomène d'oxydation en arrachant un atome d'hydrogène aux lipides et aux hydroperoxydes.



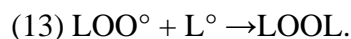
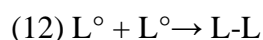
Le radical LO. peut aussi conduire à la formation d'un composé cyclique lorsqu'un atome d'hydrogène n'est pas immédiatement disponible, ce qui entraîne la formation d'une molécule possédant une fonction époxyde et un radical époxy-allylique (Figure 4).



Figure 4 : Formation d'un époxyde à partir d'un radical alkoxyle.

II-3 ARRET :

En même temps que les réactions d'initiation et de propagation, les réaction d'arrêt peuvent se produire entraînant la disparition d'une certaine proportion de radicaux libres. Cela aboutit à des composés non radicalaires.



Ces composés non radicalaires nécessitent une énergie d'activation de 5-8Kcal/mole

Ces réactions ont lieu lorsque la pression partielle en oxygène est élevée. Ainsi la consommation en oxygène lors de la réaction de l'acide gras insaturé peut être calculée par la formule suivante :

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{K_a(RH)(ROOH)}{1 + \lambda(RH)/p}$$

RH : concentration en acide gras

ROOH : concentration en hydroperoxyde formé

P : pression partielle en oxygène

λ , K_a : constantes

lorsque p est élevé, $\lambda(RH)/p$ petit et inférieur à 1

La vitesse d'oxydation dépend de la composition en acides gras (le nombre de doubles liaisons, leur position.

Plus le nombre de doubles liaisons est élevé, plus l'oxydation est importante

Les isomères cis sont plus facilement oxydés que les isomères trans.

Les doubles liaisons conjuguées sont plus réactives que les non conjuguées.

