

2. Oxydation des lipides

2.1. Introduction

Les principaux facteurs déterminant la durée de vie des lipides sont les **réactions d'oxydation**. Les substrats de ces réactions sont principalement les **acides gras insaturés**. Ils

s'oxydent en général plus vite lorsqu'ils sont libres et plus insaturés. Les acides gras saturés ne s'oxydent qu'à une température supérieure à 60° C, tandis que les acides polyinsaturés s'oxydent même lors de l'entreposage des aliments à l'état congelé. D'autres composés lipidiques sont aussi susceptibles de s'oxyder. Ainsi, une attention particulière peut être portée aux stérols. Une petite fraction du cholestérol peut subir des réactions d'auto-oxydation conduisant à la formation d'oxycholestérols dans différents produits (produits laitiers, produits d'œufs tels que biscuits, préparations culinaires, etc.). Les mécanismes sont proches de ceux que subissent les acides gras insaturés. Parmi les produits formés, certains oxycholestérols, à côté de leur rôle physiologique normal, pourraient avoir une influence négative sur la santé, en raison de leurs effets biologiques (cytotoxicité, action mutagène ou cancérogène). Les phytostérols peuvent également subir la même voie de dégradation.

Au niveau des tissus vivants, il existe des mécanismes naturels de contrôle de l'oxydation afin de prévenir la destruction oxydative des lipides membranaires, des protéines et des acides nucléiques. Ainsi, il existe une régulation des systèmes pro-oxydants et antioxydants qui permettent de maintenir la balance entre les facteurs impliqués dans les réactions d'oxydation. La régulation des facteurs pro- et anti-oxydants est perturbée à la mort des cellules animales ou végétales et durant les processus de transformation et de stockage des aliments, ce qui favorise le développement des réactions d'oxydation.

Les facteurs qui influencent, ou qui initient, l'oxydation des lipides sont nombreux. Il s'agit de facteurs intrinsèques tels que la composition en acides gras des lipides (nombre et position des insaturations), la présence de pro-oxydants (ions métalliques, enzymes, etc.) ou d'antioxydants naturels (tocophérols, caroténoïdes, etc.) et des facteurs externes tels que la température, la lumière, la pression partielle en oxygène, l'activité de l'eau, les conditions de stockage et de transformation.

En fonction des agents initiateurs, on classe l'oxydation des lipides en 3 types :

1. L'**auto-oxydation** catalysée par la température, les ions métalliques et les radicaux libres ;
2. La **photo-oxydation**, initiée par la lumière en présence de photosensibilisateurs ;
3. L'**oxydation enzymatique** initiée par la présence des enzymes d'oxydation.

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

- Impact nutritionnel et organoleptique ;
- Impact sanitaire : les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes ou encore des effets cancérigènes, athérogènes.
- Impact économique : perte de la valeur marchande.

2.2 Mécanismes

- Auto-oxydation

L'**oxydation des lipides** est une réaction auto-catalytique. Il s'agit d'un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant en trois étapes (figure 1 et 2). Une première réaction produit un radical libre par élimination d'un hydrogène de l'acide gras (**initiation**). Puis les réactions s'enchaînent pour produire plusieurs radicaux libres (**propagation**) qui se combinent pour former des composés non radicalaires (**terminaison**).

➤ **Initiation**: En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un proton (H°) pour former un radical libre de lipide (R°). L'arrachement du proton est facilité tant par la chaleur (agitation moléculaire) que par les rayonnements ou les catalyseurs (métaux tels que Cu, Fe, Co, Mn, Ni...).

➤ **Propagation** : Les radicaux libres formés (R°) fixent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux libres peroxydes instables (ROO°) qui peuvent réagir avec une nouvelle molécule d'acide gras (RH) pour former des hydroperoxydes (ROOH).

➤ **Terminaison**: Les radicaux formés réagissent entre eux pour conduire à un produit qui n'est pas un radical libre.

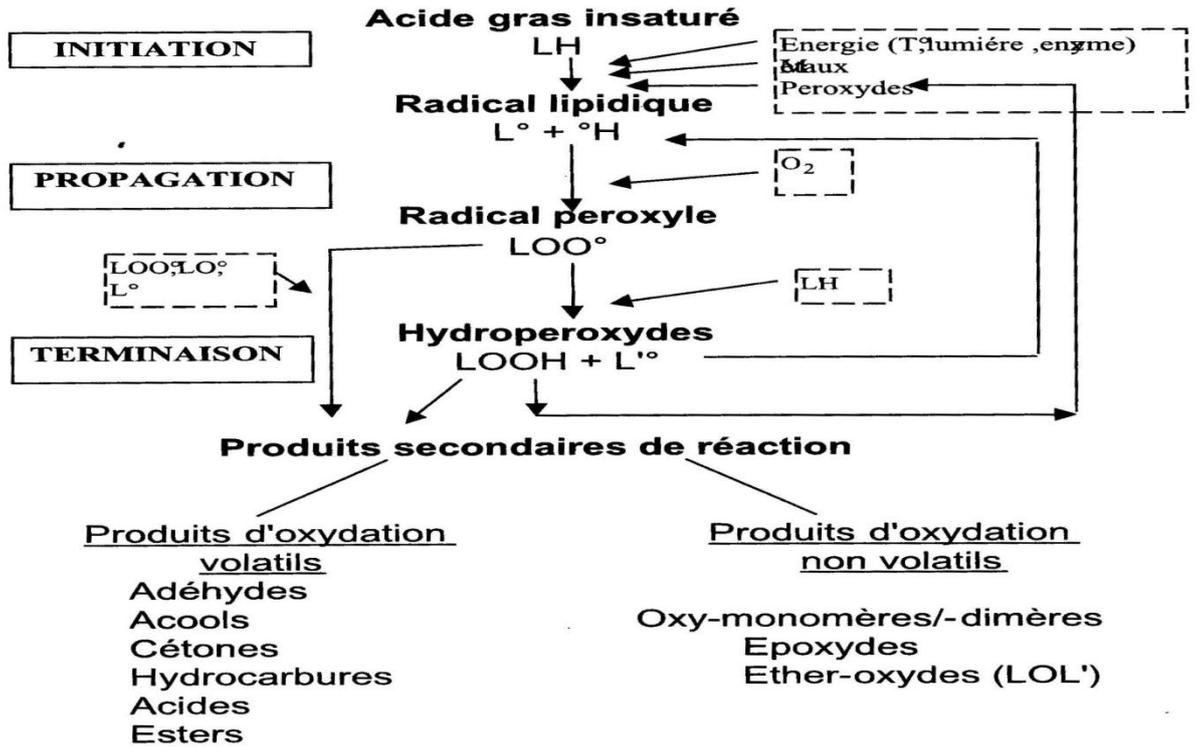
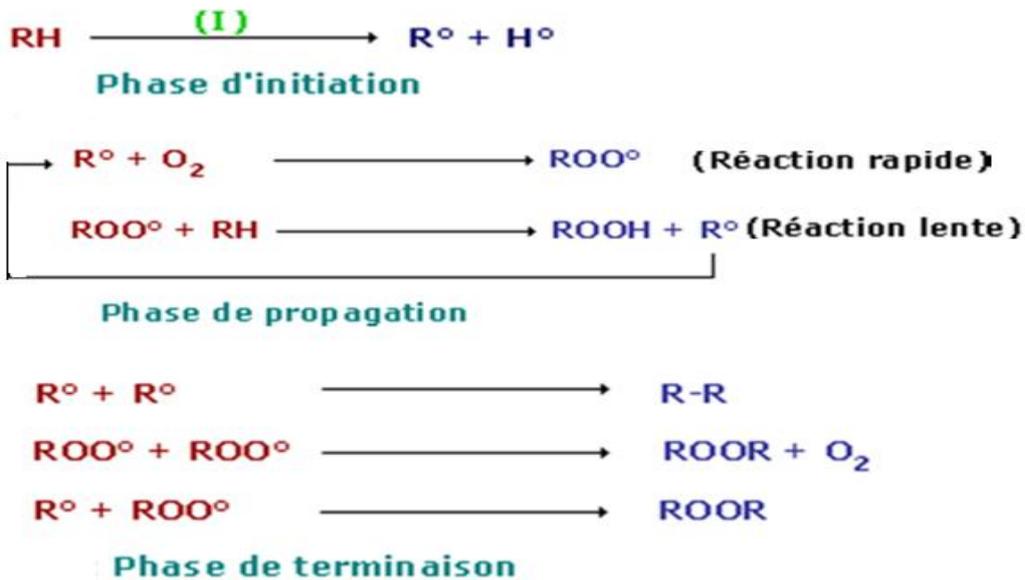


