

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

ECOLE NATIONALE VETERINAIRE – ALGER

المدرسة الوطنية للبيطرة – الجزائر

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR VETERINAIRE

THEME :
**LES REACTIONS CHIMIQUES ET
PHOTOCIMIQUES DANS LA VIANDE**

**Présenté par : AMIOUR MOURAD
NABI IBRAHIM**

Soutenu le 25 - 06 - 2008

Le jury :

- **Présidente : Dr Mme CHORFI (Maître de conférence).**
- **Promoteur : Dr Mr BESSKHOUD (Maître de conférence).**
- **Examineur : Dr Mme AMIRECHE (Chargé de cours à ENV).**
- **Examineur : Dr Mr HARHOURA (Chargé de cours à ENV).**
- **Examineur : Dr Mme CHAHED (Chargé de cours à ENV).**

Année universitaire : 2007/2008

REMERCEMENT

A Madame CHORFI

Qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de thèse.

Sincères remerciements

A Monsieur BESSKOUAD Y

**qui nous a fait l'honneur de diriger cette thèse et nous a conseillées
dans cette tâche.**

Sincères remerciements

A Madame AMIRECHE, Monsieur

Professeur à l'Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort,

Qui nous a fait l'honneur d'accepter de participer à notre jury de thèse.

Sincères remerciements

DEDICACES

Je dédie ce travail a tout qui me porte de l'amour.

A mon chère père bien aimé.

A qui je la dois ses sacrifices et sa patience.....elle ma mère.

A la mémoire de Bouraoui Ammar.

Nabi ibrahim

DEDICACES

Je dédie ce travail a mes parents.
A mes amis taliani, badroo, bilal, brahim, dakass,

AMIOUR MOURAD

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| Chapitre I : Indicateurs de fraîcheur de la viande rouge et cycle de la myoglobine | |
| I. Indicateurs de fraîcheur de la viande rouge et cycle de la myoglobine | 2 |
| I.1. La couleur de la viande | 2 |
| I.2. La flaveur de la viande | 2 |
| I.3. Evolution des pigments de la viande fraîche au contact de l'air | 3 |
| I.3.1 Oxygénation de la myoglobine en oxymyoglobine | 4 |
| I.3.2 Oxydation de la myoglobine en metmyoglobine | 4 |
| I.3.3 Réduction enzymatique de la Metmyoglobine en myoglobine | 4 |
| Chapitre II : Influence des atmosphères modifiées | |
| II. Influence des atmosphères modifiées | 5 |
| II.1. Usage des gaz conventionnels | 5 |
| II.1.1. Atmosphère contrôlée (O₂, CO₂) | 5 |
| II.1.2. Atmosphère contrôlée sous vide | 5 |
| II.2. Usage des gaz non conventionnels | 6 |
| II.2.1. Le monoxyde de carbone (CO) | 6 |
| II.2.2. L'azote (N₂) | 8 |
| Chapitre III : Les agents antioxydants | |
| III. Les agents antioxydants | 9 |
| III.1. Principe des mécanismes antioxydants | 9 |
| III.1.1. Les radicaux libres | 9 |
| III.1.2. Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage | 9 |
| III.1.3. Formation des radicaux libres et conséquences sur les tissus | 10 |
| III.1.3.1. Formation de l'anion superoxyde(O₂⁻) dans la mitochondrie | 10 |
| III.1.3.2. Autres radicaux libres et exemples d'action | 12 |
| III.1.3.3. Les chaînes radicalaires | 13 |
| III.1.3.3.1. Propagation dans les tissus | 13 |
| III.1.3.3.2. Amplification | 13 |
| III.1.3.3.3. Interruption | 13 |
| III.1.3.4. Les radicaux libres et la qualité de la viande | 14 |

| | |
|---|----|
| III.1.4. Les piègeurs d'oxygène..... | 15 |
| III.1.4.1. Mécanismes individuels de défense contre le radicaux..... | 15 |
| a - Capture directe des radicaux oxygénés libres..... | 15 |
| b - Neutralisation des radicaux libres organiques..... | 16 |
| c - Elimination des composés altérés..... | 16 |
| d - Limitation de la formation des radicaux libres..... | 16 |
| III.1.4.2. Intégration des mécanismes de défense in vivo..... | 16 |
| III.2. Les antioxydants d'origines vitaminiques..... | 17 |
| III.2.1. La vitamine E (α -tocophérol)..... | 17 |
| III.2.2. la vitamine C (acide ascorbique)..... | 18 |
| III.3. Les antioxydants d'origine musculaire..... | 20 |
| III.3.1. La taurine..... | 20 |
| III.3.2. Le carnosine..... | 20 |
| III.3.3. La carnitine..... | 20 |
| III.4. Les antioxydants d'origine végétale..... | 21 |
| III.4.1. Classification des différentes phytomolécules..... | 22 |
| III.4.1.1. les caroténoïdes..... | 22 |
| III.4.1.2. Les composés phénoliques..... | 22 |
| III.4.1.2.1. Les acides phénoliques..... | 22 |
| III.4.1.2.2. Les polyphénols..... | 23 |
| III.4.2. Le pouvoir antioxydant des phytomolécule..... | 26 |
| III.4.3. Quelques exemples de plantes à pouvoir antioxydant..... | 26 |
| III.5. Synergie entre les antioxydants..... | 28 |
| III.6. L'effet pro-oxydant de la lumière | 30 |
| III.7. Les systèmes combinés | 31 |
| III.8. L'emballage actif , l'emballage intelligent | 32 |
| CONCLUSION | 34 |

LISTE DES FIGURES :

| | |
|--|-----------|
| Figure 1: Les différentes formes de la myoglobine..... | 3 |
| Figure 2: Durée de conservation de viandes de bœuf à différentes compositions des gaz et de températures..... | 6 |
| Figure 3: Pourcentage de metmyoglobine sur la surface de viande de bœuf..... | 7 |
| Figure 4: Formation de radicaux superoxydes en parallèle au métabolisme énergétique, par fuite d'électrons à partir de l'ubisemiquinone..... | 11 |
| Figure 5: Initiation, transfert, amplification et atténuation de radicaux libres dans les tissus..... | 14 |
| Figure 6: Effets de flux importants de radicaux libres sur les tissus adipeux..... | 15 |
| Figure 7: Effet d'une supplémentation en vit. E sur la couleur et l'oxydation des lipides..... | 18 |
| Figure 8: Influence du traitement de biftecks de bœuf par la vit C..... | 19 |
| Figure 9: Effet de la carnosine et de la carnitine sur la Metmb..... | 20 |
| Figure 10: Pourcentage de metmyoglobine dans bifteck de bœuf traité avec différent antioxydants dans une atmosphère modifié et stocké à 1°C..... | 29 |
| Figure 11: Le nombre des psychrotrophes dans une plaque de bifteck de bœuf traité avec différent antioxydant emballé dans une atmosphère modifié et stocké à 1°C..... | 29 |
| Figure 12: Les étapes de la photo-oxydation..... | 30 |
| Figure 13: Différents incorporations des additives dans l'emballage active..... | 32 |
| Figure 14: Exemples d'indicateurs temps-températures indiquant la rupture de la chaîne du froid par un changement de couleur..... | 33 |

LISTE DES TABLEAUX :

| | |
|---|-----------|
| Tableau 1: Structure moléculaire des différents acides phénoliques..... | 23 |
| Tableau 2: Structure moléculaire de base des flavonoïdes..... | 24 |
| Tableau 3: Structure moléculaire de quelques polyphénols de différentes catégories..... | 25 |
| Tableau 4: Structure moléculaire de quelques flavanols..... | 26 |
| Tableau 5: Récapitulatif de composés phyto-originares et leurs actions dans la charcuterie.... | 27 |

Liste d'abréviation

MbO₂ : oxymyoglobine
Mb : myoglobine
MetMb : metmyoglobine
O₂ : oxygène
H⁺ : proton H⁺
ATP : Adénosine Tri Phosphate
PH : potentiel d'hydrogène
H₂O : eau
CO₂ : dioxyde de carbone
N₂ : azote
CO : mono oxyde de carbone
CMA : composé atmosphère modifié
H₂O₂ : eau oxygénée
O₂⁻⁰ : anion super oxyde
UQH⁰ : ubisemiquinone
UQ : ubiquinol
SD : succinate deshydrogénase
ND : NADH deshydrogénase
Fe⁺² : fer ferrique
Fe³⁺ : fer ferreux
OH⁰ : radical hydroxyle
NO : monoxyde d azote
ADN : Acide Dioxiribo Nucleique
R⁰ : radical
SH : groupe thiol
Mg : milligramme
Kg : kilogramme
TBARS : ThioBarbituric Acid Reactive Substance
OH : groupe hydroxyle
H : hydrogène
OCH₃ : groupe méthoxyle
UV : ultra violet
SENS : photo sensibilisateur
hν : énergie lumineuse
SENS³ : photo sensibilisateur à l'état triplet excité
O₂¹ : oxygène singulet
FAO : Food And Agriculture Organisation
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique
GY : GRAY
MAP : Modified Atmosphere Packaging

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

La détérioration de l'état des abattoirs, la perte de l'hygiène, la précarité des procédés de stockage, de transport et de vente font de la viande un produit hautement périssable. Le prix de la viande et la prise de conscience du consommateur sur l'aspect sanitaire des aliments nous incitent à étudier les facteurs de stabilité de la viande.

