

Comment protéger les acides gras polyinsaturés à longues chaînes oméga 3 (AGPI -- LC ω 3) vis-à-vis de l'oxydation ?

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 11, Numéro 2, 133-41, MARS/AVRIL 2004, Formulations et applications

Auteur(s) : Claude GENOT¹, Sylvie EYMARD², Michèle VIAU¹

¹ INRA, LEIMA, Centre de Recherche de Nantes, BP 71627, 44072 Nantes cedex 3.

<genot@nantes.inra.fr, viau@nantes.inra.fr>

² Ifremer, VP/GA, Centre de Recherche de Nantes, BP 21105, 44311 Nantes cedex 3.

Summary : Increase the consumption of long-chain omega 3 polyunsaturated fatty acids (LC ω 3 PUFA) is highly recommended for their health benefits. However, these fatty acids are very prone to oxidation, which can impair sensory, nutritional and functional properties of foods. In this paper the various ways that increase LC ω 3 PUFA stability during processing and storage of food products are reviewed. To efficiently protect LC ω 3 PUFA during processing and storage of foods, a combined strategy, taking into account both the matrix and the process should be undertaken. First the quality of the raw materials should be rigorously controlled by, for example, increasing contents of in situ antioxidants and decreasing length of storage. Then, during processing and storage of LC ω 3 PUFA concentrates and LC ω 3 PUFA enriched foods all pro-oxidant factors, such as oxygen and temperature, has to be carefully managed. An other way is to encapsulate the oils and add antioxidant substances, but the influence of the structure of the matrix and its organisation on antioxidants partition and their activity and on the oxidability of the fatty material as function of its chemical structure should be also taken into account.

Keywords : oxidation, lipids, omega 3 polyunsaturated fatty acids, antioxidants process, formulation, structure

ARTICLE

Il y a un large consensus sur le fait qu'augmenter l'apport alimentaire en acides gras polyinsaturés oméga 3 (AGPI ω 3), et en particulier en acides gras à longue chaîne (AGPI- LC) eicosapentaénoïque (EPA ; 20:5 n-3), docosapentaénoïque (DPA ; 22:5 n-3) et docosahexaénoïque (DHA ; 22:6 n-3) permet de réduire l'incidence de pathologies telles que les maladies cardiovasculaires et inflammatoires [1, 2]. Le DHA est également un nutriment indispensable au bon développement cérébral du fœtus humain et des enfants prématurés. Pour augmenter la consommation d'AGPI-LC ω 3, une double démarche est désormais adoptée. Il s'agit d'une part d'inciter fortement les consommateurs à manger plus de poisson et de produits de la mer, et d'autre part d'enrichir en AGPI-LC ω 3 ou en leur précurseur (acide α -linoléique ; ALA ; 18:3 n-3) certains aliments traditionnellement peu riches, *via* l'incorporation directe des AGPI-LC ω 3 ou de l'ALA dans des

aliments issus de la seconde transformation (pain, lait et produits laitiers, sauces, et plus généralement produits formulés) ou *via*, dans le cas de la viande et des produits carnés, des apports accrus d'ALA dans l'alimentation des animaux. En outre, demeure la possibilité de proposer des compléments alimentaires sous forme de gélules, capsules ou concentrés [3]. Malheureusement, la forte insaturation des AGPI-LC ω 3, à l'origine de leur activité biologique, en fait des molécules très sensibles à l'oxydation. L'oxydation des lipides est ainsi le premier facteur limitant la durée de vie des huiles riches en AGPI-LC ω 3, comme les huiles de poisson, et des aliments enrichis en ces acides gras. Cette détérioration est à l'origine de dégradations des propriétés sensorielles des produits : odeur et arôme en premier lieu, couleur et texture dans d'autres cas. Elle contribue également à diminuer leur valeur nutritionnelle, quand elle n'a pas d'incidence sur leurs caractéristiques d'usage. Protéger les AGPI-LC ω 3 de l'oxydation, dans les matières premières, lors de leur transformation et au cours de la conservation des produits finis, est donc un enjeu fort pour lequel il faut combiner divers moyens d'actions, en prenant en compte la complexité des mécanismes mis en jeu et la diversité des facteurs intervenants.

Afin de limiter la dégradation des AGPI-LC ω 3, il est indispensable de contrôler les différents facteurs pro-oxydants et de mettre à profit la présence des antioxydants naturellement présents dans les matières premières. Ainsi, en fonction de la matrice considérée, différents moyens peuvent être mis en œuvre, tels qu'augmenter les teneurs en antioxydants naturels de la matière agricole et maîtriser les facteurs physico-chimiques qui modulent l'oxydation au cours des procédés de transformation, la formulation et la conservation. L'objectif de cet article est de faire le point sur les principaux mécanismes et facteurs impliqués dans les réactions d'oxydation des AGPI-LC afin d'essayer de proposer une stratégie permettant de limiter le développement de ces réactions dans les aliments enrichis en ces constituants.

Pourquoi vouloir protéger les AGPI-LC ω 3 de l'oxydation ?

Mécanismes de l'oxydation des acides gras polyinsaturés et principaux produits formés

L'oxydation des lipides est une réaction auto-catalytique. Il s'agit d'un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant schématiquement en trois étapes : initiation, propagation et terminaison (*figure 1*) [4]. En présence d'un initiateur, un atome d'hydrogène est arraché de la chaîne acyle d'un acide gras, formant un radical libre lipidique (L^\bullet). Dans les AGPI-LC ω 3, cette phase d'initiation est favorisée par la présence de 5 ou 6 doubles liaisons non conjuguées, les hydrogènes en position *bis*-allylique (4 pour l'EPA, 5 pour le DHA) étant particulièrement labiles. Possible à température ambiante, l'initiation de la réaction est favorisée du fait d'une élévation de température, par la présence d'ions métalliques (Fe, Cu), d'hydroperoxydes, de systèmes enzymatiques produisant des espèces activées de l'oxygène ou de catalyseurs enzymatiques (lipoxigénase). Suite à la phase d'initiation, l'oxygène moléculaire se fixe d'un côté ou de l'autre du radical pendadiényle formé par délocalisation des électrons des doubles liaisons encadrant l'H *bis*-allylique. Les radicaux peroxyde (LOO^\bullet), très instables, arrachent, lors de la propagation de la réaction, des hydrogènes labiles appartenant à de nouvelles molécules d'acide gras ou à des acides gras déjà oxydés, pour former des hydroperoxydes. L'oxydation de l'EPA aboutit ainsi à la formation de 8 isomères de position ayant des configurations *cis,trans* ou *trans,trans*, soit 16 monohydroperoxydes et 20 pour le DHA auxquels il faut ajouter des dihydroperoxydes, des epoxy-hydroperoxydes et des molécules obtenues par cyclisation des radicaux peroxyde (hydroperoxy epidioxydes, hydroperoxy bicycloendoperoxydes). Les

hydroperoxydes d'AGPI-LC ω 3 sont particulièrement instables, en particulier en présence d'ions des métaux de transition. Ils se combinent lors de la phase de terminaison pour former des dimères ou des polymères, ou se décomposent. Ils génèrent alors de nombreux composés secondaires non radicalaires possédant des fonctions chimiques variées (aldéhydes saturés et insaturés, cétones, alcools, acides, hydrocarbures, furanes,...). Ces composés sont, soit des molécules de faible poids moléculaire volatiles, soit des produits non volatils qui restent porteurs de la structure glycéridique initiale ; c'est par exemple le cas des aldéhydes estérifiés ou « core-aldéhydes ».

