

Les antioxydants

- Introduction
- Les antioxydants de type I
- Les antioxydants de type II

1. Introduction

La connaissance des facteurs promouvant l'oxydation (Tableau 1) aide le scientifique à développer des stratégies pour empêcher et contrôler cette réaction. En plus de ces stratégies, la qualité de la matière première et sa manutention, sa formulation, les conditions de fabrication et d'entreposage sont des points critiques dans la production d'un aliment à longue conservation, l'une des options les plus importantes pour prolonger la période d'induction est l'utilisation des antioxydants.

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

Les antioxydants sont des molécules susceptibles de bloquer la réaction ou de la retarder ou de la diminuer. Il existe des molécules naturelles (vitamine C, vitamine E) et synthétiques pouvant jouer ce rôle. Ce sont généralement des molécules phénoliques mono ou polyhydratées. La substitution par des groupements donneurs d'électron augmente la capacité antioxydante surtout si ces groupements sont placés en ortho ou para des fonctions hydroxylées et plus particulièrement si les groupements sont du type butyle ou éthyle. Pour être utilisées en industries agroalimentaires il faut bien évidemment qu'elles ne soient pas toxiques et on préfère de plus en plus avoir recours à des substances naturelles. Pour des raisons d'efficacité, ces antioxydants peuvent être associés en combinaison avec d'autres agents phénoliques antioxydant ou des agents séquestrant de métaux.

2. Les différents antioxydants

Les antioxydants sont classés en fonction de leur mode d'action (Tableau 2).

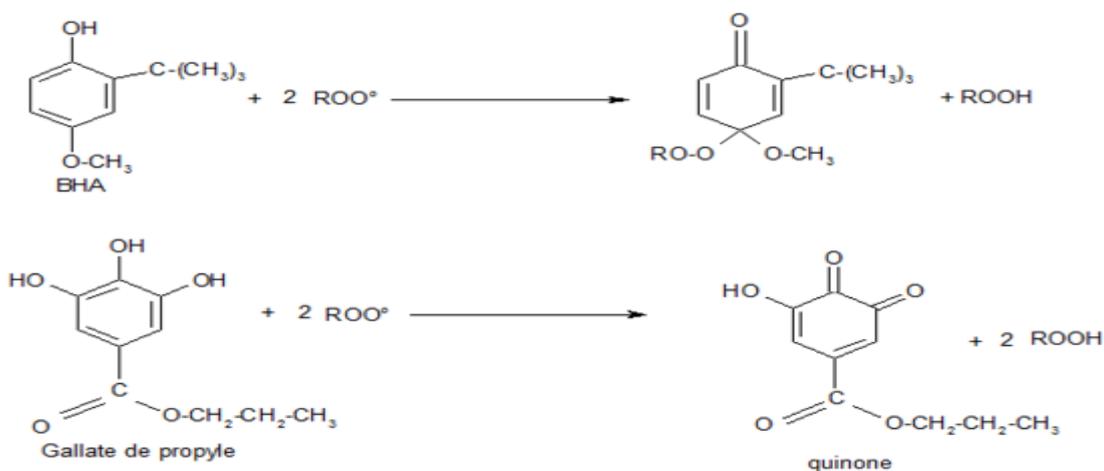
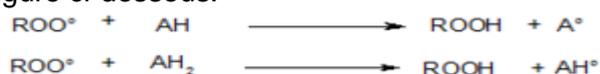
Tableau 2. Classification des antioxydants.