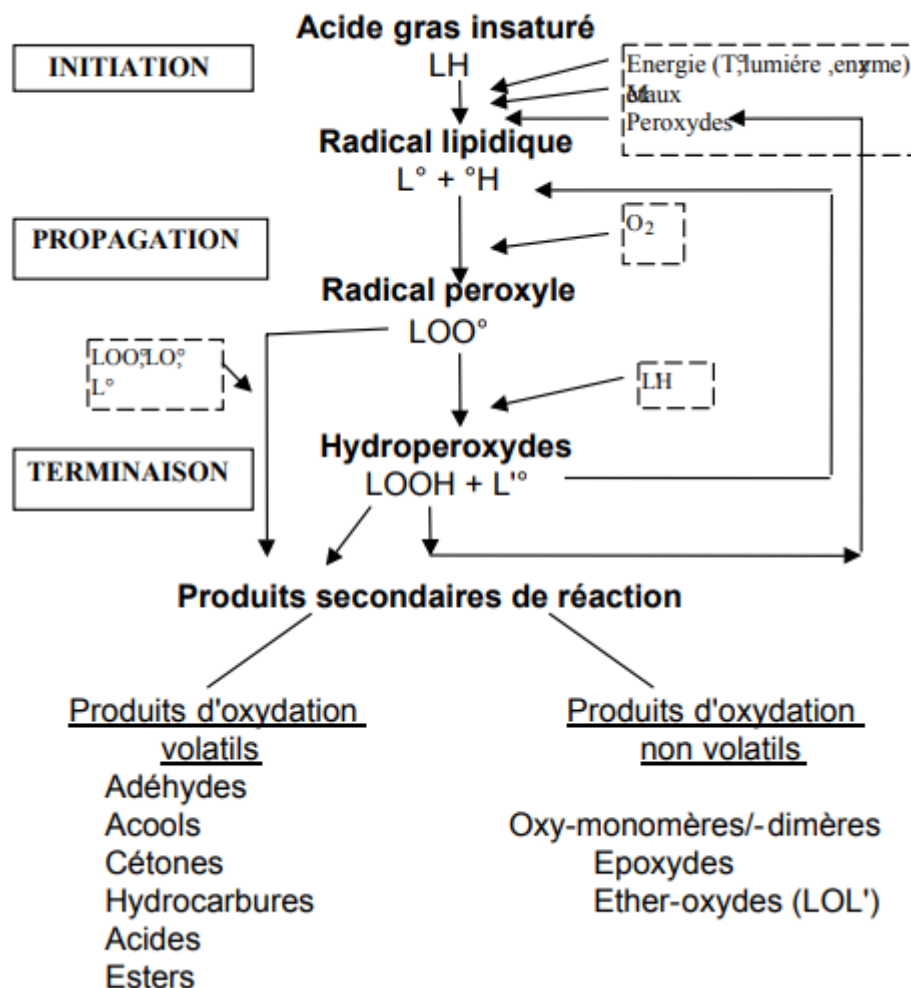


Figure4 : Schéma général de l'oxydation des lipides

III/ FACTEURS INTERVENANT DANS L'OXYDATION DES LIPIDES DES ALIMENTS

Le comportement des aliments vis-à-vis de l'oxydation des lipides est très variable. Ces variations peuvent être expliquées par l'influence de facteurs tels que :

- La présence dans l'aliment d'agents anti oxydants tels que :

Les tocophérols (résistent à la chaleur)

L'acide ascorbique (soluble dans la phase aqueuse)

Certaines substances pouvant complexer les métaux.

Les principaux facteurs impliqués dans l'oxydation des lipides au cours des

- La présence de pro oxydants : quelques métaux, l'hème de la myoglobine

Les lipoxydases ou lipoxygénases ne se rencontrent que dans les tissus végétaux. Elles catalysent exclusivement les AG porteurs de liaisons cis-cis.

Elles sont actives même à basse température et peuvent être inhibées par les antioxydants de type I

III-4- Les antioxydants

Les antioxydants sont des substances qui sont capables de supprimer, retarder ou empêcher les processus d'oxydation. Les antioxydants de synthèse sont de moins en moins utilisés dans les denrées alimentaires, les antioxydants naturels les plus utilisés sont les vitamines C et E

Le choix d'un antioxydant pour une utilisation en industrie agroalimentaire sera dicté par différents paramètres comme :

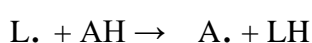
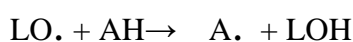
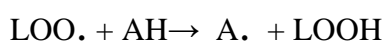
- la facilité d'incorporation dans le produit
- la stabilité au pH et à la température
- la tendance ou non à donner des modifications de coloration ou d'odeur
- la disponibilité de la molécule et son coût
- la législation en vigueur et les groupes de pression

Ces anti oxydants sont classés selon leur mode d'action :

III-4-1- les antioxydants de type I

L'action des antioxydants de type I repose sur leur capacité à inactiver les radicaux libres. Ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en cédant un radical hydrogène (H°) à un radical lipidique libre.

hydrogènes aux radicaux libres présents



(AH : antioxydant et A° : radical de l'antioxydant)

Les radicaux A. sont stables et ne possèdent pas l'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides la propagation s'arrête alors.

Les composés phénoliques naturels : tocophérols, ou de synthèse : butyl-hydroxy-toluène (BHT), gallate de propyl appartiennent à cette classe d'antioxydants. Ces molécules sont solubles dans les phases grasses.

L' α tocophérol naturel ou de synthèse est l'antioxydant le plus utilisé.

L'efficacité d'un antioxydant peut être augmentée par l'utilisation d'un mélange des isomères du tocophérol. Parmi les extraits naturels qui sont susceptibles d'être utilisés industriellement, les extraits de romarin (*Rosemarinus officinalis L.*) possèdent une activité antioxydante caractérisée par la capacité à inhiber les radicaux libres

III-4-2- les antioxydants de type II

Ce type d'antioxydant prévient la formation des radicaux libres et peut intervenir par différents mécanismes. Certains chélatent les ions métalliques réduisant l'effet pro-oxydant des ions, c'est le cas des acide phosphorique et citrique.