Pour le consommateur les critères d'évaluation sont principalement la couleur et l'odeur. Les viandes d'origine algérienne ou importées de l'étranger suivent parfois des circuits informels et finissent par atterrir avariées chez le consommateur. La rupture de la chaîne du froid, le conditionnement aléatoire et le manque d'hygiène dans les boucheries sont des facteurs qui participent à la fragilité du produit. Il est important de rappeler à ce niveau, qu'il n'existe pas de circuit de distribution de la viande dans notre pays à l'instar de ce qui existe dans les pays développés. La viande est vendue directement chez le boucher. Bien que les services sanitaires des communes contrôlent régulièrement les bouchés, le consommateur est seul juge de la qualité perçue de la chaîne du circuit alimentaire. La couleur rouge vif (synonyme de fraîcheur) est caractéristique de la forme réduite et oxygénée de la myoglobine. Stabiliser cette forme revient à améliorer la stabilité de la viande.

Les techniques de conservation actuellement utilisées restent encore insuffisamment développées pour conserver longtemps la qualité d'une viande fraîche et ainsi maintenir tout son potentiel nutritionnel.

L'objectif de ce mémoire est d'identifier les différentes dégradations chimiques et/ou photochimiques et leurs mécanismes dans les produits carnés et de faire un état des lieux des connaissances sur l'ensemble des procédés susceptibles de retarder et/ou d'inhiber les réactions d'oxydation responsables de la dégradation de la qualité de la viande lors de son stockage.

CHAPITRE I

I. INDICATEURS DE FRAICHEUR DE LA VIANDE ROUGE ET CYCLE DE LA MYOGLOBINE :

1. la couleur de la viande

La couleur de la viande est souvent un facteur limitant son acceptabilité par le consommateur. Cet aspect est devenu encore plus important lorsque la distribution de la viande a évolué de la boucherie traditionnelle à la grande distribution où la viande est emballée et présentée individuellement au consommateur. Ce changement de conditionnement doit permettre d'offrir un produit de couleur aussi proche que possible de celle de la denrée fraîche. D'un point de vue économique; la décoloration ou la variation de la couleur des viandes préemballées se traduit par des pertes financières.

La coloration de la viande est liée à la présence d'un pigment : **la myoglobine**. Ce pigment est une chromoprotéine contenant un atome de fer.(Annexe I). La couleur varie selon l'état d'oxydation de cette dernière. Cette molécule peut se trouver sous 3 formes : oxymyoglobine (rouge vif), myoglobine réduite (rouge pourpre) et metmyoglobine (rouge sombre). La prépondérance de l'une des forme sur les autres est liée à de nombreux facteurs, tant intrinsèques (liés à l'animal), qu'extrinsèques (relatif aux conditions). La maîtrise de ces différents paramètres doit permettre d'offrir aux consommateurs une viande de couleur agréable. (Renerre et Labas., 1987, Renerre., 1990).

2. la flaveur de la viande

Sous le terme ancien de flaveur, il est d'usage de regrouper les perceptions olfactives et gustatives, c'est-à-dire le goût et l'odeur perçue lors de la consommation. La flaveur est assimilée surtout au goût.

Parmi les caractéristiques sensorielles, la flaveur joue un rôle primordial, car elle conditionne en grande partie l'acceptabilité de l'aliment.

L'étude de la flaveur n'est pas une tâche simple en raison de la variété des stimuli mis en œuvre ; l'approche sensorielle permet seulement, soit de détecter la présence de mauvais goût soit de classer l'intensité de la flaveur. la perception de cette qualité est subordonnée au mode de cuisson, mais également à d'autres critères de qualité. Ainsi, la tendreté de la viande, lorsqu'elle varie dans de très larges proportions, rend difficile l'appréciation de la flaveur.

De plus la perception des odeurs est soumise à des variations d'appréciation individuelle importante.

C'est ainsi que certaines personnes percevront des odeurs aux quelles d'autres resteront insensibles.

La flaveur résulte également et surtout de la matière première « viande ». Sur ce point, il convient de souligner que la teneur et la nature des lipides déposés dans le muscle jouent un rôle essentiel. Cet aspect va retenir notre attention sur l'influence des différents facteurs zootechniques impliqués dans le dépôt des lipides. (Pearson et al, 1994).

3. Evolution des pigments de la viande fraîche au contact de l'air

La myoglobine existe sous trois formes et a la propriété, dans certaines conditions, de passer d'une forme à une autre de manière réversible.

Les notations suivantes seront utilisées dans le texte pour désigner les trois formes du pigment:

- MbO₂ pour l'oxymyoglobine (myoglobine oxygénée).
- Mb pour la myoglobine réduite.
- MetMb pour la metmyoglobine (myoglobine oxydée).

La figure ci-dessous représente les différents stades d'oxydation de la myoglobine et de son inter conversion.

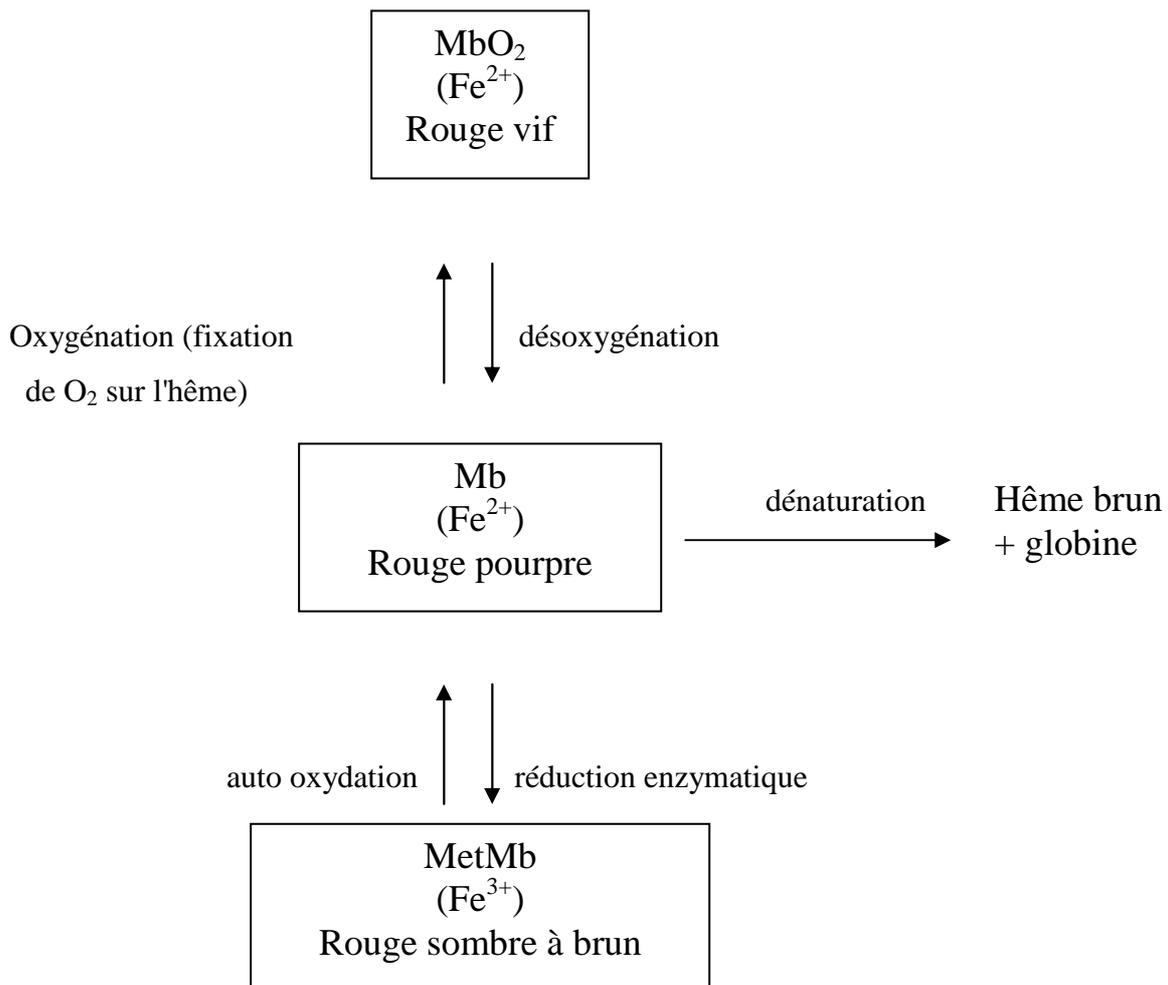


Figure 1 : les différentes formes de la myoglobine.[22]

Les différentes transformations du pigment sont particulièrement évidentes sur la section d'un morceau de viande exposé à l'air.