Conséquences de l'oxydation des AGPI-LC ω 3

Les conséquences de l'oxydation des AGPI sont multiples (*figure 1*). Dans certaines conditions (friture, conservation à l'état congelé par exemple), les technologies industrielles ainsi que les préparations culinaires conduisent à une perte quantitative d'acides gras oméga 3 et diminuent ainsi la valeur nutritionnelle des produits [5]. Par ailleurs, des données récentes démontrent la présence de produits d'oxydation dans des aliments enrichis en AGPI comme par exemple dans les laits infantiles [6]. Ces lipides oxydés pourraient jouer un rôle direct dans certaines pathogénèses [7-8]. Les produits primaires de l'oxydation des lipides, radicaux libres et hydroperoxydes et certains produits secondaires de l'oxydation (malonaldéhyde, polymères,...) sont en effet potentiellement toxiques, induisant des dommages protéiques et une altération des composés cellulaires [9-11]. L'oxydation des lipides s'accompagne de la détérioration d'autres constituants des aliments, parmi lesquels les vitamines liposolubles, les stérols et les protéines [12]. L'incidence de la consommation chronique de ces composés néoformés issus directement ou indirectement de l'oxydation des lipides est loin d'être connue [13], hormis les effets délétères des oxydes de cholestérol ingérés qui sont parfaitement démontrés. Or, ces dégradations sont favorisées dans les matières premières et les aliments enrichis en AGPI-LC ω 3.

L'oxydation des AGPI-LC ω 3 provoque la formation d'une multitude de composés de faible poids moléculaire et de volatilité élevée [14]. Certains possèdent un seuil de perception très bas (*tableau 1*), ce qui explique l'incidence négative de l'oxydation des AGPI-LC ω 3 sur l'arôme des produits, même quand les quantités de produits formés restent extrêmement faibles. Ces composés sont globalement moins hydrophobes que ceux issus de l'oxydation des acides gras des série n-9 ou n-3 [15], ce qui favorise leur libération et leur perception pour de très faibles concentrations quand ils sont présents dans des aliments dans lesquels la phase lipidique est dispersée dans un milieu aqueux. Ainsi, le même composé volatil issu de l'oxydation des lipides peut avoir des impacts sensoriels différents en fonction des systèmes considérés [16]. Enfin, les réactions des protéines avec les produits primaires et secondaires de l'oxydation des lipides induisent des modifications de leurs propriétés fonctionnelles se traduisant notamment par des phénomènes d'agrégation, des modifications de couleur [17] et des altérations des propriétés rhéologiques des produits (viscosité, texture,...).

Tableau 1. Principaux composés volatils issus de l'oxydation des acides gras polyinsaturés oméga 3, seuils de perception et descripteurs sensoriels.

Composé	Descripteurs	Proportions relatives produites lors de l'oxydation totale)		log P	Seuil de perception de l'arôme dissous dans différents solvants (µg/g)		
		Huile de menhaden	Huile de foie de morue		huile*	eau	lait
propanal	âpre, irritant	0,2		0,59	0,2-1,6	0,17	0,43
2-propénal	?	21,7		– 0,01			
t-2-buténal	vieux fromage	8,6-0,4	0,1	0,6	0,7-1,4	1,6	
1-pentèn-3-ol	doux - sucré	10,2		1,12	4,2-10	3	3
1-pentèn-3-one	piquant, rance, vert, colle, poisson	1,6-0,7	5,7	0,9	0,003-0,005	0,01	0,003
t-2-penténal	piquant, colle, vert, herbeux, pomme, peinture			1,09	0,32		
c-2-penténal	fruité	10,4-2,8	1,4	–	0,8		
t-2-pentèn-1-ol	vert			–			
c-2-pentèn-1-ol	moisi, compost	3,8	0,3	1,12			
c-3-hexénal	aigre, vieux fromage, tomate, feuilles vertes fraîches, vert, haricot sec	0,25		1,58	0,09		
t-2-hexénal	aigre, vert	1,9-1,5	1,4	1,58	2,5		0,07
c-4-hepténal	crémeux, mastic,	nd	nd	–	0,0005		

	rassis, brûlé, poisson						
2,4-hexadiénal	?	0,14	0,1	1,37	0,04		
t,c-2,4-heptadiénal	poisson, gras, brûlé, friture, pomme pourrie	7,2-11,4	25,6	1,86	0,04		
t,t-2,4-heptadiénal	sale, vert gras, huileux, noix rance				0,10-0,46		0,05
1,5-octadién-3-ol	citron, vert		0,7	–			
1,5-octadién-3-one	géranium, métallique		0,01	–	0,00003		
t,c-2,6-nonadiénal	concombre		1,1	2,84	0,0015	0,0001	
2,4,7-décatriénal	brûlé, poisson	0,2	2,3	–			
2-éthylfuranne	floral	1,9		2,4			

Adapté de Genot *et al.* [15] et Kuls *et al.* [46] ; les données originales proviennent de divers auteurs. log P : log du coefficient de partage entre l'octanol et l'eau, traduit l'hydrophobie de la molécule ; * Huile de paraffine, huile végétale ou beurre.

Les composés notés en gras seraient très impliqués dans l'odeur désagréable des huiles de poisson oxydées selon Kuls *et al.* [46] et Hartvigsen *et al.*[14].

Principaux facteurs de l'oxydation des lipides

L'oxydation des lipides limite la durée de vie des produits alimentaires. De nombreux facteurs sont susceptibles d'influer sur la réaction, soit en la prévenant, soit en la favorisant (*tableau 2*). Il s'agit de facteurs intrinsèques aux produits tels que la structure des lipides, la présence de molécules pro-oxydantes (hème, ions métalliques, enzymes) ou d'antioxydants (tocophérols, caroténoïdes, composés phénoliques,) 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 [18]. *In vivo*, ces facteurs se compensent et une augmentation du niveau d'oxydation est généralement le témoin d'un dysfonctionnement. Une fois rompu l'équilibre entre facteurs pro et antioxydants, ce qui se

produit *post mortem* ou après la récolte, les réactions d'oxydation s'initient et s'amplifient au fil des traitements.

Tableau 2. Principaux facteurs, pro-oxydants et antioxydants, impliqués dans les réactions d'oxydation des acides gras polyinsaturés.

Facteurs physico-chimiques	Pro-oxydant	Antioxydant	Pro ou antioxydant
Oxygène	✓		
Lumière	✓		
Température	✓		
Potentiel rédox			✓
pH			✓
Activité de l'eau			✓
Facteurs liés à la composition des produits et à l'état initial des matières premières			
Insaturation des lipides	✓		
Etat d'oxydation initial	✓		
Structure et organisation des lipides			✓
Métaux de transition	✓		
Pigments photosensibilisateurs (chlorophyle)	✓		
Hème et protéines héminiques	✓		
Enzymes oxydantes (lipoxygénases, cyclooxygénases)	✓		
Enzymes antioxydantes		✓	
Antioxydants endogènes (vitamine E, carnosine)		✓	
Antioxydants ajoutés		✓	
Facteurs technologiques			

Traitements mécaniques (broyage, émulsification,...)	√		
Traitements thermiques (cuisson, congélation,...)	√		
Déshydratation, fumage,...			√
Fermentation	√		
Conditions de conservation			
Emballage		√	
Atmosphère modifiée		√	
Température			√
Durée de conservation	√		

Stratégie de protection des produits riches en acides gras polyinsaturés

L'obtention des aliments fait suite à des étapes successives de transformation (*figure 2*). Afin de prévenir les réactions d'oxydation des lipides dans des produits riches en AGPI-LC ω_3 , il est nécessaire de combiner différentes approches, et ce, aux différentes étapes de la transformation et de la conservation des produits. La première approche serait d'empêcher tout contact avec l'oxygène et/ou avec les agents prooxydants ; mais cette voie est loin d'être toujours possible. Il est aussi recommandé de minimiser l'effet pro-oxydant des procédés de transformation [19]. La seconde approche est d'utiliser des antioxydants ; mais la stabilité des acides gras polyinsaturés ne peut pas être contrôlée uniquement de cette façon, ce d'autant plus qu'en fonction du procédé de transformation leur incorporation n'est pas toujours facilitée. Enfin, il est indispensable de contrôler les facteurs physiques et chimiques qui interviennent dans les réactions d'oxydation au cours de la transformation et de la conservation des produits riches en acides gras polyinsaturés. En effet, suivant la matrice considérée, matière agricole (viande, poisson,...), produit intermédiaire (surimi,...), ingrédients (huiles) ou produits finis (émulsion...), l'environnement des lipides et leur vitesse de dégradation sont différents. Il en résulte que les stratégies de prévention des réactions d'oxydation des lipides doivent être adaptées au procédé de transformation et à la matrice considérée.

