

Chapitre VII. Altération des lipides

1. Altérations des lipides

Lorsqu'ils sont extraits de leur contexte de protection naturelle, tous les lipides subissent au cours de leur conservation ou de leur utilisation, différents types d'altérations: oxydation, hydrolyse, isomérisation, polymérisation et oxydation.

1.1. Altérations biologiques

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes, dans la mesure où leur activité d'eau est pratiquement nulle. Des micro-organismes sont généralement introduits par l'atmosphère ambiante, par l'appareillage de traitement non stérilisé, par les emballages, par le contact humain et par les insectes. L'action de ces micro-organismes a pratiquement pour résultat la formation d'enzymes génératrices d'acides gras, de produits d'oxydation, d'aldéhydes et de cétones; ce qui se traduit par des modifications d'apparence, de texture, de saveur et aussi par l'apparition de produits toxiques. Le cas le plus généralement étudié est celui d'une altération par *Aspergillus flavus*

1.2. Altérations chimiques

1.2.1. Hydrolyse (acidification)

Les lipides sont susceptibles de s'hydrolyser en glycérols et en acides gras libres en présence de lipases (soit endogènes ou exogènes). Cette hydrolyse entraîne une diminution du pH du corps gras induisant ainsi une acidification et le rancissement. Donc, l'hydrolyse s'accompagne généralement d'une oxydation car les acides gras s'oxydent facilement lorsqu'ils sont à l'état libre

Il existe deux types d'hydrolyse:

- **Hydrolyse enzymatique:** cette réaction se déroule seulement dans les huiles brutes; au cours du stockage et du transport de la matière première. Les enzymes responsables de cette hydrolyse sont les lipases

- **Hydrolyse spontanée:** elle a lieu au cours du stockage et du traitement thermique des huiles, elle est favorisée par la présence des acides gras libres et le taux d'humidité. Cette hydrolyse s'accompagne par une oxydation, car les acides gras libres s'oxydent 10 fois plus vite que les triglycérides

Chapitre VII. Altération des lipides

1.2.2. Isomérisation

Des produits de dégradation peuvent apparaître lorsque le corps gras est soumis à des conditions extrêmes, en particulier des températures élevées. Au-dessus de 200°C, les doubles liaisons des AGPI peuvent s'isomériser en formant le plus souvent des systèmes conjugués. Les doubles liaisons qui ont migré prennent alors la configuration géométrique « *Trans* » (plus stable que la forme « *Cis* »). De telles réactions sont très communes lors des étapes de désodorisation des huiles au cours du raffinage. Les AGMI sont relativement stables, en revanche les systèmes diéniques (C18:2) et triéniques (C18:3) le sont moins.

1.2.3. Polymérisation et cyclisation

Les acides gras à plusieurs doubles liaisons portés à température élevée, supérieure à 200°C-250°C, peuvent se cycliser et se polymériser. Des dimères ou même des oligomères peuvent apparaître à de plus faibles températures durant le processus d'oxydation. La toxicité des dimères cycliques a été démontrée chez les rats, donc ils sont dangereux pour la santé humaine. C'est une raison pour prendre certaines précautions lors de l'emploi en friture d'huiles riches en acides gras insaturés. La polymérisation est un critère pertinent pour suivre la détérioration des huiles de friture; elle peut être inhibée par les antioxydants, notamment les tocophérols (vitamine E) qui sont des antioxydants naturels.

1.3. Oxydation

1.3.1. Mécanisme de l'oxydation des lipides

D'après Eymard], l'oxydation des lipides peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs:

- ***L'auto-oxydation*** catalysée par la température, les ions métalliques, les radicaux libres;
- ***La photo-oxydation***, initiée par la lumière en présence de photosensibilisateurs;
- ***L'oxydation enzymatique*** initiée par la lipoxygénase.

Auto-oxydation

Chapitre VII. Altération des lipides

L'oxydation des lipides est une réaction auto-catalytique. Il s'agit d'un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant en trois étapes (Figure 63). 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*)