Figure 1 : Schéma général de l'auto-oxydation des lipides



Les différentes étapes de l'oxydation

Figure 2

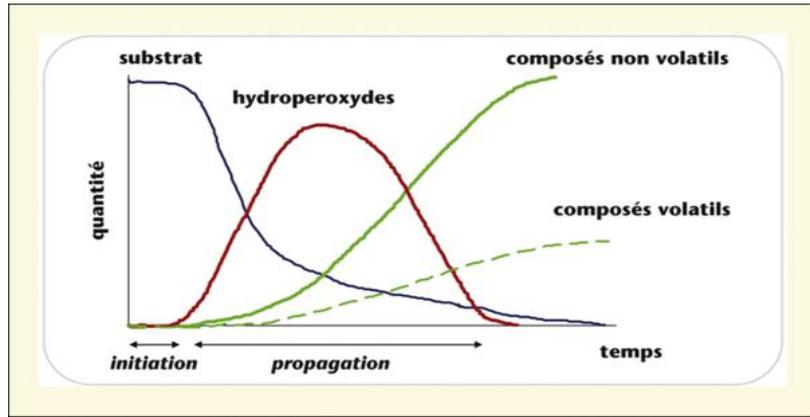


Figure 3 : Evolution du substrat et des produits formés en fonction du temps

L'évolution de l'oxydation ou son intensité en fonction du temps (figure 4) se caractérise par une phase d'induction ou de latence, au cours de laquelle presque aucune oxydation ne se produit. L'aliment est stable et aucun produit d'oxydation ne se forme pendant cette période. La durée de celle-ci est déterminée par une série de facteurs, qui accélèrent ou ralentissent la réaction. Les pro-oxydants raccourcissent cette phase de stabilité alors que les antioxydants la rallongent.

Après cette période, on constate une phase exponentielle pendant laquelle l'oxydation augmente considérablement en raison de la nature de la réaction. Des produits présentant une odeur anormale sont formés ainsi que des composés imperceptibles au niveau sensoriel.

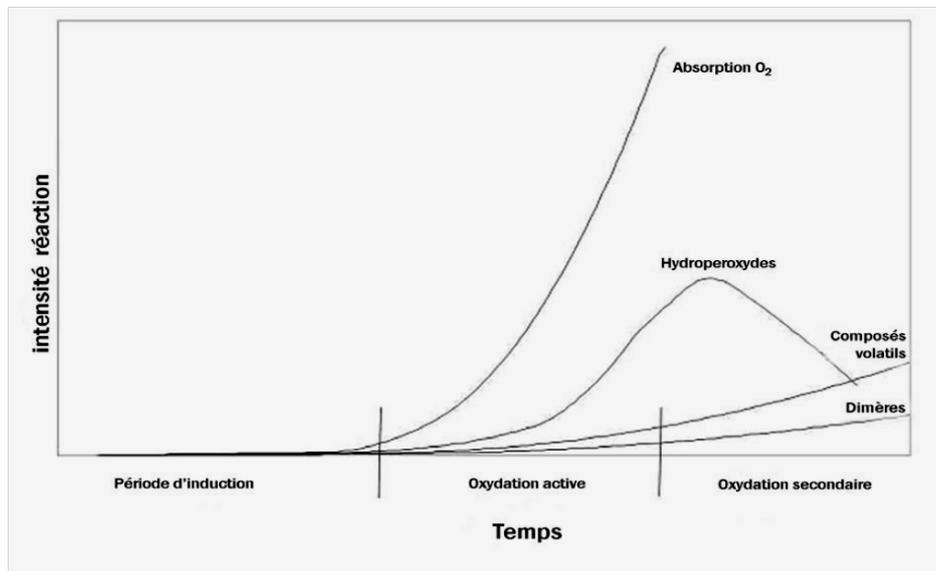


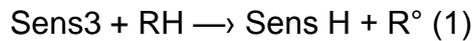
Figure 4 : Intensité de l'oxydation en fonction du temps

- **Photo-oxydation**

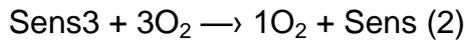
La **photo-oxydation** est une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs tels que les hémoprotéines, la chlorophylle ou la riboflavine.