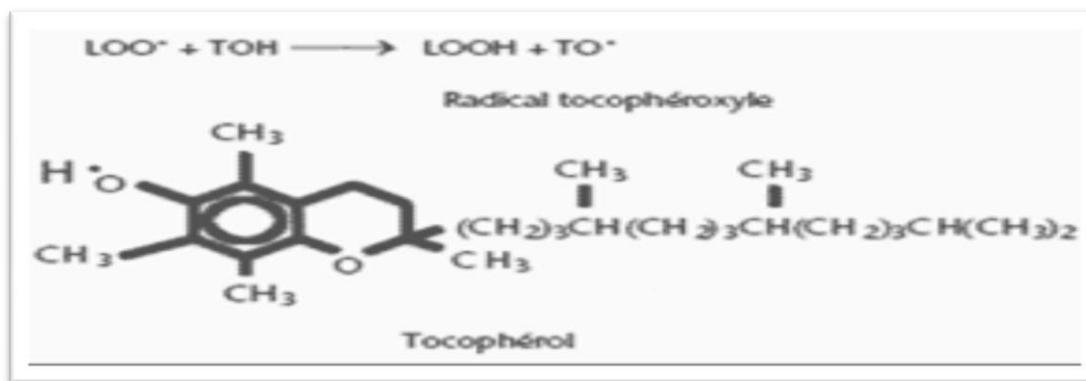
Classe	Exemples
<i>Primaire ou pièges à radicaux libres</i>	BHA BHT Gallates Tocophérols Flavonoïdes Vanilline Carnosol et l'acide carnosique (romarin)
<i>Secondaire ou préventif</i> Agents enlevant l'oxygène	Acide ascorbique Ascorbyl palmitate Sulfites Glucose oxydase et catalase
Agents complexants	Acide citrique Phosphates EDTA
Suppresseurs d'oxygène singulet	Caroténoïdes Tocophérols
Décomposeurs d'hydroperoxydes	Glutathion

2.1 Les antioxydants de type I

Les antioxydants de type I sont des molécules ayant la capacité à inactiver les radicaux libres. Ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres présents dans le milieu.

Il y a formation de nouveaux radicaux stables qui ne possèdent pas l'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides et la propagation s'arrête là. La réaction est résumée dans la figure ci-dessous.





Action des tocophérols

Explication

Parmi les composés phénoliques c'est l' α tocophérol qui est le plus utilisé. Il faut remarquer que parmi les différents isomères de tocophérols (α , β , γ , δ) l'activité antioxydante est inversement proportionnelle à l'activité vitaminique E. Le tocophérol agit en faible quantité et il est largement présent dans les huiles végétales raffinées.

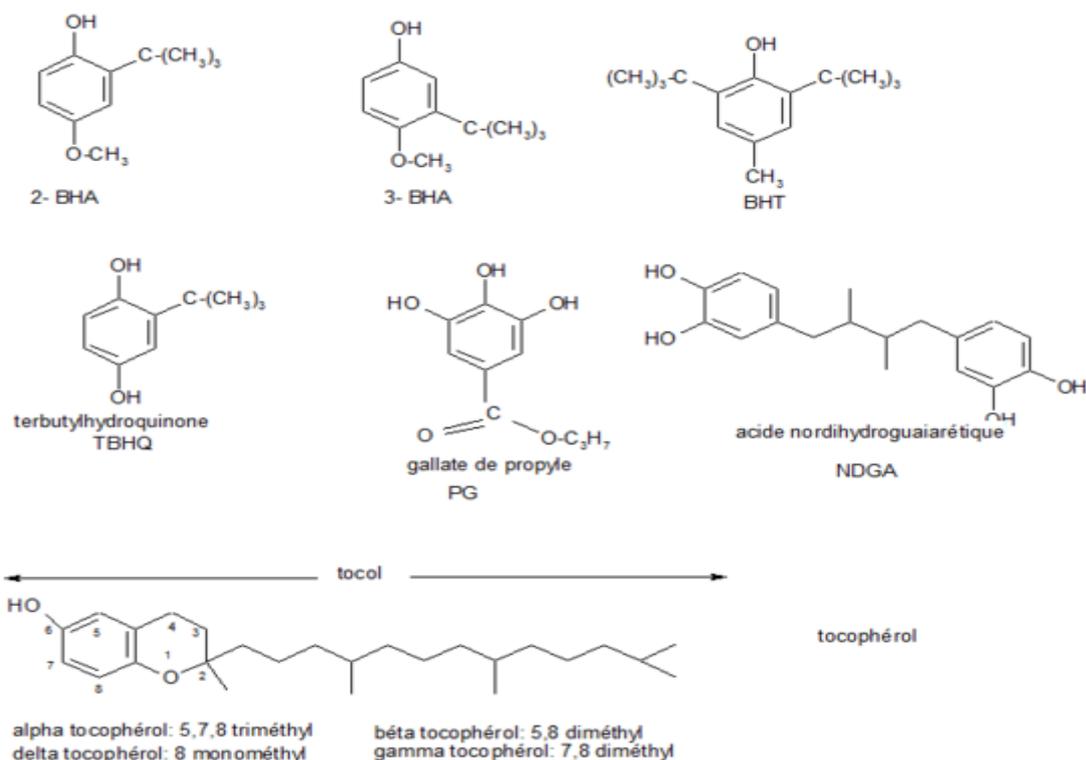
L'acide nordihydroguaiarétique (NDGA) isolé de *Larrea divaricata* possède une solubilité dans les phases grasses qui augmente avec la température. Son activité antioxydante dépend du pH, elle est très rapidement détruite en milieu alcalin. Bien qu'ayant une forte tendance au noircissement en présence de fer ou au chauffage c'est l'antioxydant de choix pour les préparations à base de viande (inhibition de l'oxydation de l'hématine).