L'acide ascorbique a une activité anti oxydante à des concentrations supérieures à 0,5 % tandis qu'il possède un effet pro oxydant à faible concentration : 0,02-0,03 %. Leur action dépend du pH et de la température car la stabilité des complexes formés est en rapport avec ces paramètres

III-4-3- Les antioxydants de classe III

Ils regroupent les facteurs de l'environnement qui ont une action anti oxydante. En agissant sur le potentiel redox du milieu, la température, la pression en oxygène, la lumière. L'emballage des produits permet ainsi de minimiser l'exposition à l'air et à la lumière. La mise sous vide permet de limiter les réactions d'oxydation et donc de prolonger la durée de vie des produits. L'emballage peut également être réalisé sous atmosphère modifiée (azote ou CO₂), méthode efficace mais peu utilisée.

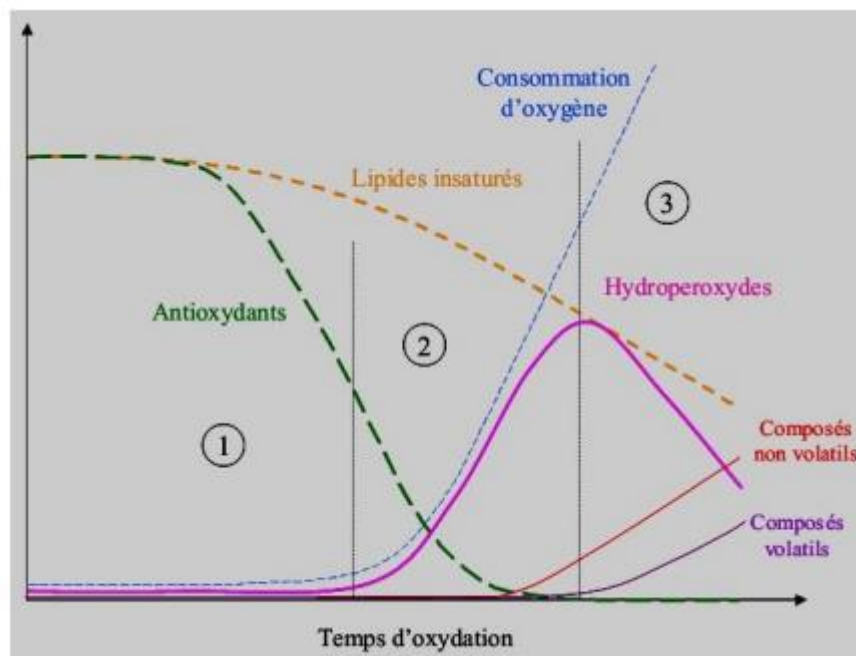
IV ASPECT CINETIQUE DE L'OXYDATION DES LIPIDES

L'évolution cinétique de l'oxydation des lipides avec l'apparition/disparition des différents produits peut être décrite par trois étapes comme le montre la figure5.

Etape1 : La phase de latence ou d'initiation pendant laquelle il y a une disparition progressive des antioxydants, la formation de radicaux libres en quantités faibles par réaction des acides gras insaturés et de l'oxygène. La durée de la phase d'initiation dépend de nombreux facteurs

Etape2 : La formation de produits primaires d'oxydation tels que les hydroperoxydes.

Etape3 : La formation de produits secondaires par suite de la décomposition des hydroperoxydes, parmi lesquels les composés volatils d'oxydation, qui sont responsables de la dégradation de l'odeur des aliments oxydés ou des acides qui participent au développement du goût de rance.



Documents consultés

Cheftel JC et Cheftel H., 1980, Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Edition Technique et Documentation , Volume1 p303-332.

Cuvelier ME, Maillard MN. Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *OCL* 2012 ; 19(2) : 125–132. doi : [10.1051/ocl.2012.0440](https://doi.org/10.1051/ocl.2012.0440)

Eymard S., 2003, Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard. Thèse de Doctorat, Université de Nantes 217 pages, <http://www.ifremer.fr/docelec/>

Hedhili L., Les anti oxydants dans les aliments. Edition Agence Universitaire de la Francophonie. Campus Numérique Francophone de Tunis

Romain J., Groguennec T ;, Schuck P, Brul » G. 2006, Sciences des Aliments Biochimie- Microbiologie- Procédés-Produits Tome1 Edition Lavoisier TEC et DOC p95-120.