Les **photosensibilisateurs** (Sens) absorbent l'énergie lumineuse et passent à l'état triplet excité (Sens³). Ils interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes :

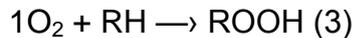
- Les **photosensibilisateurs** de type I, telle que la riboflavine, agissent comme des radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, elles arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène.



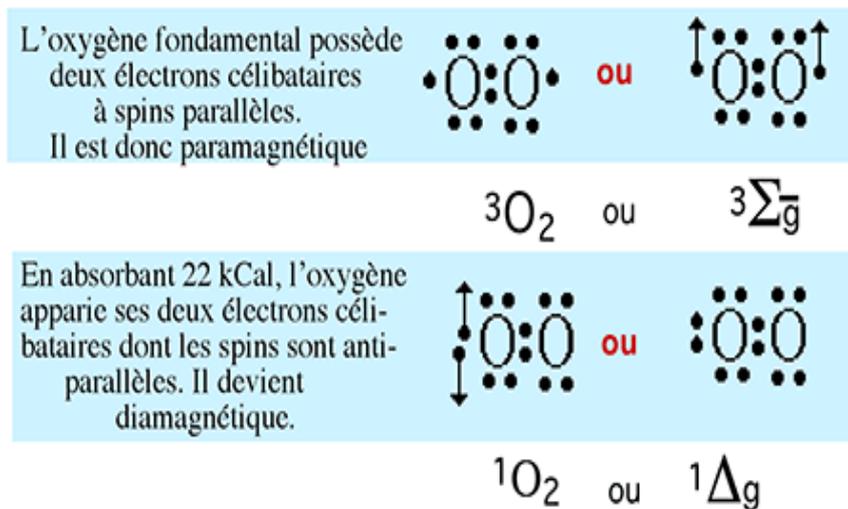
- Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité (Sens³) avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet (¹O₂) (2).



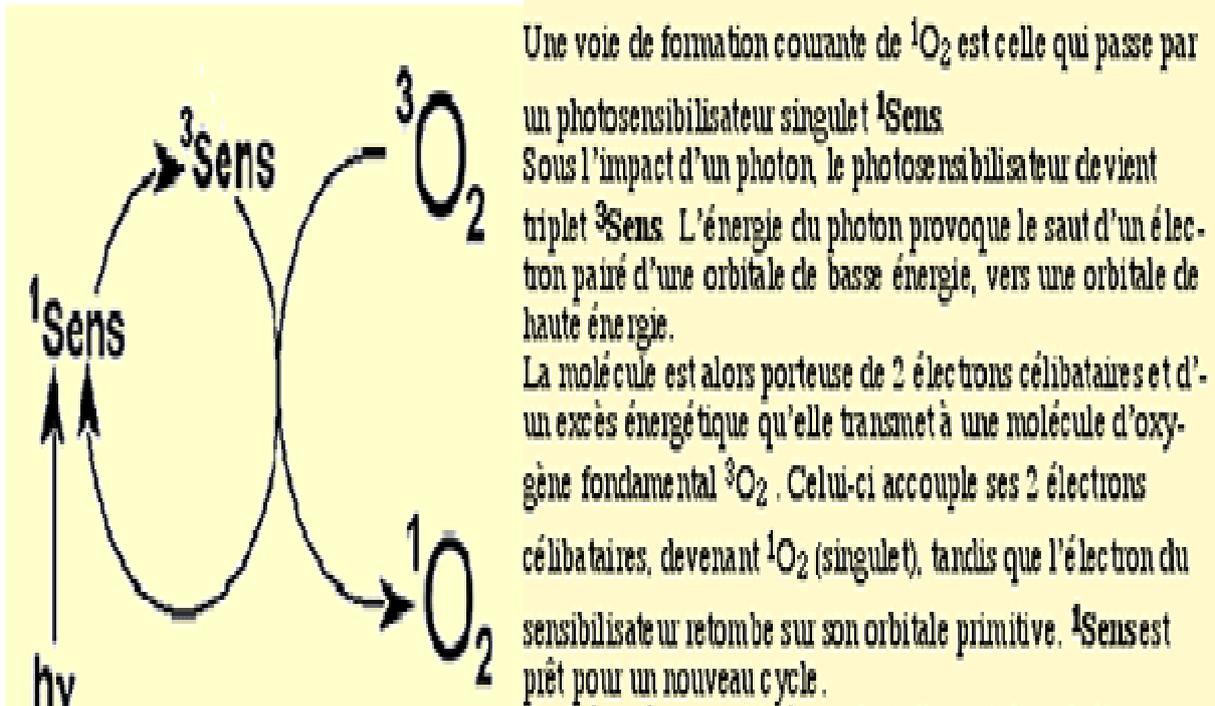
L'oxygène singulet ainsi formée est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) formant ainsi un hydroperoxyde (ROOH) (3).



Par la suite interviennent les réactions radicalaires en chaîne de l'auto-oxydation. Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par autooxydation.



Structure de l'oxygène singulet



Action des photosensibilisateurs type II

- Oxydation enzymatique

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique. L'oxydation de la matière grasse peut aussi provenir de la présence d'enzymes au sein de la matière première. L'oxydation enzymatique des lipides contenant une structure 1-cis, 4-cis pentadiénique est ainsi liée à la présence de lipoxygénase (*linoleic acid oxygen oxidoreductase* EC. 1.13.11.12) que l'on retrouve aussi bien dans les plantes (oxydation de l'acide linoléique et de l'acide linoléique) que chez les animaux (altération de l'acide arachidonique). Les réactions conduisent à l'apparition rapide de mélanges en proportions variables de 13- et de 9-hydroperoxydes selon l'origine des lipoxygénases (type d'isoenzyme concerné).

La dégradation enzymatique ultérieure des hydroperoxydes fait intervenir notamment l'hydroperoxyde lyase et génère des molécules caractéristiques d'arômes particuliers (les aldéhydes à note verte chez les végétaux ou encore le 1-octen-3-ol chez les champignons). L'oxydation enzymatique se produit même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé l'activité enzymatique est ralentie. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, cette activité reprenne et s'accroît. A -40°C , l'oxydation enzymatique des lipides est complètement arrêtée.