Protéger et préserver les matières premières

Les muscles des animaux marins contiennent naturellement des proportions élevées d'AGPI-LC ω_3 . Les muscles des animaux terrestres en sont beaucoup moins riches, mais des apports contrôlés d'huiles riches en AGPI dans les aliments permettent d'augmenter significativement la teneur musculaire en ces acides gras. Ces matières premières, riches ou enrichies en AGPI, sont très sujettes à l'oxydation dès lors que les régulations biologiques ne sont plus opérationnelles. *In vivo*, les mécanismes de protection contre l'oxydation font intervenir des effecteurs chimiques (tocophérols, ubiquinol, caroténoïdes, ascorbate,...) ou enzymatiques (glutathione peroxydase,...). Une première

stratégie, mise en place pour améliorer la stabilité de ces matières premières, consiste à augmenter la concentration musculaire en antioxydants naturels en agissant sur le régime alimentaire de l'animal. En effet, supplémenter en vitamine E le régime alimentaire permet d'augmenter la concentration musculaire en cette vitamine et améliore la stabilité de la viande au cours de sa conservation et de ses transformations [20-22]. Nous avons comparé par exemple l'oxydabilité de la viande de dindons pour lesquels la composition de l'apport lipidique et la teneur vitamine E variaient [23]. Les résultats obtenus montrent que la supplémentation en vitamine E permet de maîtriser en grande partie la plus grande oxydabilité de la viande induite par l'augmentation de son insaturation (*tableau 3*). De même, les filets issus de poissons dont le régime alimentaire a été supplémenté en α -tocophérol présentent une meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxydation au cours de leur conservation [24-25].

Tableau 3. *Supplémenter en vitamine E les aliments de dindons permet de contrecarrer l'effet prooxydant d'une augmentation de la teneur en AGPI des muscles (pectoralis) induite par le remplacement, dans les aliments, d'une partie des acides gras saturés par des AGPI ω 6 et ω 3. D'après Genot et al., 1999 [23].*

	Matière grasse		alimentaire	
	Suif		Huile de colza	
Composition des aliments				
Vitamine E (mg/kg aliment)	25	190	38	189
AGPI n-6 (18:2 n-6 ; %AGT)	18,7	18,7	30,7	30,7
AGPI n-3 (18:3 n-3 ; %AGT)	1,8	1,8	6,7	6,7
Composition du muscle pectoral				
Vitamine E (mg/100 g)	0,5 ^a	4,0 ^c	1,0 ^b	3,4 ^c
Lipides totaux (g/100 g)	1,1 ^a	1,1 ^a	1,5 ^b	1,6 ^b
AGPI dans les lipides neutres (mg acides gras/100 g muscle)				
AGPI n-6 (18:2 n-6)	93 ^a	111 ^a	210 ^b	225 ^b
AGPI n-3 (18:3 n-3 : ALA)	7,9 ^a	9,2 ^a	41 ^b	45 ^b
AGPI dans les lipides polaires (mg acides gras/100 g muscle)				
AGPI n-6 (18:2 n-6 + 20:4 n-6)	133 ^a	124 ^a	132 ^a	120 ^a

AGPI n-3 (ALA + EPA + DEA + DHA)	20 ^b	17 ^b	25 ^a	24 ^a
Niveau d'oxydation				
Muscle frais				
sr-TBA ¹	0,04 ^a	0,03 ^a	0,04 ^b	0,04 ^a
Viande conservée 72 h à + 4 °C				
sr-TBA ¹	0,04 ^a	0,03 ^a	0,11 ^b	0,05 ^a
Viande conservée 6 mois à – 20 °C				
sr-TBA	0,26 ^b	0,06 ^a	0,19 ^{a,b}	0,12 ^{a,b}
Viande cuite				
sr-TBA ¹	0,74 ^b	0,17 ^a	0,63 ^b	0,32 ^a

¹ mg équivalent malonaldéhyde (MDA) par kg de viande crue ; a, b, c : sur une même ligne, les valeurs dont l'exposant est différent sont significativement différentes n = 5 (p < 0,05).

Le contrôle de la qualité de la matière première est indispensable pour limiter le développement des réactions d'oxydation au cours des procédés de transformation. C'est notamment le cas des produits transformés à partir de poissons gras, pour lesquels l'état de fraîcheur de la matière première détermine la qualité du produit fini. Par exemple, le surimi fabriqué à partir de chinchards conservés 36 heures sous glace présente une teneur en produits secondaires d'oxydation (substances réactives à l'acide thiobarbiturique, sr-TBA) quinze fois plus élevée que du surimi fabriqué à partir de chinchards conservés 6 heures sous glace (*figure 3*) [26]. En effet, une fois les réactions d'oxydation des lipides amorcées au sein de la matière première, celles-ci s'amplifient très fortement au cours des transformations.

Éliminer l'oxygène

Éliminer l'oxygène depuis l'obtention des matières premières agricoles jusqu'à la consommation des produits est le meilleur moyen d'éviter toute oxydation des AGPI. Cela suppose utiliser des procédés au cours desquels les contacts avec l'oxygène sont proscrits, encapsuler les lipides dans des matrices imperméables à l'oxygène et conserver les matières premières et les produits sous vide ou en présence de gaz inertes dans des emballages étanches et/ou en présence d'absorbants d'oxygène. Néanmoins, il est très difficile d'éviter tout contact des lipides avec l'oxygène. Tout d'abord, l'oxygène est plus de 4 fois plus soluble dans les lipides que dans l'eau. Il est donc présent, en quantité non négligeable dans les matières premières, en particulier dans les huiles et concentrés lipidiques. Or, si la quantité totale d'oxygène détermine la quantité maximale de produits primaires de l'oxydation pouvant être formés, la moindre trace d'oxygène est suffisante pour permettre le démarrage de la réaction. La décomposition des quelques hydroperoxydes alors formés pourra

conduire, même si tout l'oxygène est consommé, à la formation de composés volatils de faible seuil de perception et à une dégradation marquée de l'odeur des produits. Il est à noter à ce propos que lorsque la concentration ou la pression partielle en oxygène sont faibles (moins de 4 à 10 % d'oxygène en phase gazeuse selon les caractéristiques de la matrice, l'activité de l'eau, la température et les catalyseurs), la vitesse d'oxydation dépend de cette concentration ainsi que la nature des produits formés par décomposition des hydroperoxydes. Par ailleurs, il est extrêmement difficile d'arrêter, voire même de ralentir la diffusion de l'oxygène au travers des matériaux, seul un état vitreux étant le garant d'une réelle imperméabilité à ce gaz. Enfin, certaines technologies, des raisons économiques ou simplement les pratiques du consommateur ne permettent pas de garantir que tout contact des produits sensibles avec l'oxygène sera évité avant que le produit ne soit consommé.

Encapsuler les huiles et les matières grasses enrichies en AGPI-LC ω 3

Les huiles très sensibles aux réactions d'oxydation telles que les huiles de poisson peuvent être protégées de l'oxydation par la technique de microencapsulation. Il s'agit d'utiliser les propriétés filmogènes, absorbantes et émulsifiantes de macromolécules qui piègent ou enrobent les lipides. Ceux-ci sont alors protégés physiquement de la lumière, de l'oxygène et des autres initiateurs de l'oxydation (métaux, enzymes,...). Les procédés d'encapsulation par atomisation, extrusion ou coacervation permettent d'inclure des gouttelettes d'huile dans une matrice à l'état vitreux constituée de protéines (gélatine, caséine,...), polysaccharides (amidon, cellulose,...), cires et lécithine [27, 28]. L'inclusion moléculaire utilise la capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion avec certaines molécules (acides gras, monoglycérides). Il est possible d'encapsuler l'huile en présence d'antioxydants, ces derniers offrant une protection contre l'oxydation au cours du procédé d'encapsulation [29]. L'atomisation serait également une technique de séchage moins agressive vis-à-vis des AGPI-LC que la lyophilisation. Lors de la conservation des lipides encapsulés, l'activité de l'eau (a_w) est un paramètre particulièrement critique. D'une part, l'activité de l'eau détermine en grande partie la température de transition vitreuse qui va permettre à la matrice de passer d'un état vitreux à un état caoutchoutique dans lequel les mobilités moléculaires et les réactions sont favorisées. D'autre part, une activité de l'eau très faible favorise l'oxydation, alors que la vitesse de réaction est la plus faible pour une a_w comprise entre 0,2 et 0,4 [30]. Ces valeurs correspondent à la formation d'une couche monomoléculaire d'eau autour des constituants qui réduirait l'activité catalytique des métaux de transition. Une a_w comprise entre 0,6 et 0,8 correspond aux vitesses maximales d'oxydation initiées par les métaux (peroxydation) tandis que l'oxydation initiée par des activités enzymatiques est généralement fortement ralentie quand l'activité de l'eau est inférieure à 0,7-0,8.