La surface est rouge vif en raison de l'apparition de MbO₂ au contact de l'oxygène de l'air ambiant. Quelques millimètres en dessous, il existe une couche brune d'épaisseur variable et qui augmente avec le temps de stockage. Cette couche correspond à la formation la MetMb. Sous cette zone, la viande a la couleur rouge sombre caractéristique de la Mb en raison de l'action réductrice du muscle qui persiste après la mort. Un système moderne d'équation a été établi pour expliquer les différentes inter-conversions des pigments.

3-1 Oxygénation de la myoglobine en oxymyoglobine

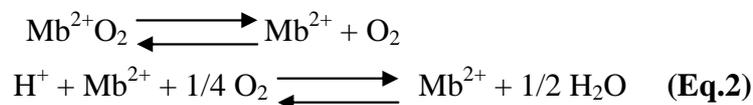
Cette oxygénation se produit immédiatement au contact de l'oxygène de l'air ambiant. La surface de la viande passe d'une teinte rouge sombre (Mb) à une teinte rouge vif (MbO₂).

La réaction d'oxygénation est illustrée par l'équation suivante :



3-2 Oxydation de la myoglobine en metmyoglobine

La formation de la MetMb se produit dans la profondeur du muscle conservé en présence d'air ou en surface d'une viande stockée à basse pression en oxygène. Il a été montré expérimentalement que l'oxygène servant à l'oxydation provient en partie de MbO₂. En effet, la formation de MbO₂ est réversible et l'auto oxydation est directement dépendante de la concentration en ion H⁺ donc du pH. La réversibilité apparaît dans un domaine de pH compris entre 5 et 7, et augmente avec l'acidité. La concentration en oxygène est un facteur déterminant. Aussi le mécanisme suivant a été proposé pour l'auto-oxydation de MbO₂



3-3 Réduction enzymatique de la Metmyoglobine en myoglobine :

Chez l'animal vivant, l'apport constant d'oxygène permet d'avoir un métabolisme en condition aérobie. Après l'abattage, s'installe une glycolyse anaérobie qui transforme le glycogène en acide lactique avec consommation de l'énergie et de l'ATP (Adenosine Tri Phosphate). L'acidité et la faible pression en oxygène induisent l'oxydation de Mb en MetMb. Il a aussi été montré que de nombreuses enzymes de la glycolyse, du cycle de Krebs et de la chaîne de transfert d'électrons, restent potentiellement actives dans la viande même après un stockage réfrigéré.

CHAPITRE II

II. INFLUENCE DES ATMOSPHERES MODIFIEES :

II.1. Usage des gaz conventionnels

II.1.1 Atmosphère contrôlée (O₂ ; CO₂) (film imperméable)

L'utilisation de gaz carbonique conjointement à une concentration suffisante en oxygène permet de maintenir la couleur de la viande pendant la durée du stockage :

- le CO₂ inhibe le développement bactérien responsable de la décoloration sans affecter la formation de la MetMb.
- l'O₂ assure le maximum d'oxygénation du pigment et maintient la MbO₂ sans affecter l'effet inhibiteur de CO₂.

Les atmosphères couramment utilisées sont constituées de 20% de CO₂ et de 80% d'oxygène. Cette composition permet de maintenir efficacement la coloration de la viande.

A titre d'exemple, une atmosphère constituée de 15% de CO₂ et 85% O₂ permet de maintenir la couleur d'un steak bovin pendant au moins 20 jours à - 1°C, contre 6 jours à l'air.

Des atmosphères contenant au moins 40% de CO₂ et 23% de O₂, le reste étant constitué d'azote, permettent de prolonger la conservation de toutes les viandes réfrigérées (Figure 2).

II.1.2. Atmosphère contrôlée sous vide

Le conditionnement sous vide *c'est-à-dire* sous un film imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, permet :

- de réduire les pertes de poids due à la déshydratation.
- de diminuer la croissance bactérienne responsable de l'altération en surface.
- de préserver la couleur du muscle frais.

Le degré du vide appliqué (élimination complète ou partielle de l'air atmosphérique) a une grande influence sur la décoloration de la surface de la viande.

A température constante de réfrigération, plus le vide est poussé, plus l'assombrissement de la couleur est rapide. Plus la viande est conservée sous une basse pression, plus le retour à la couleur rouge vif est rapide lors de l'ouverture de l'emballage.

Temps (jours)

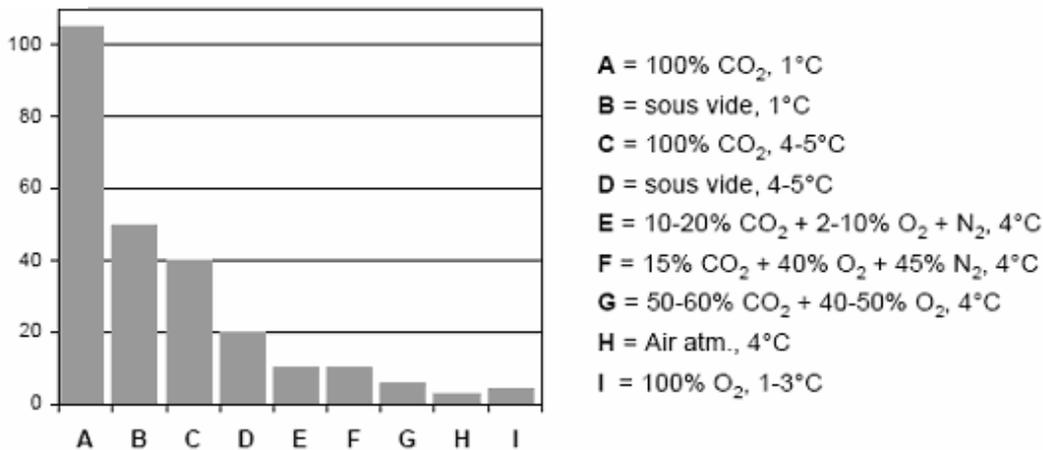


Figure 2 : Durée de conservation de viandes de bœuf à différentes compositions des gaz et de températures. [10]

Dans le cas d'une viande bovine à pH > 5.8, il est déconseillé d'effectuer un conditionnement sous vide en raison d'une couleur verdâtre d'origine bactérienne et de la production de H₂O₂. Ce dernier est très oxydant et génère facilement des radicaux OH° responsable de la dégradation de la matière organique.

II.2 Usage des gaz non conventionnels

II.2.1. Le monoxyde de carbone (CO)

L'utilisation d'une atmosphère constituée de monoxyde de carbone (CO) stabilise la couleur de la viande; D'une part, la vitesse de réduction de la MetMb est augmentée considérablement et d'autre part, l'oxydation ultérieure de la myoglobine est réduite pour prévenir la formation de la carboxymyoglobine (CarboxyMb).

Le monoxyde de carbone a une affinité 200 fois supérieure à celle de l'oxygène pour la myoglobine et la CarboxyMb. Il permet d'obtenir une viande rouge vif extrêmement stable vis-à-vis de l'oxydation.

De nombreux auteurs ont testé différentes concentrations en CO comme atmosphère de stockage pour améliorer la conservation de la couleur de la viande.

Par exemple la viande de bœuf emballée dans une atmosphère contenant 1% de CO et stockée à 0 c° ± 1 a moins de 30% de metMb après 29 jours de stockage à 0 C°.

Pour une période équivalente de stockage et sous une atmosphère de 0.75% en CO, la concentration en MetMb est portée à 40%.

Ce pourcentage de MetMb pourrait être considéré comme une limite d'acceptation par le consommateur selon HSIN et ZIPSER, 1971. L'effet de la concentration en CO sur le pourcentage de MetMb est reporté à la figure 3. A première vue, le pourcentage de MetMb augmente sensiblement avec le temps de stockage et en fonction de la concentration en CO.

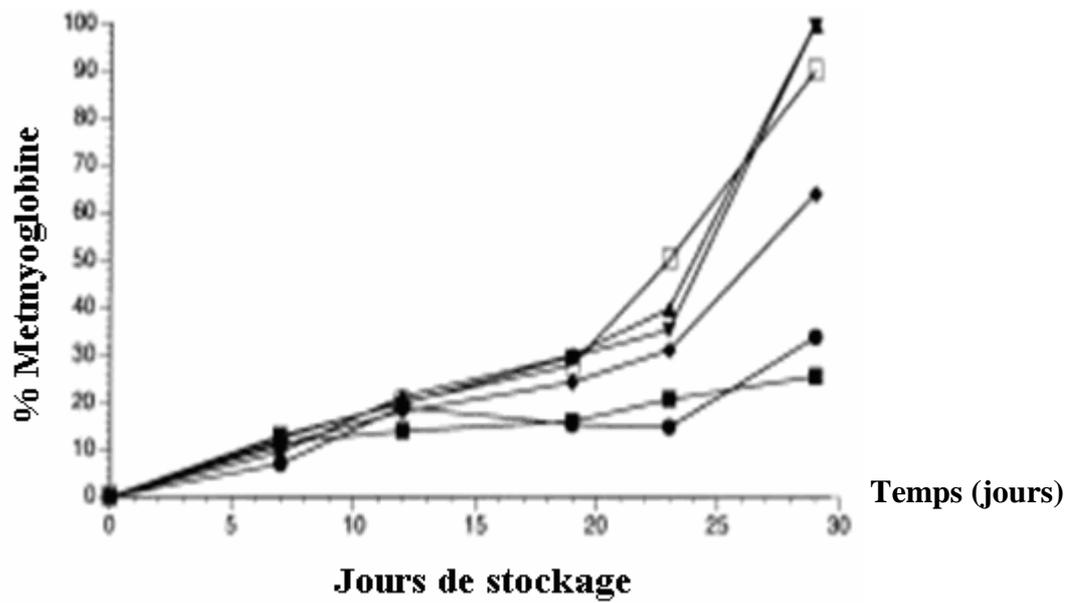


Figure 3 : Pourcentage de Metmyoglobine sur la surface de viande de boeuf stocké à 1±1° en atmosphère : (□) CMA : 70% O₂ + 20% CO₂ +10% N₂ Et une atmosphère LO-CO : 24% O₂ +50% CO₂ +25 à 26% N₂ +CO Au concentration suivant (▲) 0.1%, (▼) 0.25%, (◆) 0.5%, (●) 0.75%, (■) 1%. [42]

L'ingestion de viande traitée par CO risque de poser un problème de toxicité. En effet, CO peut être libéré dans l'intestin et absorbé par l'hémoglobine sanguine pour former la carboxyhémoglobine.