2.3 Facteurs influents l'oxydation des lipides

Les facteurs qui initient, l'oxydation des lipides sont nombreux. Il s'agit de **facteurs intrinsèques** tels que la composition en acides gras des lipides (nombre et position des insaturations), la présence de pro-oxydants (ions métalliques, enzymes, etc.) ou d'antioxydants naturels (tocophérols, caroténoïdes, etc.) et **des facteurs externes** tels que la température, la lumière, la pression partielle en oxygène, l'activité de l'eau, les conditions de stockage et de transformation.

Le conditionnement joue un rôle de protection fondamental contre la lumière et l'oxygène.

Le tableau ci-dessous résume les facteurs les plus importants promouvant l'oxydation

Tableau 1 : Facteurs les plus importants promouvant l'oxydation

Facteur	Contrôle
Chaleur	Éviter l'exposition aux températures élevées
Lumière	Éviter l'exposition à la lumière
Oxygène	Supprimer l'oxygène
Pro-oxydants (traces métalliques)	Supprimer ou utiliser, par exemple, des agents complexants
Enzymes	Supprimer/inactiver des enzymes
Activité de l'eau (a_w)	Assurer une a_w optimale
Photo-sensibilisateur	Supprimer les agents photo-sensibilisateurs et/ou éviter l'exposition à la lumière
Déficit en antioxydants	Addition d'antioxydants

- Dans un premier temps la composition en acides gras (par le nombre, la position et la géométrie des doubles liaisons) affectera la vitesse d'oxydation.

Plus le nombre de doubles liaisons sera élevé plus l'oxydation sera importante. Si on compare les vitesses relatives d'oxydation de l'arachidonate, du linoléate, du

linoléate et de l'oléate, elles sont respectivement de 40, 20, 10 et 1. La vitesse d'oxydation des acides gras augmente considérablement avec leur insaturation de l'ordre des rapports 1-100-1200-2500 pour les C18:0, C18:1, C18:2, C18:3.

- L'altération des acides gras (poly)insaturés est autocatalysée par la dégradation d'hydroperoxydes préalablement formés durant les réactions d'initiation. Leur décomposition est favorisée par les cations métalliques (Cu^{+2} , Fe^{+2} , etc.) présents à l'état de traces ou organométalliques (noyau hémique provenant de produits animaux, ..).

- Les isomères cis sont plus rapidement oxydés que les isomères trans. Les doubles liaisons conjuguées sont plus réactive que les non conjuguées.

- L'augmentation de la température favorise la réaction d'oxydation. A cet égard il faut bien conserver à l'esprit que plus la température est élevée plus la pression partielle en oxygène sera faible. Une élévation de température favorise l'oxydation des lipides. Au contraire, la congélation est un bon moyen pour augmenter la durée de conservation des aliments, car la vitesse d'oxydation des lipides est notablement réduite à faible température.

- Le pH influence le déroulement de l'oxydation par le biais de plusieurs mécanismes. Premièrement, pour les réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir des protons (H^+) le potentiel redox décroît linéairement avec le pH. Un pH acide favorise donc la réaction d'oxydation, en particulier quand des espèces pro-oxydantes (ions des métaux de transition) ou antioxydantes (acide ascorbique par exemple) solubles en phase aqueuse sont présentes. Le pH intervient également dans la solubilité des composés impliqués dans l'initiation de la réaction. Ainsi, plus le pH est bas, plus la solubilité et le potentiel redox de ces ions métalliques, et donc leur réactivité vis à vis des molécules oxydables sont élevée. Dans le cas des tissus musculaires, un pH bas favorise la dénaturation des hémoprotéines et la libération du fer qui est un agent pro-oxydant.

- Le phénomène d'auto-oxydation est accéléré en outre par la présence d'acides gras libres, de mono- et diglycérides et de produits d'oxydation thermique. En l'absence de lumière, l'auto-oxydation est freinée par certains composés

phénoliques. Les carotènes, tocophérols et phospholipides peuvent présenter une action tant pro-oxydante qu'antioxydante.

- L'oxydation va dépendre de la surface de contact elle sera d'autant plus élevée que la surface sera grande. Dans une émulsion, l'oxydation va dépendre de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la phase grasse.

- L'oxydation va dépendre de la teneur en eau du milieu. La réaction se déroule très rapidement pour une a_w inférieure à 0,1, elle diminue pour une A_w de 0,3 puis elle augmente à nouveau pour des a_w comprises entre 0,55 et 0,85. L'activité de l'eau d'un système influence les réactions d'oxydation des lipides. L'eau permet la mobilisation des substances pro-oxydantes ou antioxydantes. En général, une a_w comprise entre 0,2 et 0,3 correspond aux vitesses d'oxydation les plus faibles. Ces valeurs correspondent à la formation d'une couche monomoléculaire d'eau autour des constituants. Une a_w comprise entre 0,6 et 0,8 correspond aux vitesses d'oxydation les plus grandes. Une très faible activité de l'eau est également favorable à l'oxydation. Par contre, les réactions d'oxydation enzymatique des lipides sont fortement ralenties quand l'activité de l'eau est inférieure à 0,7-0,8.

- La concentration d'oxygène (pression partielle en oxygène) dans l'espace environnant le produit et dans le produit lui-même influence la vitesse d'oxydation des lipides : durée de conservation du produit et sur la nature des odeurs perçues

- La présence d'antioxydants, naturels ou ajoutés, freine les risques d'apparition de produits oxydés.