L'efficacité des techniques d'encapsulation est également limitée par la capacité d'encapsulation des matrices et par la présence, dans le produit final, à la fois de lipides piégés au sein de la matrice et de lipides adsorbés à sa surface (« lipides libres » ; *figure 4*) qui sont alors particulièrement sensibles à l'oxydation [28, 31].

Tenir compte de l'oxydabilité des lipides contenant des AGPL-LC ω 3 en fonction de leur structure chimique et de leur organisation dans les matrices

Structure chimique et oxydabilité des lipides enrichis en AGPI

La vitesse d'oxydation des AGPI ne dépend pas uniquement de leur insaturation, mais également de la structure chimique des lipides dans lesquels ils sont présents. Par exemple, l'oxydabilité est plus importante quand le DHA est dans un triglycéride que s'il est sous forme d'ester éthylique et s'il appartient à une molécule de phospholipide [32]. Dans les triglycérides, l'oxydabilité des AGPI dépend de leur position sur le glycérol et de la longueur de chaîne des acides gras voisins [33]. Ainsi, après interestérisation, certaines huiles de poisson sont plus stables que les huiles natives, probablement parce que les huiles interestérisées contiennent beaucoup moins des triglycérides très insaturés [34].

Influence de la structure physique et de l'organisation des lipides dans les matrices sur les cinétiques d'oxydation

L'oxydabilité des lipides dépend également de leur état d'organisation. Très schématiquement, selon les matériaux concernés, les lipides sont soit sous forme d'une phase homogène (huile « en vrac » ou *bulk oil*), contenant éventuellement des particules ou des gouttelettes d'eau (émulsion eau-dans-l'huile), soit dispersés dans une matrice à forte teneur en eau sous forme de micelles, vésicules lipidiques, membranes, ou gouttelettes (émulsion huile-dans-l'eau) dont les tailles sont très différentes, soit enfin dispersés et/ou adsorbés dans et sur une matrice solide faiblement hydratée (*figure 4*). L'état physique des lipides peut également influencer leur oxydabilité [15]. Quand les lipides sont dispersés ou émulsionnés dans une phase aqueuse, leurs cinétiques d'oxydation sont souvent plus rapides que celles observées dans le cas des phases lipidiques continues [4, 15, 35]. L'oxydation y est alors régie par des phénomènes locaux faisant intervenir le positionnement et les interactions des constituants participant à l'oxydation. Plusieurs facteurs interviennent alors spécifiquement :

– *L'organisation des lipides dispersés dans le milieu aqueux* : dans une phase lipidique continue, la stabilité chimique des lipides insaturés diminue lorsque le degré d'insaturation augmente. Cette observation n'est pas toujours vérifiée en système hétérogène. Par exemple, lorsqu'ils sont dispersés dans une solution aqueuse en présence d'émulsifiant, l'oxydabilité des acides gras polyinsaturés à chaîne longue est d'autant plus faible qu'ils comportent de doubles liaisons [36, 37]. Dans ce cas, les acides gras seraient sous forme de micelles mixtes. Cette protection contre l'oxydation des AGPL-LC dispersés en milieu aqueux est attribuée à leur conformation particulière dans ces systèmes, liée à leur grande insaturation, limitant l'accès des catalyseurs aux doubles liaisons. Une autre explication serait liée à la polarité des radicaux peroxy formés, provoquant leur migration rapide à la surface des micelles et un arrêt de la propagation de la réaction. Ce phénomène a conduit Terao [38] à proposer d'hydrolyser par une lipase les huiles de poissons émulsionnées comme un moyen de les protéger de l'oxydation.

– *La présence d'un film interfacial autour des gouttelettes* : l'interface est un endroit clé pour contrôler l'initiation de la réaction. C'est un lieu d'échange facilitant ou freinant pénétration et diffusion des métaux ou des radicaux hydrosolubles. Ainsi, la nature des émulsifiants, la charge et la composition des interfaces vont largement déterminer la stabilité des systèmes. Par exemple, il est

attendu qu'une charge positive de l'interface empêche la fixation des ions métalliques et ralentisse le développement de l'oxydation [39]. Dans le cas des émulsions, l'état de dispersion de la matière grasse (taille des gouttelettes d'huile) joue également : plus les gouttelettes d'huile sont petites, plus la surface d'interface est grande, ce qui favorise les contacts de la phase lipidique à la fois avec les agents pro-oxydants (métaux), les antioxydants et les autres constituants situés dans la phase aqueuse ou à l'interface [15, 40]. Ainsi, une réduction de la taille des gouttelettes d'huile peut avoir des effets opposés selon l'ensemble des constituants en présence.

– *Les phénomènes de partage des composés entre la phase huile, la phase aqueuse et l'interface.* Dans les systèmes émulsionnés, des phénomènes de migration et de partage des constituants participent largement au déroulement des réactions d'oxydation. En raison du caractère hydrophile des métaux de transition, qui sont les initiateurs de l'oxydation les plus fréquemment rencontrés dans ces systèmes, cette étape se produirait préférentiellement au niveau de l'interface huile-eau. Le partage gouverne également en grande partie l'activité des antioxydants dans les milieux émulsionnés.

– *Les caractéristiques de la phase aqueuse* tels que le pH, sa viscosité ou la présence de constituants interagissant par exemple avec les métaux interviennent également sur le déroulement de l'oxydation. Ainsi, l'ajout d'EDTA, chélateur des métaux, est généralement très efficace pour accroître la stabilité des émulsions. Cependant, du fait des interactions entre les constituants, on assiste parfois à des développements d'odeurs désagréables dans des émulsions enrichies en huiles de poisson du fait d'interactions entre constituants, à l'interface ou en phase aqueuse, dont les mécanismes sont mal connus [41].

Utiliser des antioxydants

Les antioxydants sont des substances qui, présentes à faibles concentrations par comparaison au substrat oxydable, sont capables de supprimer, retarder ou empêcher les processus d'oxydation et ses conséquences. Les sources d'antioxydants naturels sont nombreuses et variées : extrait d'herbe, poudre de miel, extraits de fruits, de légumes, de thé,... [42]. Certains composés protéiques (protéines, protéines modifiées, hydrolysats ou peptides) possèdent également une activité antioxydante. C'est le cas par exemple de la carnosine, de la caséine et d'hydrolysats de protéines laitières ou végétales [43]. Les antioxydants sont classés en fonction de leurs mécanismes d'action [4, 10].

- *Les antioxydants primaires ou antiradicalaires (AH, type I) :* leur action repose sur leur capacité à inactiver les radicaux libres. Ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres présents. 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 ou BHT, gallate de propyle) appartiennent à cette classe d'antioxydants [44]. Les tocophérols sont les meilleurs antioxydants solubles dans les lipides connus, l' α -tocophérol naturel ou de synthèse étant l'antioxydant le plus utilisé. Par comparaison à ses isomères β , δ et γ , il possède la plus grande aptitude à réagir avec les radicaux peroxydes car c'est un excellent donneur d'hydrogène. Son efficacité à ralentir le développement de l'oxydation dans différents milieux et les mécanismes mis en jeu a été bien étudiée [45-46]. Les tocophérols inhibent en partie la décomposition des hydroperoxydes tout en la réorientant : en leur présence, la nature des hydroperoxydes formés et les

proportions des différents composés volatils issus de l'oxydation sont modifiées. Ces composés ne doivent cependant pas être ajoutés en trop grande quantité : dans les huiles de poisson quand la concentration d' α -tocophérol excède les 100 $\mu\text{g/g}$ ou la concentration en γ -tocophérol les 500 $\mu\text{g/g}$, la vitesse de formation des hydroperoxydes augmente [46]. En parallèle les quantités de produits secondaires (aldéhydes en C3) diminuent, mais l'accumulation d'hydroperoxydes peut rendre l'huile considérée particulièrement instable. L'activité antioxydante peut être amplifiée en utilisant un mélange d'isomères de 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 leur capacité à inhiber les radicaux libres [47, 48]. Leur efficacité à prévenir l'oxydation d'huile de poisson en mélange avec de l' α -tocophérol a été montrée par Wada et Fang (1992) [49].