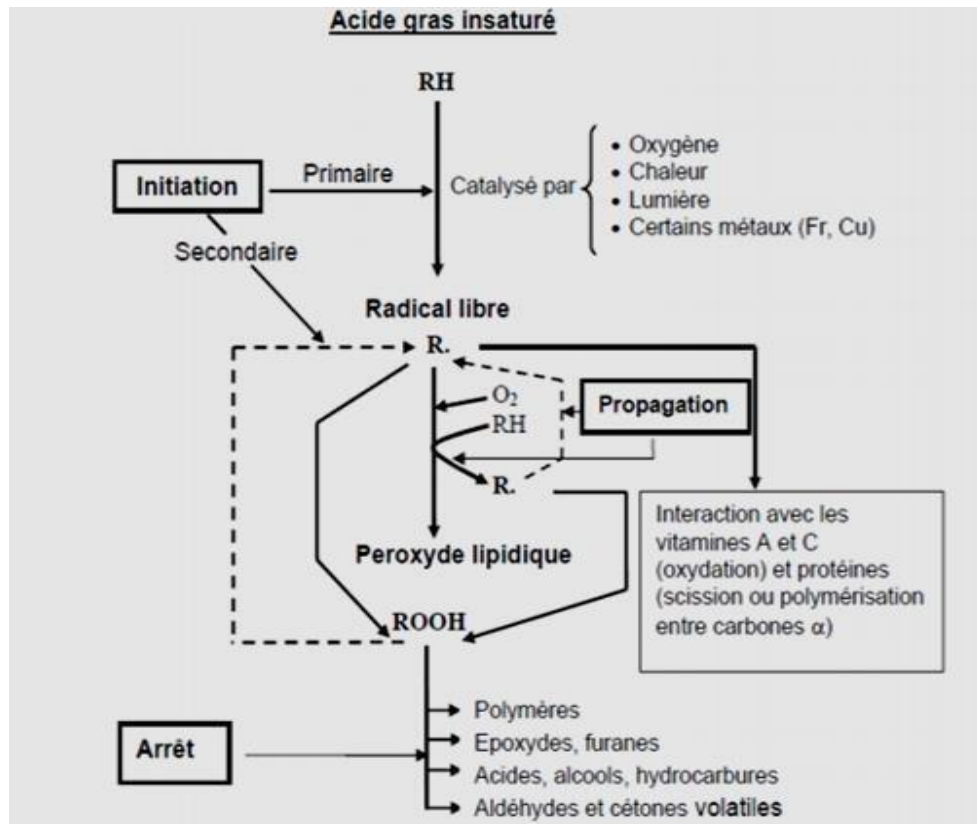
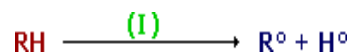


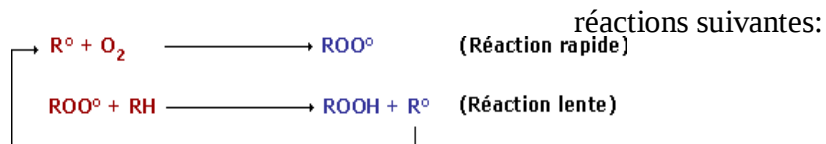
Figure 1: Schéma général des réactions d'oxydation des lipides

a) 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...) selon la réaction suivante:

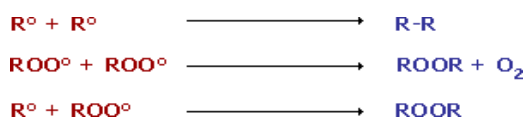


Chapitre VII. Altération des lipides

b) 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 ($ROOH$) selon les



c) Terminaison: les radicaux formés réagissent entre eux pour conduire à un produit qui n'est pas un radical libre selon les réactions ci-dessous:

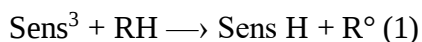


Les hydroperoxydes, les premiers produits de l'oxydation des lipides sont instables. Ils vont donc rentrer dans une série de réactions complexes qui vont aboutir à la formation de plusieurs composés tels que les aldéhydes et les hydrocarbures ayant des poids moléculaires variables. A ce stade, le goût de la matière grasse est altéré on parle donc du *rancissement* [68, 70].

Photo-oxydation

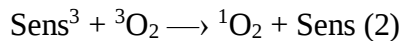
La photo-oxydation est une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine. Les photosensibilisateurs (Sens) absorbent l'énergie lumineuse et passent à l'état triplet excité ($Sens^3$). Les photosensibilisateurs interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes:

Les photosensibilisateurs de type I, telle que la riboflavine, agissent comme les 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 (1).

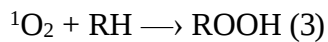


Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité ($Sens^3$) avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet (1O_2).

Chapitre VII. Altération des lipides



L'oxygène singulet ainsi formé 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 auto-oxydation

1.4. Oxydation enzymatique

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique. Les deux enzymes principalement impliquées sont la *lipoxygénase* et la *cyclooxygénase*.

- **La lipoxygénase** catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique et aboutit à la formation d'hydroperoxydes. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés. Son activité est donc souvent couplée avec celle des lipases et phospholipases (Figure 64).

- **La cyclooxygénase** est une lipoxygénase qui incorpore deux molécules d'oxygène au niveau d'un acide gras pour former des hydroperoxydes spécifiques [68, 70].

L'oxydation enzymatique se produit même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé, l'activité enzymatique est très faible. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, il semblerait que cette activité reprenne et s'accroisse.