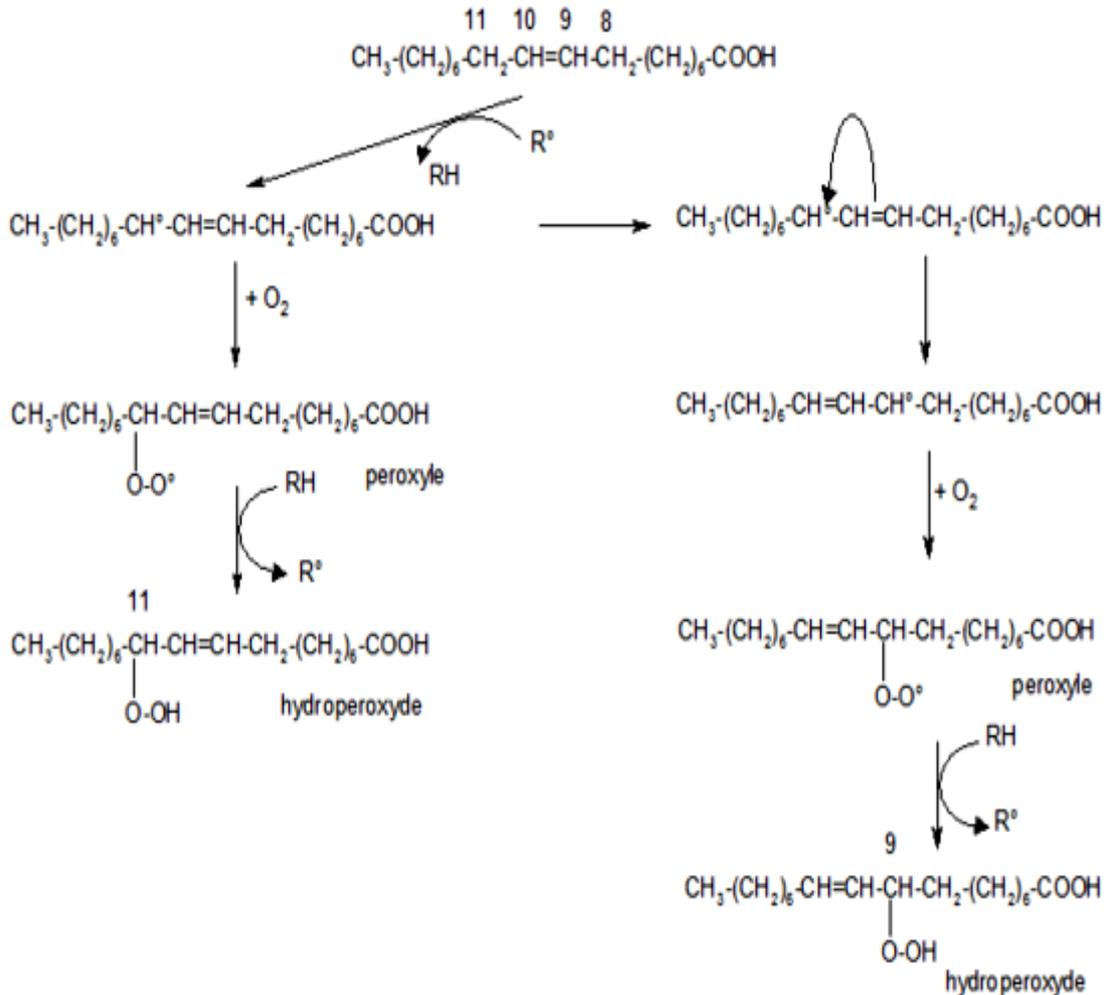
L'utilisation des antioxydants (tocophérols, polyphénols, flavonoïdes, vitamine E, vitamine C, etc.) est souvent la méthode la plus courante en industries agroalimentaires pour inhiber l'oxydation des lipides. Les antioxydants utilisées sont soit des agents de prévention qui bloquent la phase d'initiation en réagissant avec les initiateurs de la réaction (O_2 , lumière, métaux, ...), soit des agents qui bloquent la poursuite de la phase de propagation en réagissant avec les radicaux libres et les transformant en composés stables.

2.4 Mécanismes réactionnels de l'oxydation des acides gras insaturés

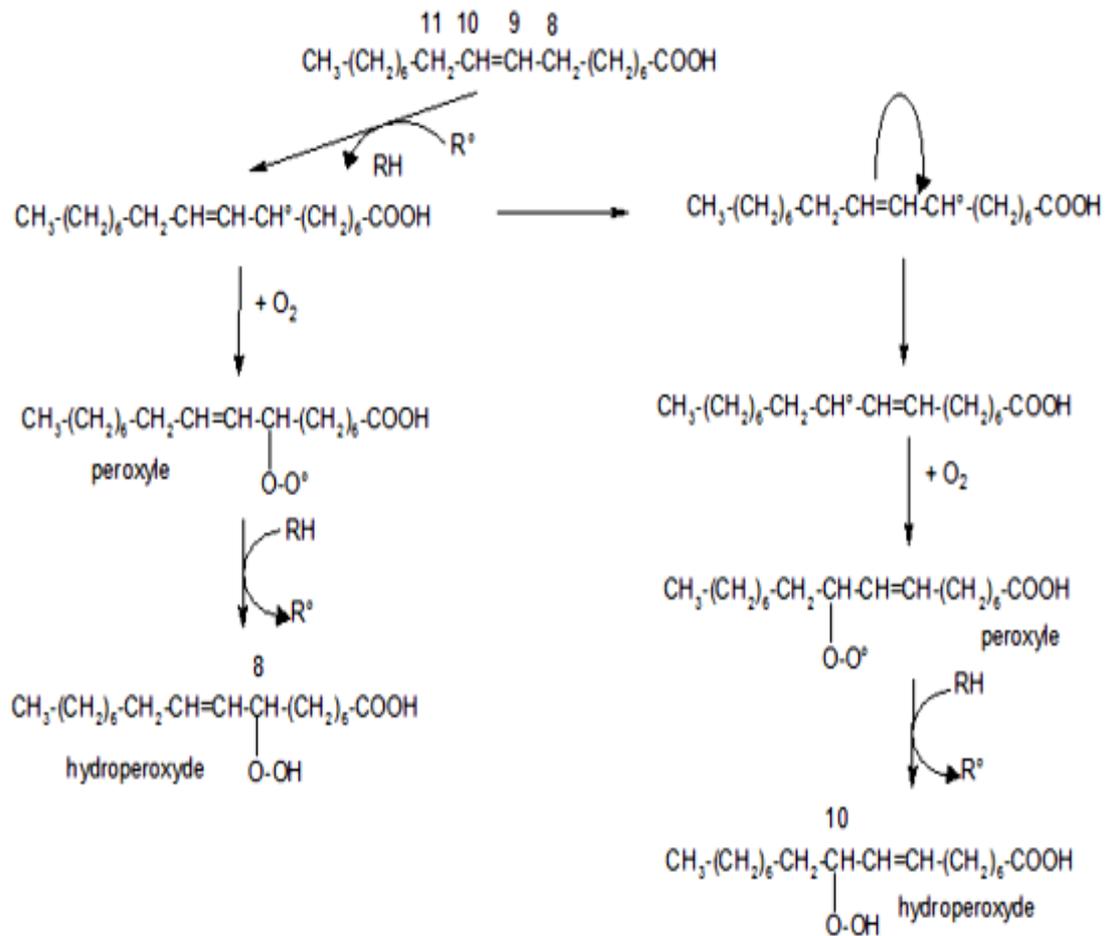
- [Sélectivité du point d'oxydation](#)
- [Décomposition des hydroperoxydes formés](#)

Sélectivité du point d'oxydation

En présence d'acides gras monoinsaturés, la réaction de propagation va s'effectuer en utilisant l'hydrogène placé en position de la double liaison.