- *Les antioxydants secondaires ou préventifs* (type II) préviennent la formation des radicaux libres et interviennent par différents mécanismes. Certains chélatent les ions métalliques réduisant l'effet pro-oxydant des ions, c'est le cas des acides phosphorique et citrique ou de protéines phosphorylées comme la caséine ou certains peptides ou hydrolysats qui en sont issus [43]. D'autres sont des piègeurs d'oxygène, comme par exemple l'acide ascorbique qui, en outre, possède la propriété de régénérer les tocophérols avec lesquels il présente souvent un fort effet synergique. Des systèmes enzymatiques, des piègeurs d'oxygène singulet comme le β -carotène, les agents de décomposition des hydroperoxydes en espèces non radicalaires (acide thiodipropionique) possèdent également une action antioxydante. Il est à noter que de nombreuses molécules, certains composés phénoliques par exemple, possèdent à la fois des modes d'action de types I et II.

- *Les agents synergiques* 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 est ainsi souvent augmentée par l'utilisation d'un mélange d'antioxydant de types I et II, comme l'association tocophérols-acide ascorbique. L'association de ces deux antioxydants permet d'inhiber les phases d'initiation et de propagation de l'oxydation des lipides [4]. La phosphatidyl-éthanolamine présente un fort effet synergique avec les tocophérols dans les huiles de poisson [50]. Des mélanges ternaires d'antioxydants contenant à la fois des tocophérols, de l'acide ascorbique et du palmitate d'ascorbyle et des concentrés de phospholipides (lécithines) semblent particulièrement prometteurs pour augmenter la stabilité des huiles de poisson [19].

Par ailleurs, l'activité des antioxydants dans les milieux hétérogènes comme les émulsions dépend très largement de leur partage entre la phase huile, la phase aqueuse et l'interface. Ainsi, selon le « paradoxe polaire » décrit par Porter (1993) [51], un antioxydant hydrophile est plus efficace dans une phase lipidique continue qu'un antioxydant lipophile. Au contraire, dans une émulsion huile-dans-l'eau, un antioxydant lipophile comme l' α -tocophérol est plus efficace qu'un antioxydant hydrophile comme le palmitate d'ascorbyle. Outre le partage *stricto sensu*, les interactions des antioxydants avec les autres constituants de la matrice, les émulsifiants notamment peuvent modifier notablement leur activité antioxydante [52, 53].

Choisir et adapter les procédés de transformation, maîtriser les conditions de conservation

Contrôle des procédés de transformation

Au cours des procédés de transformation, différents facteurs (composés sanguins, température, incorporation d'oxygène, élimination des antioxydants naturels,...) favorisent les réactions d'oxydation des lipides [54]. Il est nécessaire d'adapter ces procédés afin de protéger les produits contre les agents favorisant des réactions d'oxydation tels que les ions métalliques, la température, l'oxygène et la lumière. Différentes stratégies de protection des acides gras peuvent être appliquées en fonction de la matière première et du procédé mis en œuvre.

Dans le cas de la fabrication du surimi de poisson gras, l'étape de lavage des filets, préliminaire au procédé, permet d'éliminer une partie du sang présent en surface limitant ainsi la concentration en hémoglobine, catalyseur de l'oxydation [55]. La stratégie la plus efficace consisterait à rincer à l'eau les filets de poisson immédiatement après filetage et à les tremper ensuite dans une solution d'antioxydants. Puis, il faut limiter au maximum le contact avec l'oxygène en travaillant si possible sous vide et en purgeant les eaux de lavage avec de l'azote [56].

L'addition d'antioxydants permet de limiter les réactions d'oxydation au cours des procédés mais des études préliminaires sont indispensables afin de déterminer la nature, le mode d'incorporation et la ou les étapes d'incorporation du ou des antioxydants. Dans le cas de la fabrication du surimi, l'incorporation d'antioxydants dès l'étape de broyage de la chair et dans l'eau de chacune des étapes de lavage permet de limiter le développement des réactions d'oxydation [57].

Enfin, le contrôle de la température, en réfrigérant les lignes de transformation, permet de limiter le développement des réactions d'oxydation. La vitesse des réactions d'oxydation est en effet environ deux fois plus élevée à 10 °C qu'à 0 °C. Ces mesures sont adaptables à différents procédés et matrices, l'objectif commun étant de limiter au maximum l'action des facteurs prooxydants en agissant de façon technique (réfrigération, mise sous vide,...) ou chimique (antioxydants).

Maîtrise des conditions de conservation

L'emballage joue un rôle prépondérant pour protéger les aliments contre l'oxygène et la lumière au cours de leur conservation. Les emballages opaques permettent de protéger de la lumière. Les contenants des huiles doivent être à la fois imperméables à l'air et opaques à la lumière pour prévenir les réactions d'oxydation lors de stockages prolongés à température ambiante. L'emballage sous gaz inerte, sous atmosphère modifiée ou sous vide permet de limiter la présence d'oxygène. De nouvelles techniques d'emballage permettent d'incorporer des piègeurs d'oxygène, des dessicatifs ou des antioxydants volatils. L'enrobage de la matière première par des polymères tels que les polysaccharides, en constituant une barrière vis-à-vis des solutés et des gaz, permettrait de limiter les dégradations oxydatives mais également la déshydratation et la croissance bactérienne au cours de la conservation des produits [58, 59]. L'appertisation permet une bonne préservation de l'EPA et du DHA au cours de la conservation de maquereaux appertisés [60]. Par contre, les procédés de conservation tels que la réfrigération ou la congélation n'empêchent pas les réactions d'oxydation des lipides de se produire, même si les vitesses sont ralenties. Ainsi, au cours de la conservation à l'état congelé des poissons, les réactions d'oxydation des lipides provoquent une dégradation des produits [61, 62] et une perte sensible d'AGPI-LC ω 3 [60, 63]. La durée et les conditions de

conservation des poissons avant congélation sont des facteurs déterminants pour le maintien de la qualité du produit au cours de sa conservation à l'état congelé. Par exemple, les teneurs en produits d'oxydation des lipides et la perte en α -tocophérol sont plus élevées pour des filets de harengs stockés entre 3 et 6 jours sous glace que s'ils ont été conservés moins de 3 jours [64]. Pour limiter les réactions d'oxydation au cours de la conservation des produits à l'état congelé, il est impératif de réduire la durée de stockage de la matière première avant congélation. La durée de conservation à l'état congelé doit également être adaptée à l'aliment considéré ; la durée de conservation d'un aliment riche en acides gras polyinsaturés étant inférieure à celle d'un aliment moins concentré en ces acides gras.

Conclusion

Pour protéger les AGPI-LC ω 3 de l'oxydation, il est nécessaire de combiner des moyens qui prennent en compte la différence de comportement des molécules (substrats, pro et antioxydants) en fonction de la matrice, tout en contrôlant chacune des étapes de transformation et de conservation. Pour mieux maîtriser l'oxydation des AGPI-LC ω 3 dans les milieux alimentaires complexes, une question d'actualité est celle d'une meilleure connaissance de l'implication des phénomènes de partage au sein des matrices et des interactions entre les lipides porteurs de ces acides gras, les antioxydants et les autres constituants impliqués dans les réactions.