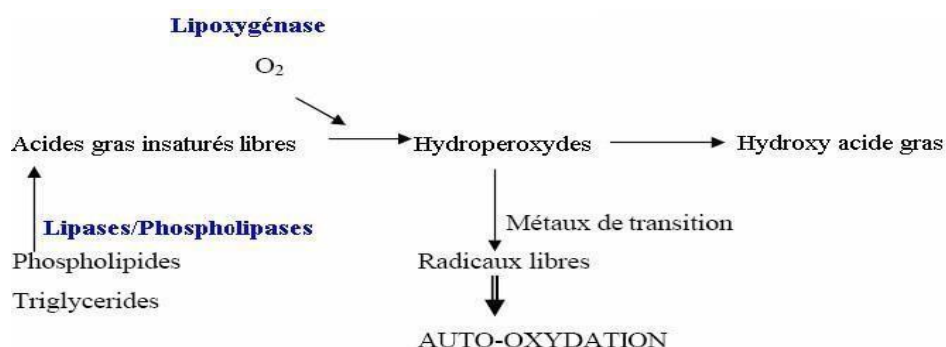


Figure 2: Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique

Chapitre VII. Altération des lipides

1.5. Facteurs influençant la détérioration oxydative

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

● **Teneur en oxygène:** la teneur en oxygène est le facteur prépondérant car la molécule initie les réactions d'oxydations. Pour assurer une bonne conservation des aliments riches en lipides, il faut les placer sous emballage non poreux ou en atmosphère pauvre en oxygène. En outre, la prévention de la pénétration de l'oxygène est très importante dans les produits extrudés où les lipides peuvent être protégés par encapsulation dans une « cage » de polysaccharides ou de protéines. L'amidon peut aussi protéger les lipides polyinsaturés et les caroténoïdes en rendant difficile la pénétration de l'oxygène. L'acide linoléique a été stabilisé par encapsulation dans des cyclodextrines .

● **Température:** une élévation de la température favorise l'oxydation des lipides. Cette dernière est d'autant plus rapide que la température est importante: l'abstraction des hydrogènes allyliques et la décomposition des hydroperoxydes en produits secondaires sont favorisés. L'effet de la température sur l'oxydation des lipides est complexe et dépend toutefois de la concentration en oxygène dans le milieu .

● **Lumière (les ultraviolets):** joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes. Elle intervient dans la photo-oxydation qui constitue une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine l'utilisation des emballages opaques aux UV constituent un moyen de lutte efficace.

● **Antioxydants:** les aliments contiennent soit naturellement, soit sous forme d'additif, des molécules plus oxydables que les lipides. Les tocophérols, l'acide ascorbique, les acides aminés soufrés et les protéines complexent les métaux pro-oxydants [1]. Ainsi, ces molécules permettent de stopper la phase de propagation de l'auto-oxydation et augmentent les cinétiques de réaction de terminaison pour protéger les acides gras de l'oxydation [74].

Chapitre VII. Altération des lipides

● **Présence d'agent pro-oxydant:** la présence des métaux activateurs des oxydations tels que le fer, cuivre et manganèse, peut accélérer la décomposition des lipides

● **Teneur en acides gras libres:** les AG libres, du fait de leur dispersion plus grande, sont plus sensibles à l'oxydation que les estérifiés. Les lipases accélèrent l'oxydation des acides gras des triglycérides [1].

● **Activité de l'eau:** l'eau influence l'activité des antioxydants du fait que les antioxydants polaires très actifs dans les huiles seules sont extraits par la phase aqueuse ou concentrés aux interfaces dans le cas des moins polaires, alors que les antioxydants non polaires restent dans la phase grasse. Ces derniers gardent ainsi leur activité dans le produit final contenant de l'eau .

1.6. Contrôle ou inhibition de l'oxydation des lipides

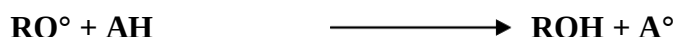
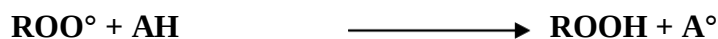
L'inhibition de l'oxydation des lipides est basée sur:

1.6.1. La maîtrise de ces paramètres: température, pH, activité de l'eau (A_w), concentration en oxygène. L'action sur plusieurs paramètres en même temps permet d'augmenter ou de réduire davantage la vitesse de l'oxydation .