Autoxydation d'un acide gras monoinsaturé (première possibilité)

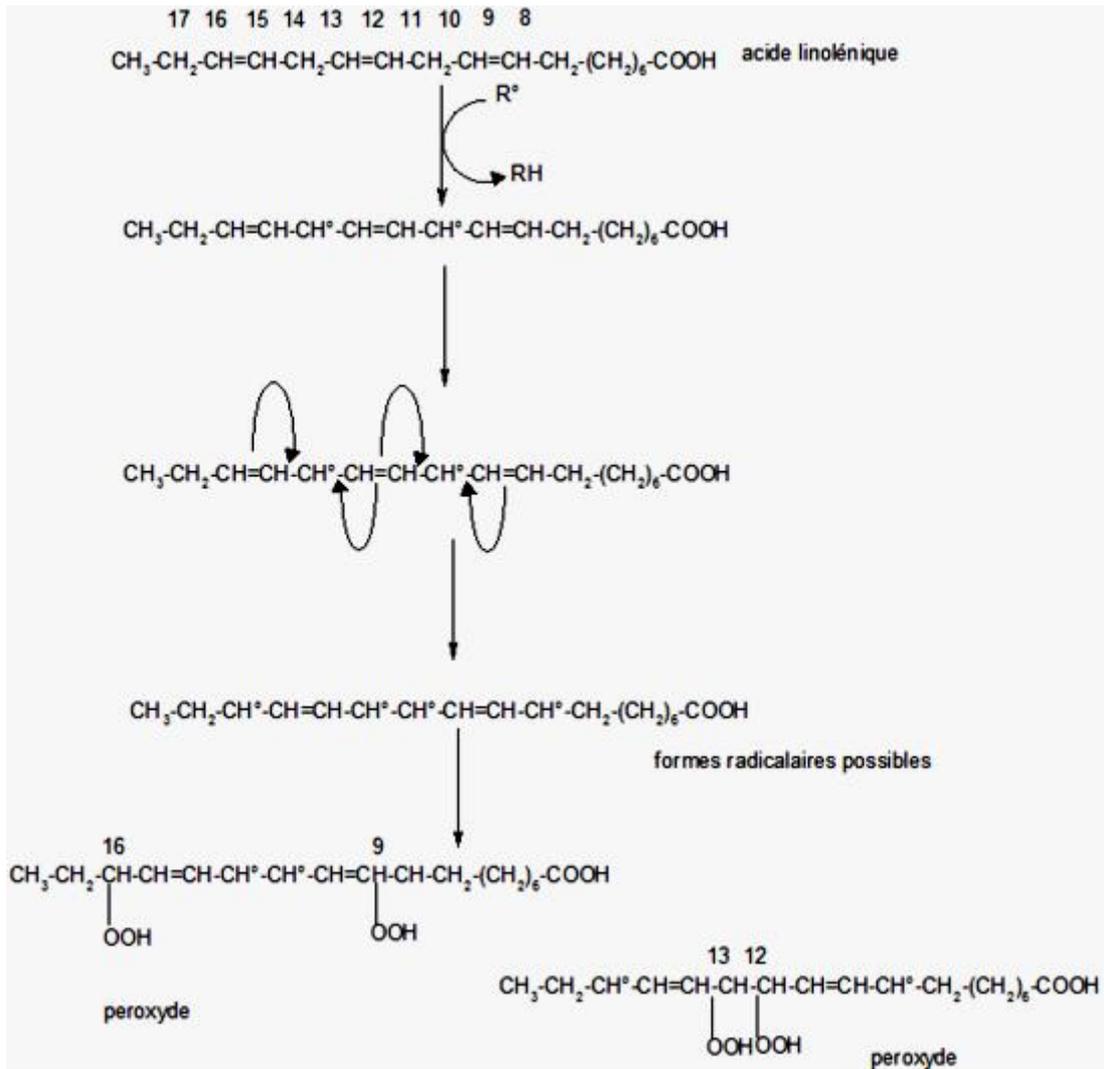


Autoxydation d'un acide gras monoinsaturé (deuxième possibilité)

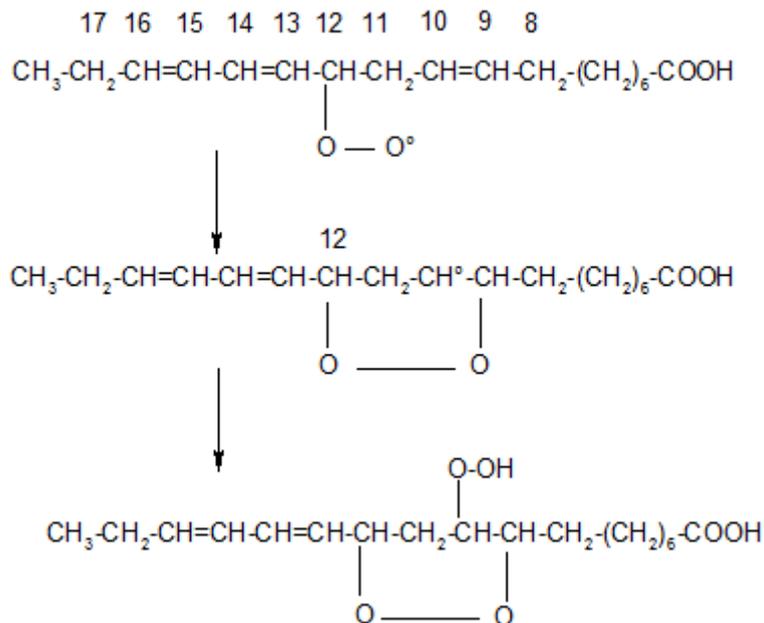
Comme on peut le remarquer il y aura un mélange de produits puisque la réaction peut se faire de part et d'autre de la double liaison. Il est à noter que les hydroperoxydes en position 8 et 11 sont majoritaires par rapport à ceux qui sont en 9 et 10.