Cependant, l'utilisation de 1 % en CO dans des atmosphères enrichies en CO₂ (50%) et N₂ (49%) permet d'augmenter la durée de conservation de la viande due à l'effet bactériostatique de CO₂, tout en maintenant une couleur attractive par l'effet de CO. Dans ce cas, le risque de toxicité de la viande est limité et ne représente pas de danger sanitaire. Cet aspect permet de faire remarquer l'importance de combiner plusieurs types de gaz pour obtenir une synergie.

II.2.2. L'azote (N₂)

Le remplacement partiel ou complet de l'air par de l'azote gazeux permet aussi de prolonger la durée de conservation de la viande réfrigérée en s'opposant au développement des microorganismes aérobiques.

Une concentration en azote de 99% favorise la stabilisation de la couleur rouge pourpre (Mb) de la viande bovine en surface.

CHAPITRE III

III. LES AGENTS ANTIOXYDANTS :

III.1. Principe des mécanismes antioxydants

III.1.1 Les radicaux libres

Les radicaux sont des composés caractérisés par une structure électronique déséquilibrée qui leur confère une grande réactivité sur les constituants organiques et sur les structures cellulaires. Ils se forment de façon inévitable en parallèle au métabolisme énergétique et par une multitude d'autres voies. Ils favorisent généralement le bon fonctionnement de l'organisme et la bonne santé des mammifères. Cependant, en excès, ils peuvent être néfastes. En dehors de toute situation pathologique, la production des radicaux est activée par toute situation de stress. Cette dernière, ce produit lors de manipulations maladroites ou brutales des animaux.

D'autres facteurs comme : une activité physique intensive telle que la marche pendant une durée inhabituelle, et un climat froid par exemple chez l'agneaux en croissance. En effet, après une diminution moyenne de 5°C de la température environnante en 12 heures, la fragilité des globules rouges est considérablement augmentée. Une suralimentation et/ou un déséquilibre alimentaire sont capables aussi d'augmenter sensiblement la production des radicaux. Par exemple, l'excès ou la carence de cuivre par rapport aux besoins peuvent se traduire par un ralentissement de la croissance et éventuellement la mort des animaux, ainsi que par une baisse de la qualité des carcasses (conformation et/ou couleur).

III.1.2 Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage

En dehors de toutes pathologies, une première origine des phénomènes radicalaires est la formation initiale de l'anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$, le plus courant des radicaux oxygénés libres. Le premier mécanisme impliqué est la combinaison directe de l'oxygène apporté aux cellules avec les électrons qui échappent à la chaîne respiratoire. (AUROUSSEAU, 2002).

Cet anion superoxyde peut alors dismuter soit spontanément, soit de façon enzymatique pour donner de l'eau oxygénée (H_2O_2), qui peut à son tour se transformer en radical hydroxyle OH^{\cdot} , le plus réactif des radicaux oxygénés libres.

L'oxygène peut également réagir avec les électrons produits lors de la détoxification de l'organisme par les cytochromes, et de l'élimination des xénobiotiques, toxines ou composés peroxydés. (Guengerich, 1991).

III.1.3 Formation des radicaux libres et conséquences sur les tissus

III.1.3.1 Formation de l'anion superoxyde($O_2^{\cdot-}$) dans la mitochondrie

La mitochondrie est l'un des sites de prédilection de la production de radicaux oxygénés. Cette source est naturelle et très sensible à l'alimentation et à l'environnement des animaux.

En absence de toute pathologie ou de tout déséquilibre prononcé, la fuite des électrons intervient en fin de déroulement des processus énergétiques du métabolisme. Le transfert des électrons entre les complexes I (NADH FMN déshydrogénase, ND) et II (succinate déshydrogénase, SD), d'une part, et les complexes III et IV (cytochromes a, b et c) d'autre part, fait appel au coenzyme Q mitochondrial (ubiquinone, UQ), réduit en ubiquinol (UQH) au niveau des complexes I et II et oxydé sous sa forme radicalaire ubisemiquinone (UQH^{\cdot}). Cette dernière se transforme en ubiquinone lors du transfert des électrons au complexe III (voir figure 4).

Lors de ce cycle, une partie des électrons s'échappe à partir de la forme intermédiaire radicalaire, UQH^{\cdot} , du coenzyme Q, pour réagir directement avec l'oxygène dissous dans le cytoplasme et former les anions superoxydes radicalaires, $O_2^{\cdot-}$. (AUROUSSEAU, 2002)

Ce phénomène de fuite des électrons intervient parce que les deux enzymes qui assurent l'approvisionnement de la chaîne respiratoire en énergie (électrons et protons), ND et SD, présentent un potentiel d'activité conjoint supérieur à celui de la réutilisation des électrons *c.à.d.* la cytochrome oxydase (complexe IV).

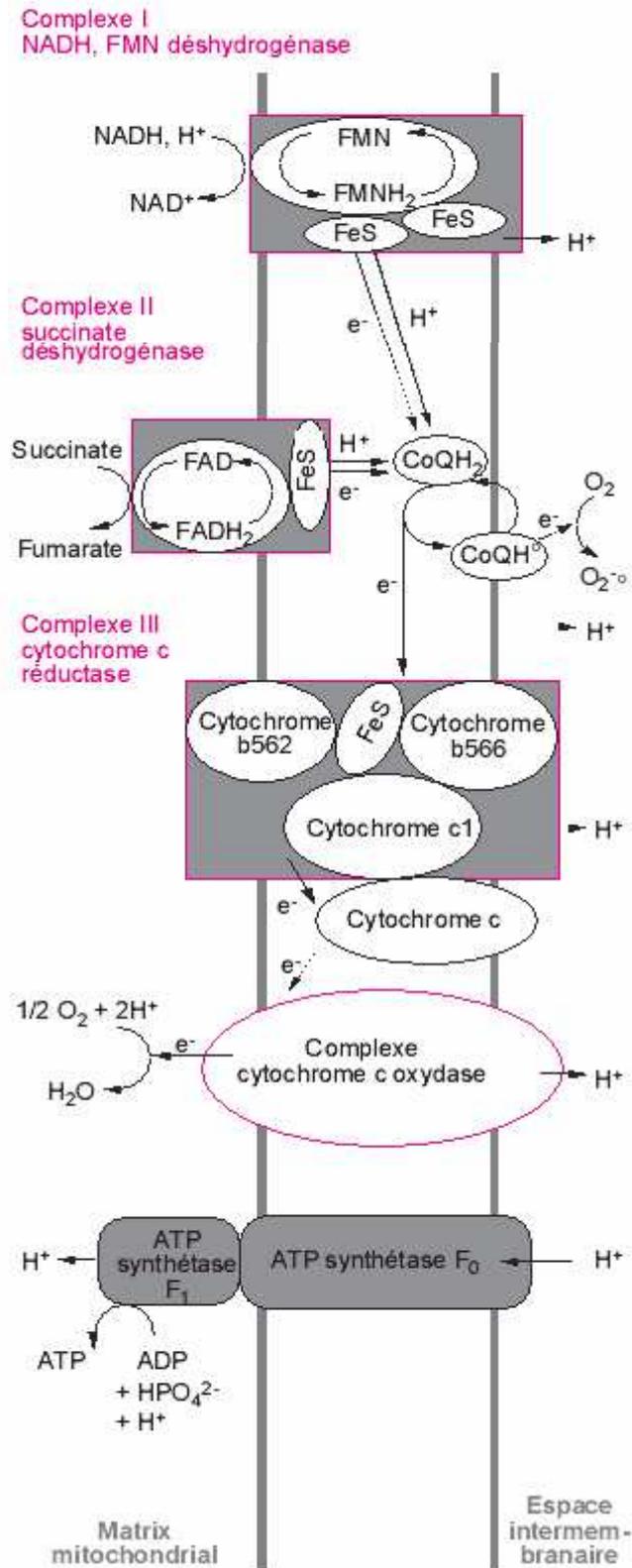


Figure 4 : Formation de radicaux superoxydes en parallèle au métabolisme énergétique, par fuite d'électrons à partir de l'ubisemiquinone. [05]

Au repos, 1 à 5 % des électrons échangés dans la chaîne respiratoire sont utilisés pour former l'anion superoxyde. (Dawson et al., 1993).