RÉFÉRENCES

1. NAIR SS, LEITCH JW, FALCONET J, GARG ML. Prevention of cardiac arrhythmia by dietary (n-3) polyunsaturated fatty acids and their mechanism of action. *J Nutr* 1997 ; 127 : 383-93.
2. TRAUTWEIN EA. N-3 Fatty acids-physiological and technical aspects for their use in food. *Eur J of Lipid Sci and Techno* 2001 ; 103 : 45-55.
3. SHAHIDI F, WANASUNDARA UN. Omega-3 fatty acid concentrates : nutritional aspects and production technologies. *Trends Food Sci Technol* 1998 ; 9 : 230-40.
4. FRANKEL EN (1998). *Lipid oxidation*. The Oily Press, Dundee, GB. 303 pages.
5. COMBE N. Stabilité des oméga 3 selon les modes de chauffage et de conservation. *Méd Nutri* 2003 ; 39 (N° 1) : 9-14.
6. CESA S. Malondialdehyde contents in infant milk formulas. *J Agric Food Chem* 2004 ; 52 : 2119-22.
7. URSINI F, ZAMBURLINI A, GAZZOLATO G, MAIORINA M, BON GB, SEVANI A. Postprandial plasma lipid hydroperoxides : a possible link between diet and atherosclerosis. *Free Radic Biol Med* 1998 ; 25 : 250-52.
8. KANAZAWA A, SAWA T, AKAIKE T, MAEDA H. Dietary lipid peroxidation products and DNA damage in colon carcinogenesis. *Eur J Lipid Sci Technol* 2002 ; 104 : 439-47.
9. KUBOW S. Toxicity of dietary lipid peroxidation products. *Trends Food Sci Techno* 1990 ; 1 : 67-71.

10. LADIKOS D, LOUGOVOIS V. Lipid oxidation in muscle foods : a review. *Food Chem* 1990 ; 35 : 295-314.
11. KANAZAWA A, SAWA T, AKAIKE T, MAEDA H. Formation of abasic sites in DNA by t-butyl peroxy radicals : implication for potent genotoxicity of lipid peroxy radicals. *Cancer Letters* 2000 ; 156 : 51-5.
12. GENOT C, MEYNIER A, RIAUBLANC A, CHOBERT JM. Protein oxidation. In : *Lipid oxidation pathways*. A. Kamal-Eldin Ed., AOCS Press, Champaign (Il., USA) Pub., 2003 ; 266-93.
13. RIEMERSMA RA. Analysis and possible significance of oxidised lipids in food. *Eur J Lipid Sci Technol* 2002 ; 104 : 419-20.
14. HARTVIGSEN K, LUND P, HANSEN LH, HOLMER G. Dynamic headspace gas chromatography/mass spectrometry characterisation of volatiles produced in fish oil enriched mayonnaise during storage. *J Agric Food Chem* 2000 ; 48 : 4858-67.
15. GENOT C, MEYNIER A, RIAUBLANC A. Lipid oxidation in emulsions. In : *Lipid oxidation pathways* A. Kamal-Eldin Ed., AOCS Press, Champaign (Il., USA) Pub., 2003 ; 191-234.
16. JACOBSEN C. Sensory impact of lipid oxidation in complex food system. *Fett/lipid* 1999 ; 101 : 484-92.
17. MEYNIER A, RAMPON V, DALGALARRONDO M, GENOT C (2003). Hexanal and t-2-hexenal form covalent bonds with whey proteins and sodium caseinate in aqueous solution. *Int Dairy J* (in press).
18. HSIEH RJ, KINSELLA JE. Oxidation of polyunsaturated fatty acids : mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish. *Adv Food Nutri Res* 1989 ; 33 : 233-41.
19. KAMAL-ELDIN A, YANISHLIEVA NV. N-3 fatty acids for human nutrition : stability considerations. *Eur J Lipid Sci Tech* 2002 ; 104 : 825-36.
20. JENSEN C, LAURIDSEN C, BERTELSEN G. Dietary vitamin E : quality and storage stability of pork and poultry. *Trends Food Sci Technol* 1998 ; 9 : 62-72.
21. SANTANA LS MANCINI J. Influence of the addition of antioxidants in vivo on the fatty acid composition of fish fillets. *Food Chem* 2000 ; 2 : 175-8.
22. MEYNIER A, VIAU M, JUIN H, MÉTRO B, UZU G, VRIGNAUD M, GANDEMER G (1999). Impact de l'apport de vitamine E sur la conservation et la qualité de la viande de poulets labels. Actes des 3^{es} Journées de la Recherche Avicole, Saint Malo, 23-25 Mars. V.3, 351-4.
23. GENOT C, MEYNIER A, VIAU M, MÉTRO B, BAEZA E, GANDEMER G (1999). Acides gras et vitamine E alimentaires modulent l'oxydation des lipides lors de la cuisson de la viande de dinde. Actes des 3^{es} Journées de la Recherche Avicole, Saint Malo, 23-25 Mars. V.3, 407-10.
24. HAMRE K, BERGE RC, LIE O. Oxidative stability of atlantic salmon (*Salmo salar*, L.) fillet enriched in α -, β -, and δ -tocopherol through dietary supplementation. *Food Chem* 1998 ; 62 : N° 2, 173-8.

- 25.** JENSEN C, BIRK E, JOKUMSEN A, SKIBSTED LH, BERTELSEN G. Effect of dietary levels of fat α -tocopherol and astaxanthin on colour and lipid oxidation during storage of frozen rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and during chill storage of smoked trout. *Z Lebensm Unters Forsch A* 1998 ; 207 : 189-96.
- 26.** EYMARD S (2003). *Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (Trachurus trachurus) : choix des procédés*. Thèse de l'Université de Nantes (France), Octobre 2003, N° ED 0367.
- 27.** SHEU TY, ROSENBERG M. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. *J Food Sci* 1995 ; 60 : 98-103.
- 28.** MARQUEZ-RUIS G, VELASCO J, DOBARGANES C (2003). Oxidation in dried microencapsulated oils. *In : Lipid oxidation pathways*. A. Kamal-Eldin Ed., AOCS Press, Champaign (Il., USA) Pub., 245-64.
- 29.** HEINZELMANN K, FRANKE K, JENSEN B, HAAHR AM. Protection of fish oil from oxidation by microencapsulation using freeze-drying techniques. *Eur J Lipid Sci Technol* 2000 ; 114-21.
- 30.** LABUZA TP. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Crit Rev Food Technol* 1971 ; 2 : 355-405.
- 31.** FRITSCH CW. Lipid oxidation, the other dimensions. *Inform* 1994 ; 5 : 423-36.
- 32.** SONG JH, INOUE Y, MIYAZAWA T. Oxidative stability of docosahexaenoic acid-containing oils in the form of phospholipids, triacylglycerols, and ethyl esters. *Biosci Biotech Biochem* 1997 ; 61 (12) : 2085-8.
- 33.** ENDO Y, HOSHIZAKI S, FUJIMOTO K. Oxidation of synthetic triacylglycerols containing eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids : effect of oxidation system and triacylglycerol structure. *J Am Oil Chem Soc* 1997 ; 74 : 1041-5.
- 34.** KIMOTO H, ENDO Y, FUJIMOTO K. Influence of interesterification on the oxidative stability of marine oil triacylglycerols. *J Am Oil Chem Soc* 1994 ; 71 : (N° 5), 469-73.
- 35.** COUPLAND JN, MC CLEMENTS DJ. Lipid oxidation in food emulsions. *Trends Food Sci, Technol* 1996 ; 7 : 83-91.
- 36.** BRUNA E, PETIT E, BELJEAN-LEYMARIE M, HUYNH S, NOUVELOT A. Specific susceptibility of docosahexaenoic acid and eicosapentaenoic acid to peroxidation in aqueous solution. *Lipids* 1989 ; 24 : (N° 11), 970-5.
- 37.** MIYASHITA K, NARA E, OTA T. Oxidation stability of polyunsaturated fatty acids in aqueous solution. *Biosci Biotechnol Biochem* 1993 ; 57 : 1638-40.
- 38.** TERAO J. Factors affecting the oxidative stability of emulsified oil and membranous phospholipids. *J Oleo Sci* 2001 ; 50 : 393-7.
- 39.** MC CLEMENTS DJ, DECKER EA. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions : impact of molecular environment on chemical reactions in heterogenous food systems. *J Food Sci* 2000 ; 65 : 1270-82.