Les hydroperoxydes en 8 et 11 sont sous forme cis et trans en quantité égale. Les hydroxydes en 9 et 10 sont majoritairement en trans.

Dans le cas d'un acide gras polyinsaturé la réaction de propagation s'effectue en utilisant l'hydrogène placé entre les doubles liaisons (méthylène actif).



Autoxydation de l'acide linoléique

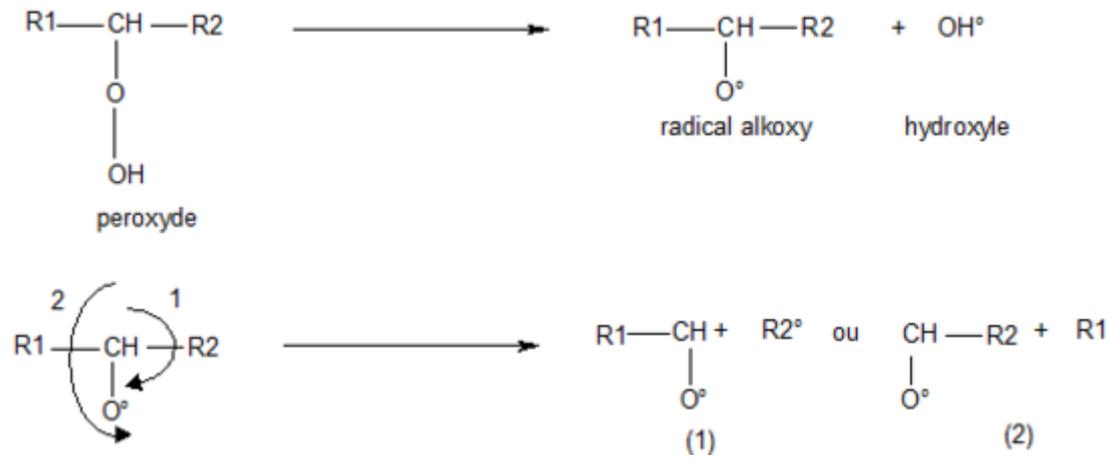


Autoxydation de l'acide linoléique : formation de structure cyclique

Décomposition des hydroperoxydes formés

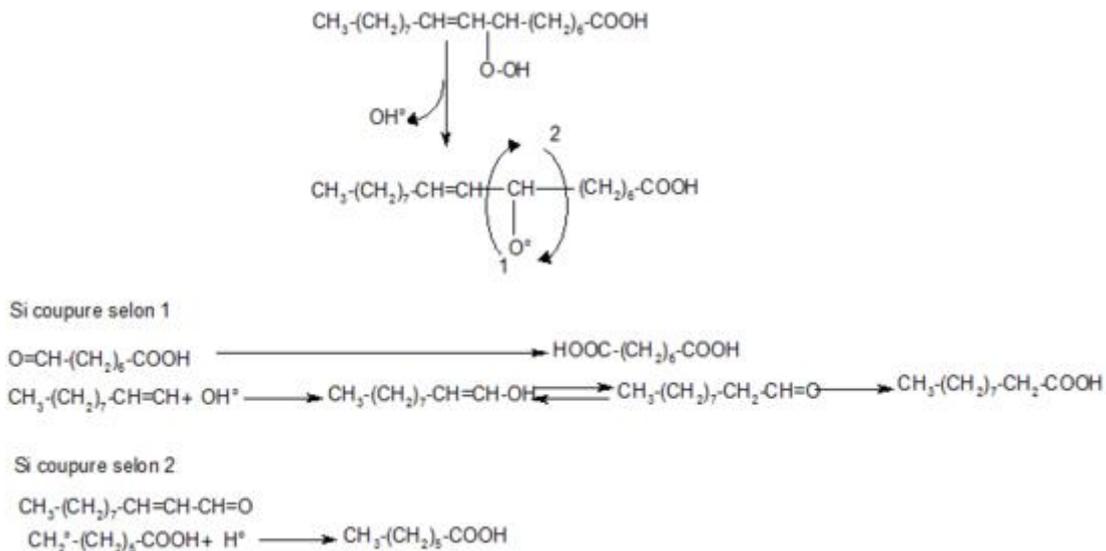
Explication

Les hydroperoxydes vont se décomposer et donner de multiples molécules. Les premières molécules sont spécifiques de l'emplacement de la double liaison. Les oxydations et les décompositions secondaires donnent des produits qui ne sont plus en relation avec la structure initiale. La première étape de la décomposition est la cassure de la liaison O-O qui transforme l'hydroperoxyde en un radical alkoxy et un hydroxyle radicalaire. La deuxième étape consistera en la cassure d'une liaison C-C au niveau de l'hydroperoxyde. Ces deux étapes sont schématisées dans la figure ci-dessous.