La production de radicaux libres ($O_2^{\circ-}$ et OH°) au niveau de la chaîne respiratoire augmente avec l'activité de celle-ci. Après une augmentation de l'apport de nutriments énergétiques ou après un apport accru d'oxygène. (Boveris et Chance, 1993)

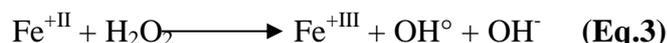
Des flux de radicaux particulièrement intenses susceptibles de causer de graves dommages aux tissus intestinaux en absence de défenses antiradicalaires, sont observés dans ces tissus, sièges d'intensités élevées. (Martenson et al., 1990).

La production du radical superoxyde dans la mitochondrie est fortement accrue chez les sujets catabolisant des acides gras ou victime de cétose. (JAIN et al., 1998)

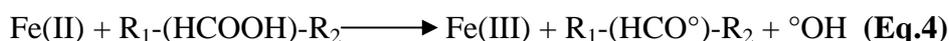
III.1.3.2 Autres radicaux libres et exemples d'action.

De nombreux mécanismes, autres que la formation de l'anion superoxyde dans la mitochondrie, conduisent à la formation de $O_2^{\circ-}$ et à d'autres radicaux. Parmi ceux-ci, l'oxydation des acides gras, qui s'accompagne de la formation de H_2O_2 et la peroxydation ménagée des acides gras polyinsaturés par O_2 tissulaire. En présence d'ions minéraux libres, des cycles d'oxydo-réduction rapides peuvent être induits et conduire à des flux intenses de radicaux. Nous nous limiterons à ce niveau à la présentation de deux exemples particulièrement représentatifs.

1- la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux permet de produire les radicaux OH° : (HALLIWELL et GUTTERIDGE., 1984).



2- la réaction du fer avec des peroxydes organiques permet aussi de produire OH° :



Le radical OH° est très réactif et attaque avec beaucoup d'efficacité les lipides et les protéines. Ce processus néfaste induit une dégradation moléculaire pouvant perturber durablement le fonctionnement cellulaire. (RADI et al., 1991., HALLIWELL et CHINICO, 1993).

Il existe une dualité des effets des radicaux. Celle-ci est illustrée par le radical de monoxyde d'azote NO° . Ce dernier résulte de l'oxyde nitrique synthétase NOS. Quelques fonctions essentielles de NO° sont : la régulation de la contraction et de la relaxation des muscles lisses des vaisseaux sanguins de grande taille, l'absorption de l'eau dans le tractus digestif, la stimulation des vitesses de croissance, la transmission des signaux et la régulation du métabolisme de la cellule. (DERACHE, 1993, IZZO et al., 1998).

L'intensification du flux de formation de NO° dans l'organisme lui confère une activité antimicrobienne utile. Mais, en parallèle, ce flux intense provoque aussi des phénomènes inflammatoires après inhibition des enzymes.

III.1.3.3. Les chaînes radicalaires

La présence des phénomènes radicalaires sont utiles au bon fonctionnement de l'organisme, mais lorsque l'intensité des ces phénomènes augmentent, des altérations de tous les tissus et leurs composants (lipide, protéine, glucide et ADN) sont observées. (HALLIWELL et CHIRICO 1993 ; JAESCHKE. 1995).

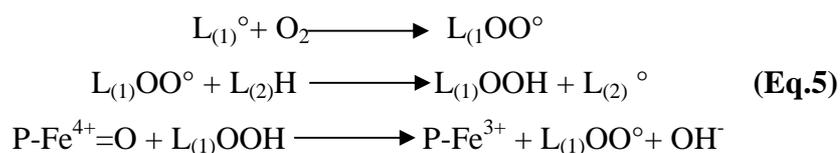
III.1.3.3.1. Propagation dans les tissus

La diffusion des radicaux libres oxygénés dans le cytoplasme à travers les membranes, détruit tous les composants cellulaires éloignés de leurs sites de production. (Boveris et Al., 1992). L'attaque des lipides et des protéines permet la transmission du caractère radicalaire soit à l'intérieur d'une même molécule, ou à l'intérieur d'un même tissu d'une molécule à une autre. (Neuzil et Al., 1993).

Ces molécules qui sont impliquées dans ce transfert peuvent être de même nature ou de nature différent.

III.1.3.3.2 Amplification

Les radicaux organiques présentent la particularité d'assurer, après réaction avec l'oxygène ou après les interactions avec les formes oxydées des pigments héminique, l'enchaînement des réactions pour la formation de deux radicaux organiques. Par exemple les radicaux lipidiques L (n) L (n,OO°), les protéines radicalaires suivent le même schéma réactionnel :



Soit un bilan :



En absence de composants de défense des pathologies graves peuvent apparaitre pouvant aller jusqu'à la mort de l'animal (NEUZIL et al., 1993).

III.1.3.3.3 Interruption

Un apport massif des enzymes spécialisés dans la défense peut interrompre la propagation des phénomènes radicalaires.

La réaction de deux radicaux organiques aboutit à la formation de peroxyde et à l'interruption momentanée de la chaîne radicalaire. (CHAN et DECKER 1994).

En présence de métaux libres de réagir avec l'oxygène et d'assurer la formation de nouveaux radicaux organiques qui induiraient la reprise de la propagation et de l'amplification des chaînes radicalaires (Yu 1994) ; la propagation est inhibée.

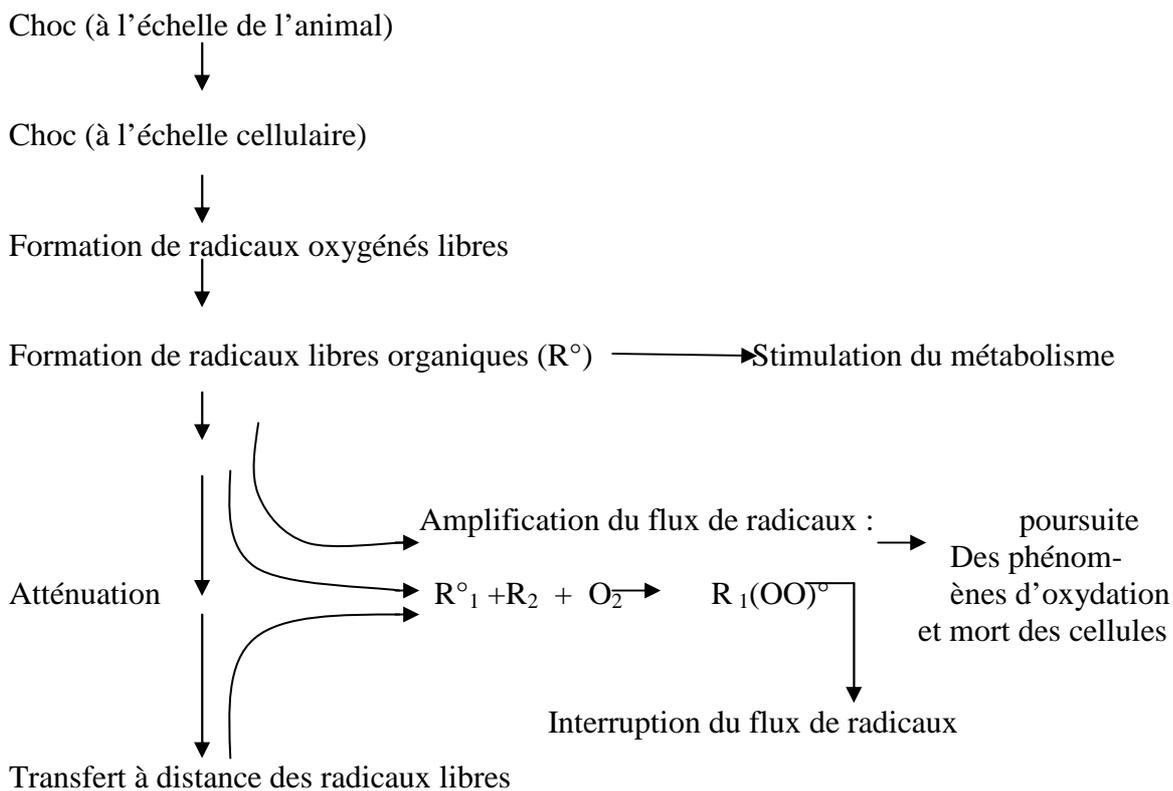


Figure 5 : Initiation, transfert, amplification et atténuation de radicaux libres dans les tissus.

[05]

III.1.3.4 Les radicaux libres et la qualité de la viande:

Les consommateurs exigent une plus grande sécurité alimentaire ce qui accorde une grande importance à l'aspect qualitative de la viande et limite la présence des substances néfaste pour la santé humaine.