Parmi les extraits naturels qui peuvent être utilisés en industries alimentaires on trouvera surtout des extraits de romarin (*Rosemarinus officinalis*).

Parmi les composés phénoliques de synthèse on pourra utiliser le ter butyl hydroxyanisole (BHA) ou le di ter butyl hydroxytoluène (BHT). Ces molécules sont très solubles dans les phases grasses mais possèdent une faible activité antioxydante quand elles sont utilisées dans les huiles végétales. Leur activité est importante en association avec d'autres antioxydants. Le BHA donne une odeur de type phénol surtout si la phase grasse est soumise à un chauffage.

Les gallates inhibent l'action de la lipoxygénase, leur solubilité en milieu hydrophobe est pratiquement nulle si la fonction acide carboxylique n'est pas totalement estérifiée. En présence de fer les gallates donnent une coloration bleu-noir qui disparaît en milieu alcalin. Le dernier antioxydant que nous décrivons est le ter butylhydroquinone (TBHQ) qui est une molécule modérément soluble dans les phases grasses, elle est très utilisée au cours des procédés de raffinage des huiles car la molécule est très stable, n'entraîne pas de phénomène de coloration ni de mauvaises odeurs. C'est l'antioxydant de choix lors de la fabrication des chips.

La figure ci-dessous rapporte quelques structures d'antioxydant de type I.



2.2 Les antioxydants de type II

Ils vont diminuer la vitesse d'oxydation, ils ne transforment pas les radicaux libres en structures plus stables.

On trouvera différentes classes de molécules comme les agents chélateurs de métaux pro-oxydants. Il s'agit de l'acide citrique, l'acide phosphorique et les polyphosphates. On peut aussi utiliser d'autres polyacides organiques (tartrate, malate, oxalate, succinate) qui en plus de leur activité antioxydante possèdent une action acidulante. Une autre catégorie de molécules peut intervenir il s'agit de structures qui piègeront l'oxygène moléculaire. Les agents comme la vitamine C à une concentration supérieure à 0,5%, le palmitate d'ascorbyle, les dérivés de l'acide érythorbique (D-ascorbate) et les sulfites pourront remplir ce rôle. Il est à noter que la vitamine C à faible concentration (0,02-0,03%) est un agent pro-oxydant. Enfin il est possible d'utiliser des molécules qui vont diminuer (quencher) le niveau énergétique de l'oxygène singulet : c'est le cas des caroténoïdes.

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

Il n'est pas aisé d'effectuer ce choix car cette molécule va être au contact d'autres molécules. Dans un milieu où la teneur en eau est faible l'oxydation se fait au contact de l'oxygène moléculaire et, la surface de contact sera très importante dans le processus. On aura intérêt à utiliser des antioxydants hydrophiles comme les gallates ou le THBQ car ils vont pouvoir se placer au niveau de l'interface huile et air : c'est le cas de l'huile brute. Au contraire si on est dans un milieu avec des lipides membranaires, des micelles de lipides neutres on aura intérêt à utiliser des antioxydants très hydrophobes qui vont venir se placer au niveau de l'interface lipide eau c'est le cas des sauces salade.

Agents synergistes : ce sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants : ex les acides tartriques, lactiques, ortho phosphoriques...

L'efficacité peut être augmentée en mélangeant les antioxydants de type I et II (inhibition sur les plans des phases de propagation et initiation).

Conclusion : Les antioxydants sont largement utilisés dans le domaine agroalimentaire afin de prolonger la durée de vie des aliments. Toutefois leur utilisation est règlementée. La liste d'additifs susceptibles d'être utilisés est précise. La recherche de nouveaux antioxydants , notamment naturels est un sujet d'actualité.