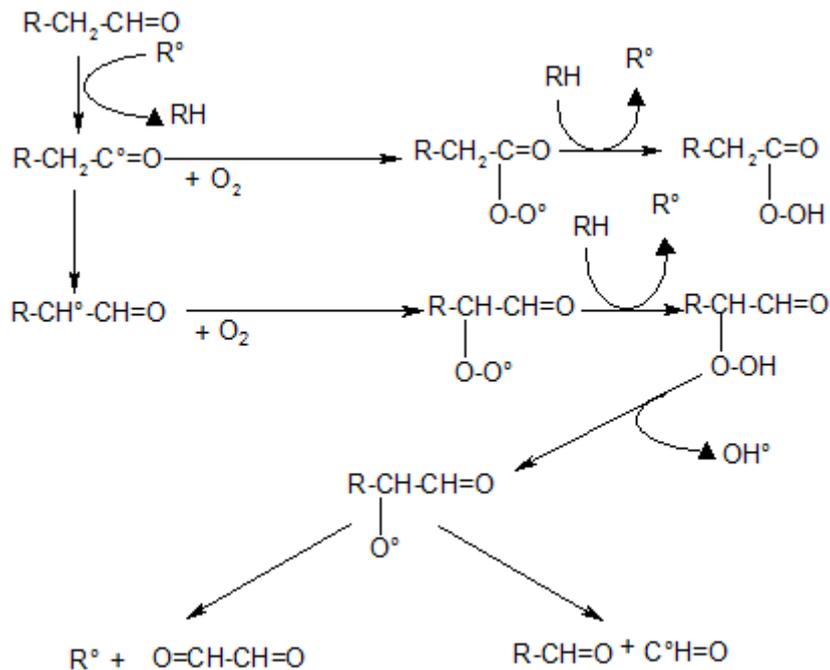
Devenir de l'hydroperoxyde

On peut mettre en évidence que la cassure du côté acide donnera un aldéhyde et un acide alors que la cassure du côté hydrocarbure donnera un hydrocarbure et un cétoacide. S'il y a formation d'un radical vinyle au cours de la coupure, il y aura formation d'un groupement aldéhydique. Les aldéhydes formés au cours de la réaction vont être par la suite oxydés pour donner des acides (figure ci-dessous).



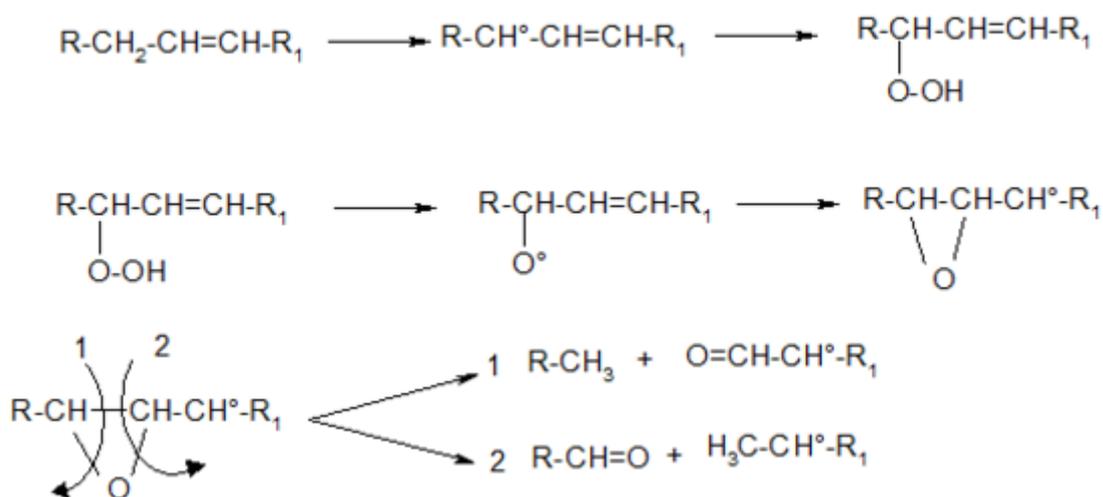
Devenir de l'hydroperoxyde d'une structure insaturé

On peut aussi trouver des produits renfermant un atome de carbone en moins qui proviennent de la cassure des aldéhydes comme le montre la figure ci-dessous.



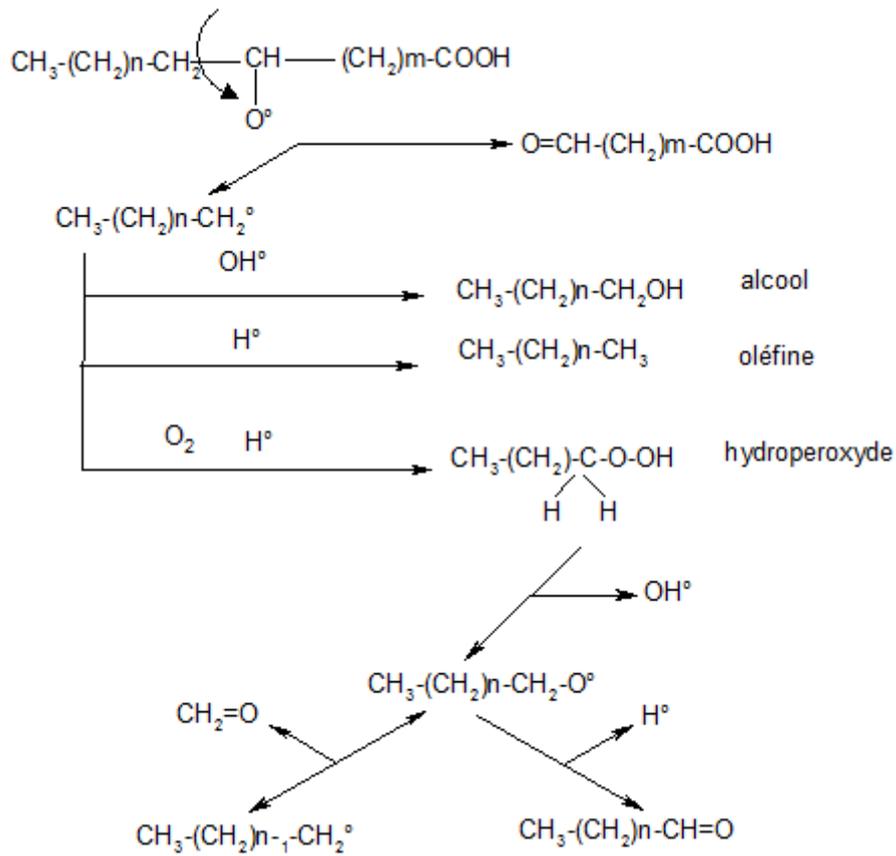
Dégradation des aldéhydes provenant de l'autoxydation

Ces mécanismes d'oxydation que nous venons de voir sont ceux qui interviennent sur de la matière grasse pure. Il n'en est pas de même dans la nature où les lipides sont associés à d'autres molécules. Dans ces conditions, l'hydroperoxyde n'est plus la molécule la plus importante et il y a formation de pont epoxy soit en position cis ou trans. La figure suivante résume la réaction.



Dégradation des formes époxy lors de l'autoxydation

Les radicaux libres peuvent attaquer une molécule native ou s'associer pour donner des molécules non réactives. La figure suivante montre les différentes étapes de cette réaction.



Réactions de terminaison de l'autoxydation