Lorsque l'intensité des phénomènes radicalaires augmente, elle provoque des effets négatifs sur la flaveur. L'oxydation des tissus musculaires et des tissus adipeux favorise la diffusion de O₂ et des bactéries dans les tissus altérés (ANDERSON et al., 1991). L'apparition de défauts de coloration des tissus s'accompagne de l'augmentation de la teneur en eau. La dégradation induite s'oriente du compartiment interne au compartiment externe du muscle.

Une viande apte à la conservation ne s'oxyde qu'en surface, par contre la diffusion de O₂ et des microorganismes favorise la propagation des phénomènes radicalaires en profondeur (AUROUSSEAU, 2002). De ce fait en résulte une dégradation importante des composés nutritionnels de la viande. A cela s'ajoute des risques d'intoxication alimentaire important.

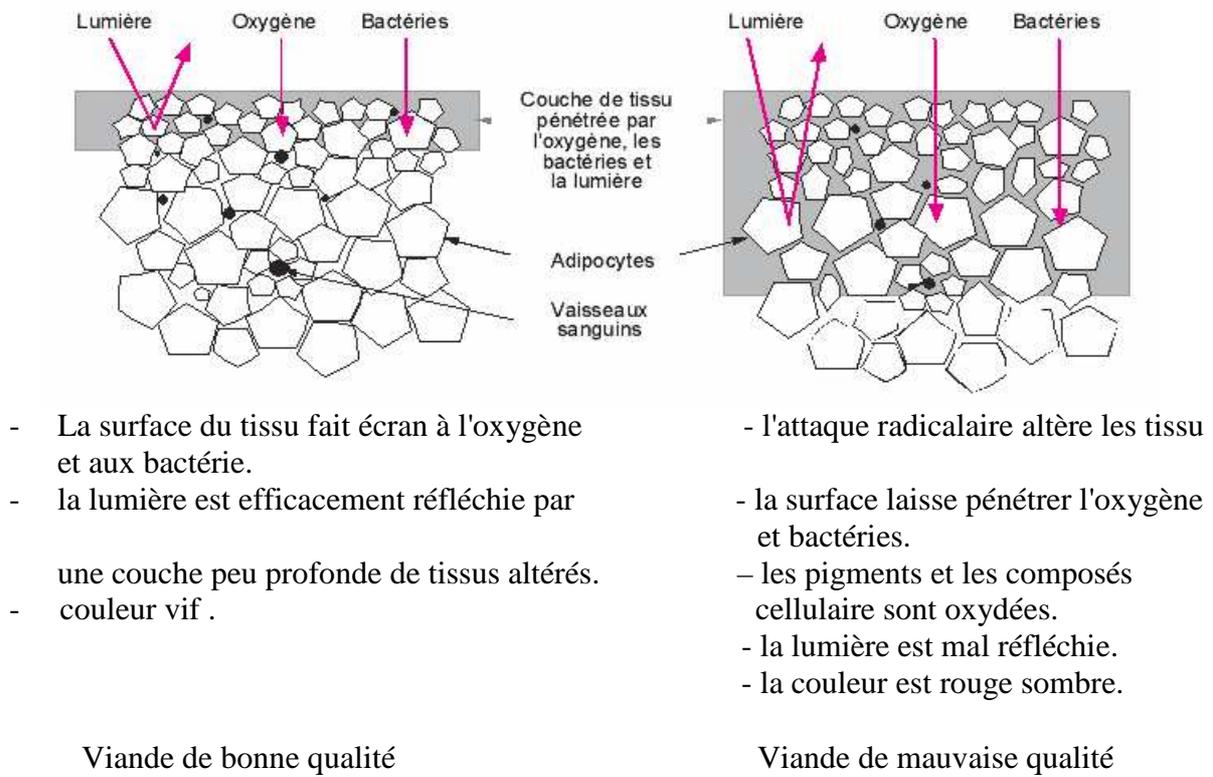


Figure 6 : Effets de flux importants de radicaux libres sur les tissus adipeux. [05]

III.1.4 Les piègeurs d'oxygène

Les radicaux oxygénés peuvent être piégés selon divers mécanismes :

III.1.4.1 Mécanismes individuels de défense de l'organisme contre les radicaux

a/ Capture directe des radicaux oxygénés libres

Cette capture est assurée par des piègeurs chimiques ou par des enzymes situées au voisinage du lieu de production initial des radicaux.

Le glutathion, certains dipéptides, les protéines riches en groupe thiol (SH), les polyamines, la vitamine A et C, l'ubiquinol, les flavonoides...etc sont parmi les composés qui interviennent dans l'inhibition des phénomènes radicalaires.

Les systèmes enzymatiques interviennent selon un mécanisme en chaîne. Les enzymes impliquées sont de type superoxyde dismutase. Cette dernière est cupro-dépendante et élimine le

radical superoxyde en le transformant en peroxyde d'hydrogène. Le glutathion peroxydase et le catalyseur qui élimine le radical peroxyde d'hydrogène (YU, 1994, CHAN et DECKER, 1994).

Le glutathion réductase qui régénère le glutathion réduit et le glucose 6 phosphate qui fournit les liaisons riches en énergie nécessaire au fonctionnement de la chaîne de réaction (AMSTAD et al. 1991).

b/ Neutralisation des radicaux libres organiques formés après attaque des tissus par les radicaux oxygénés libres

La vitamine E inhibe la propagation des chaînes radicalaires dans les lipides par contre aucun effet de protection directe des protéines n'est observé (Ogo et al., 1996).

La vitamine C protège les protéines sans protéger les lipides, mais intervient aussi dans la régénération de la vitamine E (JORE et FERRADINI, 1998). Ainsi la vitamine C produit une protection synergique très efficace.

c/ Elimination des composés altérés

Une série de mécanismes permettent de réparer les tissus et d'éliminer tous les composés altérés. Exemple :

Le glutathion transférase et la thiorédoxine permettent aux protéines de reprendre leurs conformations initiales (SHAN et al., 1990).

Les cytochromes P450, les lipoxygénases, les cyclooxygénases éliminent les composés altérés ou les xénobiotiques de l'organisme. (RYTER et TYRREL., 1999).

d/ Limitation de la formation des radicaux libres

Toute augmentation des apports de nutriment vers la mitochondrie provoque une augmentation du flux de radicaux, mais l'augmentation de l'équipement des mitochondries limitent la formation des radicaux libres (Ricquier et Bouilland, 2000).

III.1.4.2 Intégration des mécanismes de défense in vivo

Rappelons que la carnosine, l'ubiquinol, la vitamine C, les flavoïdes piègent directement les radicaux libres. La vitamine E protège et restaure l'intégrité des lipides membranaires.

Les apports alimentaires de ces composés, en particulier la vitamine E, ne sont efficaces que jusqu'à un seuil d'assimilation limite de l'organisme. De plus, les concentrations de ces composés augmentent plus rapidement dans le sang que dans les tissus, et pour obtenir une protection optimale des tissus musculaires des bovins de 4 mois, la supplémentation doit être faite pendant 2 mois (ARNOLD et al., 1993, SCHELLING et al., 1995).

L'efficacité des composés protecteurs est modifiée par des interactions avec d'autres facteurs. L'excès de vitamine A stimule les chaînes radicalaires en milieu à haute teneur en O₂, alors qu'en présence de basse teneur en O₂, cette vitamine protège plus efficacement les lipides que la vitamine E. Il est ainsi possible de déduire que la vitamine A est plus efficace que la vitamine E pour protéger les acides gras polyinsaturés (PALOZZA et al., 1995).

III.2. Les antioxydants d'origines vitaminiques

III.2.1 La vitamine E (α -tocophérol)

La vitamine E (ou α tocophérol) (Annexe II) est un antioxydant naturel qui permet de limiter l'oxydation des lipides et des pigments de la viande, responsable respectivement de l'altération de la flaveur et de la couleur pendant la conservation.

Un enrichissement de la viande en vitamine E peut être réalisé par une supplémentation importante dans la ration (RASKIN et al., 1997). En raison de liposolubilité de la vitamine E, il convient de multiplier les apports alimentaires des animaux par 10, pour doubler la teneur dans la viande maigre qui sera issu de ces animaux.

L'ajout dans la ration de la vitamine E fixée dans le muscle lors du vivant de l'animal présente une efficacité plus importante que celle qui serait ajoutée directement sous forme d'additif alimentaire dans la viande lors de la transformation. L'incorporation directe de vitamine E dans la viande n'est pas possible pour des raisons techniques.

Même dans le cas où les animaux produisent une viande maigre, il s'avère intéressant de supplémenter la viande en vitamine E surtout si cette viande est destinée à être distribuée sous forme préemballée. Nous citerons à titre d'exemple que l'ajout d'un supplément de 1000 mg de vitamine E par jour à une ration classique d'engraissement (contenant 12.5 mg/kg d'aliment) chez des bovins de race culard ne permet d'observer une moindre diminution de la couleur rouge qu'au delà du 4^{ème} jour de conservation. Ceci qui indique une décoloration moindre de la viande et une oxydation très faible des lipides. Les résultats indiquent en générale une flaveur préservée même après 14 jours de conservation en barquettes sous film étirable exposé à la lumière (RASKIN et al., 1997).