1.6.1.1. L'utilisation des antioxydants (tocophérols, polyphénols, flavonoïdes, vitamineE, vitamine C... etc) est souvent la méthode la plus courante en industries agroalimentaires pour inhiber l'oxydation des lipides. Les antioxydants sont des substances présentes à faibles concentrations par comparaison au substrat oxydable, sont capables de supprimer, retarder ou empêcher les processus d'oxydation et ses conséquences . Les antioxydants sont classés en fonction de leurs mécanismes d'action:

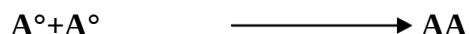
a) Antioxydants de type I (antioxydants primaires ou antiradicalaires): sont des *agents de terminaison* qui bloquent la poursuite de la *phase de propagation* en réagissant avec les *radicaux libres* et les transformant en composés stables. Leur mécanisme consiste à interrompre la chaîne radicalaire en cédant un radical hydrogène à un radical libre lipidique

Chapitre VII. Altération des lipides



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

Les radicaux A° vont subir des réactions d'arrêt et donner des composés non radicalaires selon la réaction suivante :



Les antioxydants primaires sont ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans le domaine alimentaire. Bien souvent, il s'agit d'antioxydants synthétiques, tels que le BHT et BHA et l' α -tocophérol . Donc cette catégorie d'antioxydants diminue le nombre de radicaux libres mais ils sont faiblement efficaces lorsque l'aliment contient des catalyseurs métalliques en quantité notable.

b) Antioxydants de type II (antioxydants secondaires ou préventifs): sont des *agents de prévention* qui bloquent la *phase d'initiation* en réagissant avec les *initiateurs* de la réaction (O₂, lumière, métaux, ...) . La classification de ces antioxydants se présente comme suit:

- **Les antioxydants secondaires synergistes:** sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants ce qui se traduit souvent par un accroissement de la période de protection. Parmi eux se trouvent: les acides lactiques, tartriques et orthophosphoriques et leurs sels de sodium, potassium ou calcium. L'efficacité des antioxydants peut être augmentée par l'utilisation d'un mélange d'antioxydant de type I et II. L'association de ces deux types d'antioxydants permet d'inhiber les phases d'initiation et de propagation de l'oxydation des lipides .

- **Les antioxydants secondaires chélateurs de métaux:** ils piègent les métaux pro-oxydants (fer et cuivre); c'est le cas de l'acide citrique et des lécithines qui présentent une efficacité pour des doses d'incorporation faibles, à partir de 50 ppm .

Chapitre VII. Altération des lipides

● **Les antioxydants secondaires ayant un rôle spécifique et agissant sur l'oxygène:** le carotène est capable de piéger l'oxygène sous sa forme singulet et peut donc intervenir dans le cas d'une oxydation photo-sensibilisée.

1.7. Impact de l'oxydation des lipides

● **Impact nutritionnel et organoleptique:** dégradation des acides gras insaturés, changement de flaveur due au développement du goût de rance et changement de couleur .

● **Impact sanitaire:** les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas de l'acroléine et du malondialdéhyde qui semblent être cancérigènes), ou encore des effets cancérigènes, mutagènes et athérogènes (cas des monomères cycliques et oxystérols).

● **Impact économique:** perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit

2. Besoins nutritionnels et sources d'apport des lipides

Comme pour tout nutriment, des apports excessifs en lipides peuvent être néfastes pour la santé. Les lipides ne devraient représenter que 35 à 40% de la ration énergétique totale (RET) quotidienne. Ce sont les recommandations de l'AFSSA (Agence française de sécurité sanitaire des aliments), devenue dorénavant l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail). Il est primordial que l'alimentation fournisse aussi les deux AGE: *l'acide alpha-linolénique* (oméga 3) et *l'acide linoléique* (oméga 6) en bonnes quantités et proportions: soit 4% d'oméga 6 et 1% d'oméga 3. La proportion d'AGMI doit être de 15 à 20 % de la RET.

Les recommandations d'apport du cholestérol sont difficiles à établir pour plusieurs raisons: la synthèse endogène (par notre organisme) de cholestérol participe, pour une grande part, à la concentration de cholestérol dans le sang (cholestérolémie), une réduction majeure du cholestérol exogène (apporté par l'alimentation) ne faisant diminuer la cholestérolémie que de 10 à 15%.

↗ **Les acides gras saturés (AGS)** sont contenus dans la viande, la charcuterie, les corps gras solides (saindoux) et les huiles végétales de palme, de coco ou de coprah.

↗ **Les acides gras mono-insaturés (AGMI)** sont contenus dans les huiles d'olive (surtout) ou de colza et d'arachide, les avocats, les olives, les noisettes, les amandes, les noix de cajou et pécan.

Chapitre 6. Altération des lipides

↗ **Le cholestérol** est d'origine animal uniquement: viande, abats, charcuterie, œufs, poisson et lait.

↗ **Les oméga 3** se trouvent dans les huiles de lin et de chanvre ainsi que dans les poissons gras.

↗ **Les oméga 6** se trouvent dans les huiles de bourrage et d'onagre, dans la spiruline ou dans l'huile de cassis.