40. LETHUAUT L, MÉTRO F, GENOT C. Effect of droplet size on lipid oxidation rates of oil-in-water emulsions stabilized by protein. *J Am Oil Chem Soc* 2002 ; 72 : 425-30.
41. JACOBSEN C, HARTVIGSEN K, LUND P, THOMSEN MK, SKIBSTED LH, ADLER-NISSEN J, HLMER G, MEYER AS. Oxidation in fish oil-enriched mayonnaise. 3. Assessment of the influence of the emulsion structure on oxidation by discriminant partial least squares regression analysis. *Eur Food Res Technol* 2000 ; 211 : 86-98.
42. PSZCZOLA DE. Antioxidants : from preserving food quality to quality of life. *Food Technol* 2001 : 55 : 51-9.
43. KANSCI G. *Effets antioxydants de peptides et d'hydrolysats de proteines sur l'oxydation des phospholipides*. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes (ENSAR). 1996 ; 179 p.
44. KORTENSKA VD, YANISHLIEVA NV, KASAIKINA OT, TOTZEVA IR, BONEVA MI RUSSINA IF. Phenol antioxidant efficiency in various lipid substrates containing hydroxy compounds. *Eur J Lipid Sci Technol* 2002 ; 104 : 513-9.
45. KAMAL-ELDIN A, MAKINEN M, LAMPI AM. The Challenging Contribution of Hydroperoxydes to the Lipid Oxidation Mechanism. In : *Lipid oxidation pathways*. A. Kamal-Eldin Ed., AOCS Press, Champaign (Il., USA) Pub., 2003 ; 1-36.
46. KULAS E, OLSEN E, ACKMAN RG. Oxidation of Fish Lipids and Its Inhibition with Tocopherols. In : *Lipid oxidation pathways*. A. Kamal-Eldin Ed., AOCS Press, Champaign (Il., USA) Pub., 2003 ; 37-69.
47. BASAGA H, TEKKAYA C, ACIKEL F. Antioxidative and free radical scavenging properties of rosemary extract. *Lebensmit-Wiss Technol* 1997 ; 30 : 105-8.
48. VARELTZIS K, KOUFIDIS D, GAVRIILIDOU E, PAPAVERGOU E, VASILIADOU S. Effectiveness of a natural Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) extract on the stability of filleted and minced fish during frozen storage. *Z Lebensm Unters Forsch A* 1997 ; 205 : 93-6.
49. WADA S, FANG X. The synergistic effect of rosemary and α -tocopherol in sardine oil model system and frozen-crushed fish meat. *J Food Process Preserv* 1992 ; 16 : 263-74.
50. BANDARRA NM, CAMPOS RM, BATISTA I, NUMES ML, EMPIS JM. Antioxidant synergy of α -tocopherol and phospholipids. *J Am Oil Chem Soc* 1999 ; 76 : 905-13.
51. PORTER WL. Paradoxical Behavior of Antioxidants in Food and Biological Systems. In : *antioxidants : chemical, physiological, nutritional and toxicological aspects* : William, GM, ed. : Princeton Scientific, Princeton, 93-122.
52. STOCKMANN H, SCHWARZ K, HUYNH-BA T. The influence of various emulsifiers on the partitioning and antioxidant activity of hydrobenzoic acids and their derivatives in oil-in-water emulsions. *J Am Oil Chem Soc* 2000 ; 77 : 535-42.
53. SCHWARZ K, HUANG SW, GERMAN JB, TIERSCH B, HARTMANN J, FRANKEL EN. Activities of antioxidants are affected by colloidal properties of oil-in-water and water-in-oil emulsions and bulk oils. *J Agric Food Chem* 2000 ; 48 : 4874-82.

- 54.** DECKER EA, XU Z. Minimizing rancidity in muscle foods. *Food Technol* 1998 ; 52 : 54-9.
- 55.** RICHARDS MP, KELLEHER SD, HULTIN HO. Effect of washing with or without antioxidants on quality retention of mackerel fillets during refrigerated and frozen storage. *J Agric Food Chem* 1998 ; 46 : 4363-71.
- 56.** KELLEHER SD, SILVA LA, HULTIN HO, WILHELM KA. Stability of mackerel surimi prepared under lipid-stabilizing processing conditions. *J Food Sci* 1994 ; 59 : 269-71.
- 57.** KELLEHER SD, SILVA LA, HULTIN HO, WILHELM KA. Inhibition of lipid oxidation during processing of washed, minced atlantic mackerel. *J Food Sci* 1992 ; 57 : 1103-8.
- 58.** GENNADIOS A, HANNA MA, KURTH LB. Application of edible coating on meat, poltry and seafoods : a review. *Lebensmit-Wiss Technol* 1997 ; 30 : 337-50.
- 59.** JEON Y-J, KAMIL JYVA, SHAHIDI F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. *J Agric Food Chem* 2002 ; 50 : 5167-78.
- 60.** ROUGEREAU A, PERSON O. Intérêt nutritionnel des acides gras insaturés de la sardine et du maquereau. Influence du mode de conservation. *Médecine Nutri* 1991 ; 27 : 353-8.
- 61.** MACKIE IM. The effects of freezing on flesh proteins. *Food Revi Int* 1993 ; 9 : 575-610.
- 62.** AUBOURG SP, Medina I. Influence of storage time and temperature on lipid deterioration during cod (*Gadus morhua*) and haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) frozen storage. *J Sci Food Agric* 1999 ; 79 : 1943-8.
- 63.** REFSGAARD HHF, BROCKHOFF PB, JENSEN B. Sensory and chemical changes in farmed atlantic salmon (*Salmo salar*) during frozen storage. *J Agric Food Chem* 1998 ; 46 : 3473-9.
- 64.** UNDELAND I, LINGNERT H. Lipid oxidation in fillets of hering (*Clupea harengus*) during frozen storage. Influence of prefreezing storage. *J Agric Food Chem* 1999 ; 47 : 2075-81.
- 65.** GENOT C. *Congélation et qualité de la viande*. INRA Editions, Collection Techniques et pratiques, 2000 ; 95 pages.

Illustrations

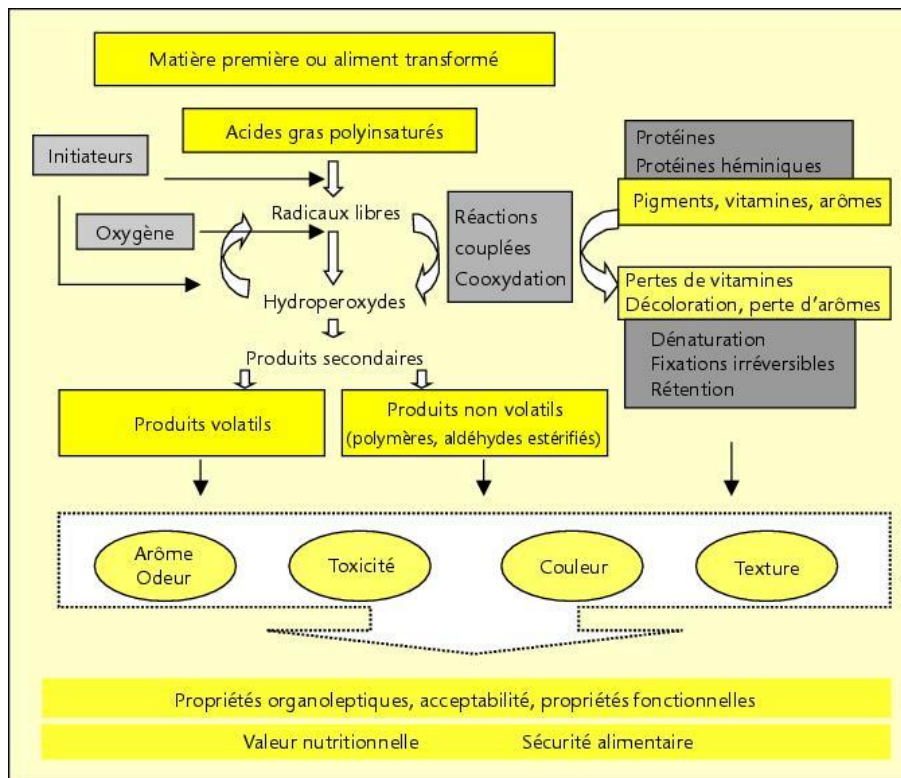


Figure 1. Schéma général des mécanismes de l'oxydation des lipides et de ses conséquences sur les qualités des aliments. Adapté de Genot 2000, Congélation et qualité de la viande, ©INRA Editions [65].