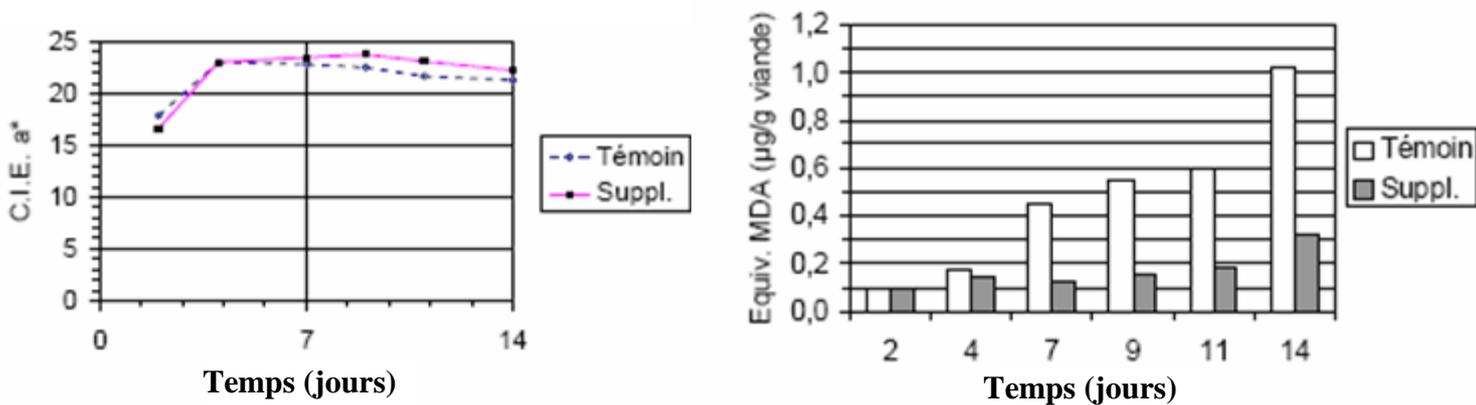


Figure 7 : Effet d'une supplémentation en vit. E (1000 mg/j/animal) de la ration de des bovins de race culard sur la couleur (CIE a*, exprimant la teinte rouge) et l'oxydation des lipides (test TBA, résultats exprimés en µg équivalent malonadéhyde/g viande) au cours de la conservation de la viande en barquettes sous film étirable durant 14 jours à 4°C. [53]

III.2.2. la vitamine C (acide ascorbique)

L'acide ascorbique a pour première fonction d'être une molécule antioxydante.(Annexe II) Les chimistes se sont aperçus que l'addition de la vitamine C était susceptible de ralentir ou d'inhiber la détérioration par l'oxygène de certains composés organiques et le rancissement des matières gras.

L'utilisation de l'acide ascorbique et de ses dérivés dans la viande permet d'obtenir deux types d'action : antioxydant ou réducteur. Généralement, la dose préconisée est de 200 mg/kg.

Parmi les activités de la vitamine C on peut citer :

- **Activité antioxygène :**

Le but de l'ajout de la vitamine C est de prolonger la durée de conservation des produits alimentaires. En effet, cette vitamine influe sur la stabilité chimique et permet de stabiliser la couleur et l'odeur des viandes en fixant les ions NO^{2-} destinés à la myoglobine ou à d'autres sites, ce qui a pour effet de limiter la formation des nitrosamines (MULTON, 1992).

- **Activité réductrice :**

La réaction d'oxydo-réduction entre les nitrites et l'acide ascorbique ou ses sels conduit à la formation de NO et de l'acide déhydroascorbique.

Dans un milieu comme la viande, la réaction précédente favorise la réaction de la nitromyoglobine. En effet, le pH du milieu est abaissé par l'acide ascorbique, ce qui permet la formation de pigment grâce à la présence de la vitamine C. La dose des nitrites alors abaissée à des valeurs respectant la sécurité microbiologique de la viande (MULTON., 1992).

- **Activité de stabilisation du pigment :**

Il a été observé que la couleur du pigment est plus stable en présence de lumière ou de chaleur lorsqu'on ajoute de l'acide ascorbique. De plus, son addition freine la formation des radicaux libres

issue de la photooxydation (les peroxydes responsable de la dissociation du pigment). Cette vitamine peut être aussi associée à l'action de la vitamine E (MULTON, 1992).

La figure 8 montre clairement l'influence de l'ajout de l'acide ascorbique dans la formation de Metmb, la rougeur et le taux d'oxydation des lipides(TBARS). L'effet démontré par Djenane et al., 2001 ne devient évident qu'après 18 j de stockage. Une différence significative entre l'échantillon non traité (dit « control ») et celui traité avec la vitamine C apparaît. En effet, le traitement montre une inhibition dans la formation TBARS et une oxydation de la Mb qui n'excèdent pas 50% de la Metmb après 29 j. Inversement, pour une même période de temps, 100% d'oxydation de Mb est observée pour la viande témoin.

il est à souligner que la valeur de rougeur (CIE a*) est plus basse dans les lots non traités, avec une note inférieure à 5 pour une durée de 29 j. En revanche, cette valeur passe à 10 pour la viande traitée à la Vit C, ce qui reflète une différence pointue dans l'index de rougeur.

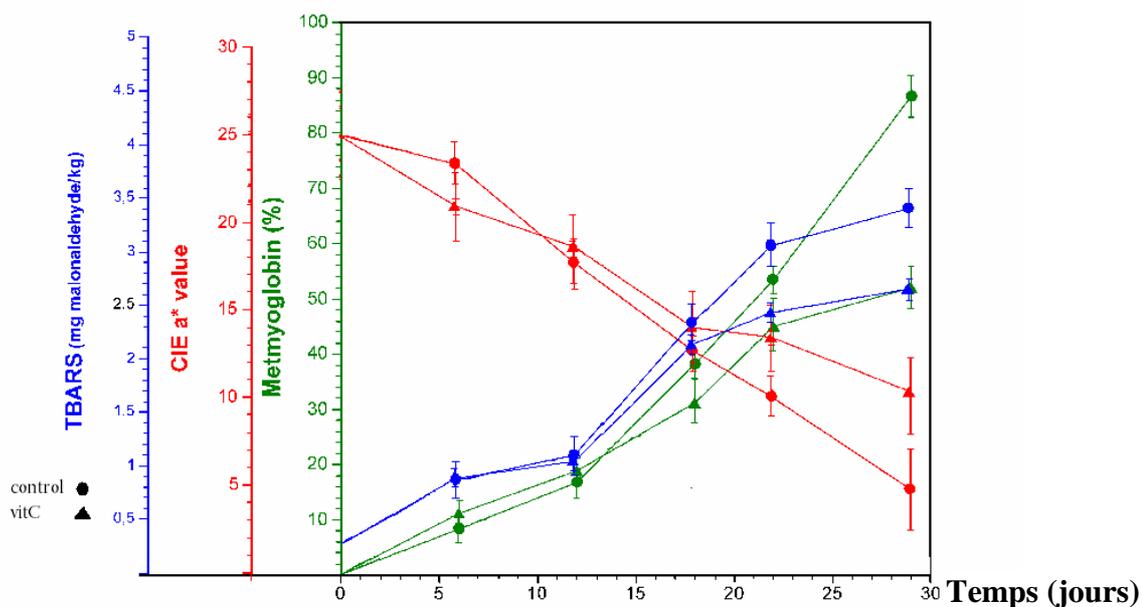


Figure 8 : Influence du traitement de biftecks de bœuf par la vit C. Trois paramètres sont étudiés : la Metmb, la TBARS et CIE a*(la rougeur). Les échantillons sont maintenus sous atmosphère contrôlée (70% O₂, 20% CO₂, 10% N₂). [19]

III.3. Les antioxydants d'origine musculaire

En plus de l'emballage sous atmosphère modifiée, l'incorporation de antioxydants protège les lipides de l'oxydation et stabilise la forme oxymyoglobine (O'Grady et al., 1996). Pour des raisons de sureté, la recherche s'oriente actuellement sur la substitution des antioxydants chimiques par des substances naturelles.

III.3.1. La taurine

la taurine est une substance naturelle. Elle est considérée pour son activité anti-oxydante (SIQUEIRA et al., 1998) ; c'est un acide aminé libre abondant dans le cytosol et agit en tant qu'antioxydant dans une variété de systèmes que se soit in vitro ou in vivo (TRATCHMAN et STURMAN, 1996).

III.3.2. Le carnosine

est un bi-peptides *β -alanyle-histidine* présent dans le muscle(Annexe I) du porc, du bœuf ou de poulet à une concentration respective de 4.0, 8.0, 15 mM de carnosine (CRUSH, 1970). Cette substance permet d'empêcher l'oxydation des lipides. Le mécanisme antioxydant consiste à favoriser la formation de chélate avec les métaux et de piéger les radicaux libres. (DECKER, CRUMB et CALVERT, 1992).