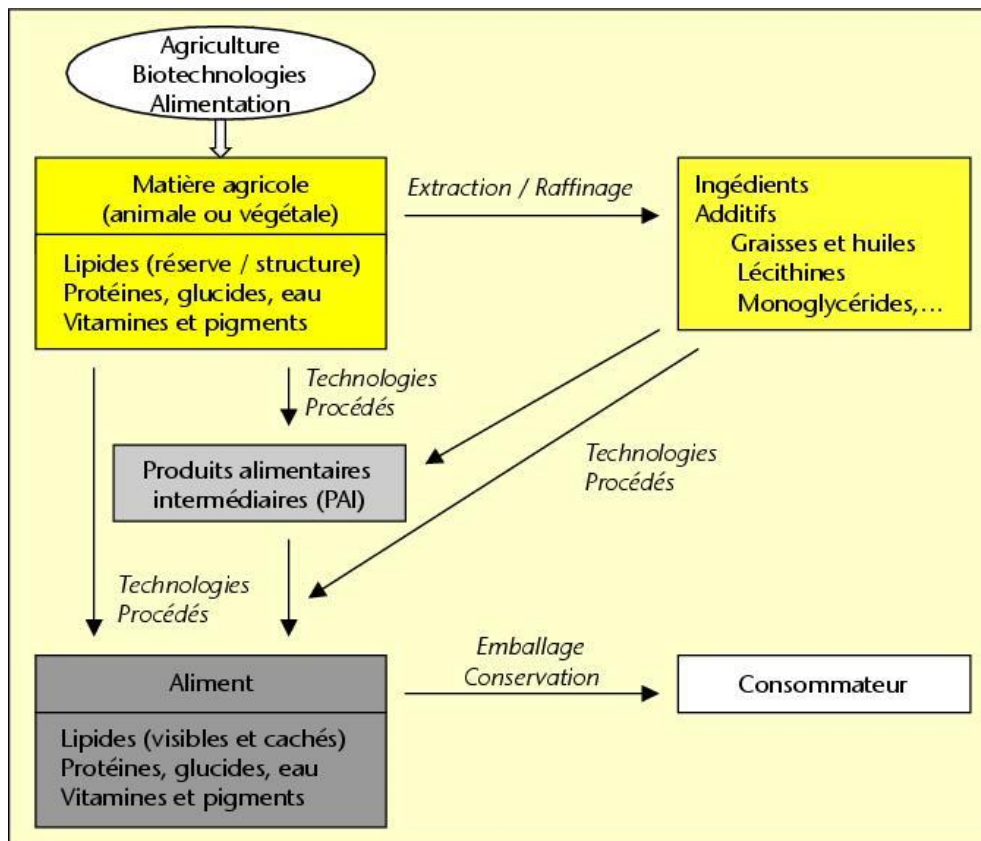


Figure 2. Représentation simplifiée des étapes de transformation des matières premières agricoles en aliments.

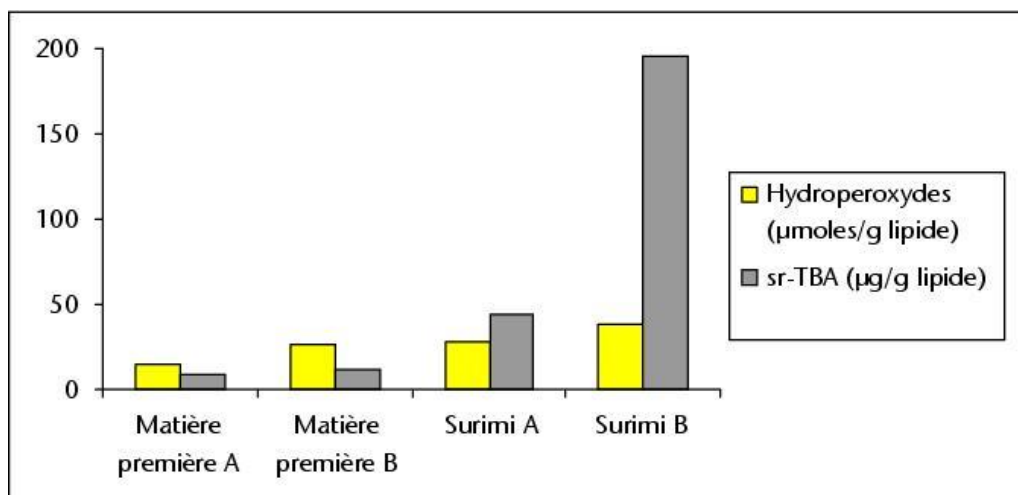


Figure 3. Impact de l'état de fraîcheur du poisson sur la teneur en produits d'oxydation des lipides dans le surimi. Les surimis A et B ont été fabriqués sur une chaîne pilote (Ifremer, Nantes) à partir de chinchards (*Trachurus trachurus*) conservés 6 heures (A) ou 36 heures (B) sous glace. D'après Eymard, 2003 [26].

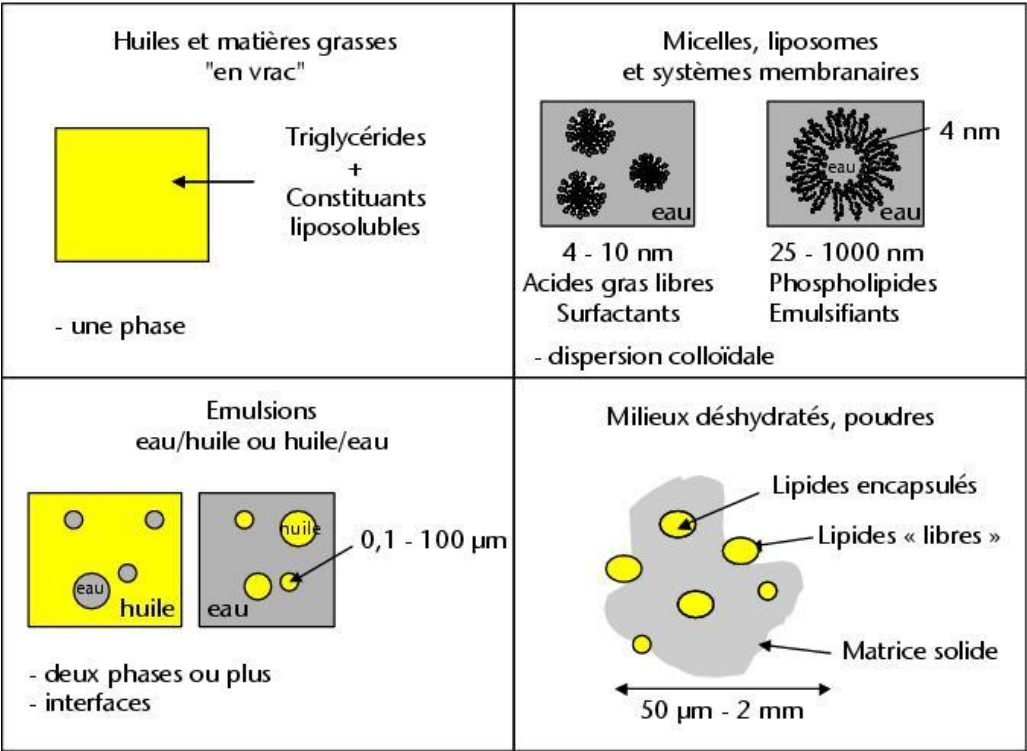


Figure 4. Représentation schématique des différentes organisations des lipides dans les matières premières agricoles et les produits transformés.