III.3.3. La carnitine

La fonction primaire de la L-carnitine est de permettre l'entrée des acides gras estérifiés dans la matrice mitochondriale où l'Oxydation se produit. (LAHJOUJI et al., 2001). La L-carnitine joue également un rôle dans l'oxydation peroxisomal des acides gras (JAKOBS et WANDERS ,1995; WANDERS, 2000). La L-carnitine peut être trouvée acétylé (acetylcarnitine) composé libre ou estérifié. La L-carnitine acétylée semble jouer un rôle dans deux métabolismes différents :un rôle de transporteur d'acyle d'un organe à l'autre et un rôle de détoxification (LHEUREUX et al., 2005).

La figure 8-a, b et c présente les effets induits par l'addition de la canosine et de la carnitine sur la formation de Metmb (fig.9-a) la valeur de la couleur rouge (CIE a*) (fig.9-b); et le TBARS (fig.9-c) (D.DJENANE et al, 2004).

Ces résultats démontrent que l'addition de carnosine inhibe l'oxydation de Mb dans les filets de bœuf. En effet, le pourcentage de metMb n'excède pas 30% après 28 jours de stockage avec une valeur de CIE a* assez convenable. Il est à rappeler qu'avec la carnitine et la viande témoin les pourcentages respectifs sont de 62 % et 72%.

La carnosine exerce une inhibition significative de formation de TBARS. Cette protection considérable est confortée par les résultats obtenus par d'autres chercheurs avec les résultats de (DECKER et CRUM, 1991 ; ZHOU et DECKER, 1999 ; et SANCHEZ-ESCALANTE et al., 2001-2003). La carnitine ne présente qu'une faible inhibition vis-à-vis de l'oxydation des lipides.

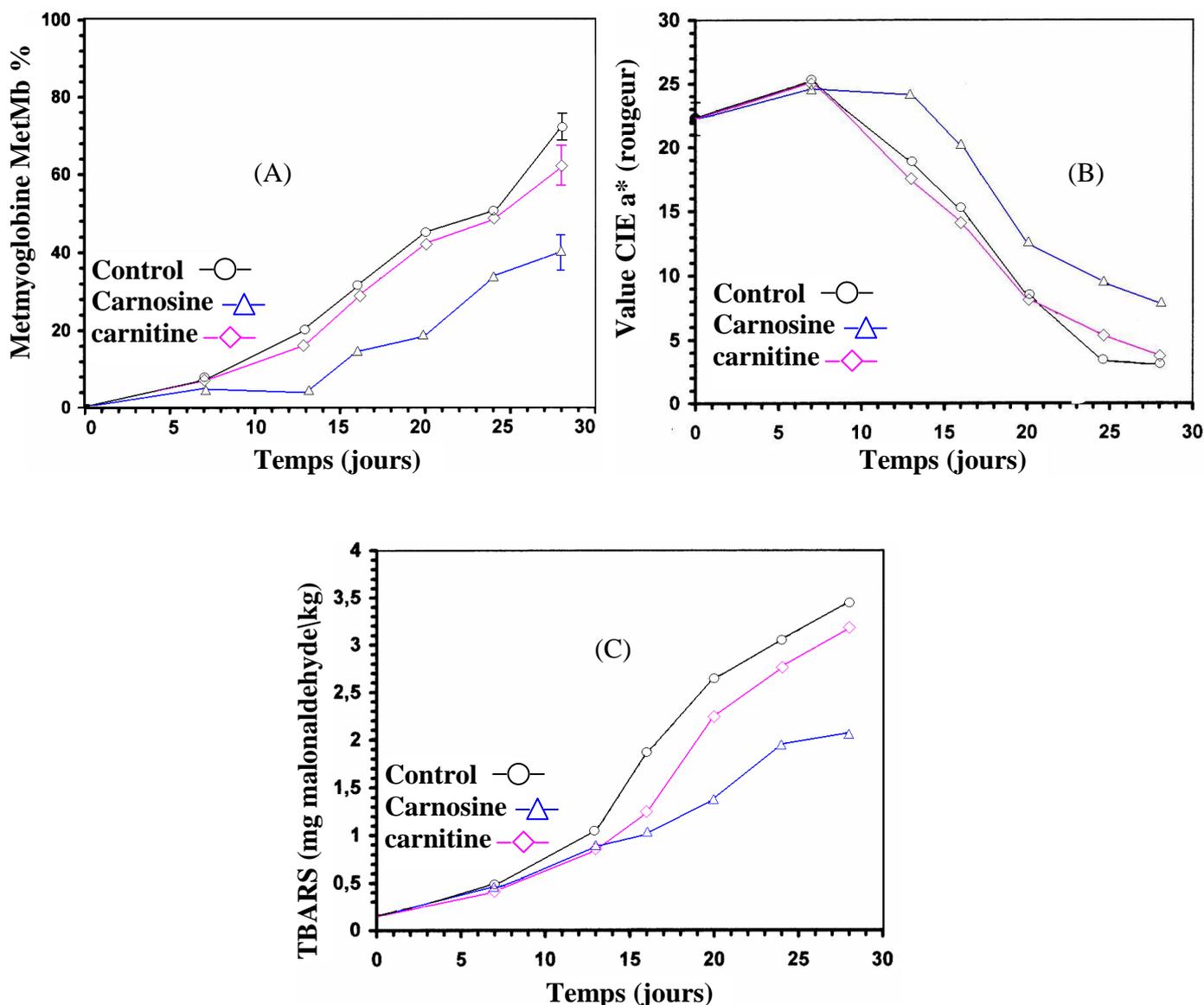


Figure 9 : Effet de la carnosine et de la carnitine sur la Metmb (A) la coloration rouge (B) et la TBARS (C). [21]

III.4. Les antioxydants d'origine végétale

L'oxydation des lipides et la modification de la couleur qui se produit pendant le traitement et le stockage de la denrée sont parmi les causes et le résultat de la détérioration de la qualité. Le rejet de la viande motive l'utilisation des différents antioxydants à l'échelle industrielle. Les consommateurs préfèrent généralement pour des raisons psychologiques ou sanitaires, les produits dit BIO et traités par des antioxydants naturels. Ces derniers sont supposés meilleurs que synthétiques. Les phénols d'origine végétale sont l'un des groupes les plus importants utilisés à cet effet. Ils sont connus pour leurs activités protectrices des constituants oxydables. (KARPIŃSKA et al., 2001).

Les plantes sont constituées de divers composés organiques, dont la majorité ne sont pas impliqués dans la croissance et le développement; souvent désignées sous le nom «métabolites

secondaires». Ils ont d'énorme diversité chimique qui se reflète par la diversité taxonomique des plantes. Ces composés sont généralement classifiés dans trois groupes principaux basés sur leurs origines biosynthétiques : les terpénoïdes; les alcaloïdes; et les composées phénoliques (SMIRNOFF, 2005).

Les produits phénoliques sont une classe écologiquement significative de métabolites secondaires représentant 40% du carbone organique dans la biosphère (CROTEAU et al., 2000). Beaucoup de ces phénols ont clairement un rôle dans l'appui mécanique et le renfort structural de la plante. Par contre, la fonction des phénols non structuraux comme les flavonoïdes et les tannins ont été le sujet de vagues débats, et de nombreuses théories sont proposées (FEENY, 1976 ; COLEY et al., 1985; HAMILTON et al., 2001). En plus d'influencer l'interaction plante - animale, les composés phénoliques semblent servir une variété de fonctions physiologiques; comme le criblage de la lumière, la défense contre germes pathogènes, et la protection générale contre le stress oxydant (SMIRNOFF, 2005).

III.4.1. Classification des différentes phytomolécules

III.4.1.1 les caroténoïdes

Les caroténoïdes – généralement liposoluble – sont des molécules qui comportent à leurs deux extrémités des cycles terpéniques (fermés ou ouverts) ; elles sont formées par un enchaînement d'unités isoprényles $\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}$; dans la majorité des cas les unités sont rangées symétriquement par rapport à une double liaison centrale.(Annexe III). Les nombreuses doubles liaisons conjuguées expliquent la réactivité chimique des caroténoïdes, notamment leur instabilité à la lumière, leur rôle dans la photosynthèse et leur pouvoir antioxydant. La terminologie des caroténoïdes les répartit en deux catégories: les carotènes, qui comprennent seulement du carbone et de l'hydrogène ; et les xanthophylles, qui sont oxygénés et présentent des groupes cétoniques – C=O ou hydroxyles –C-OH.

III.4.1.2.Les composés phénoliques

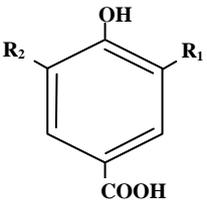
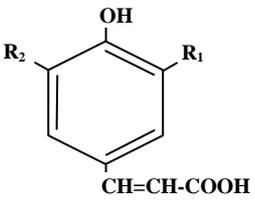
Les composés phénoliques contenus dans les plantes sont classifiés en tant que métabolites aromatiques qui possèdent un ou plusieurs groupes acides phénoliques et d'hydroxyle. Ils se présentent en structure de phénols relativement simples, ou en polymères complexes.

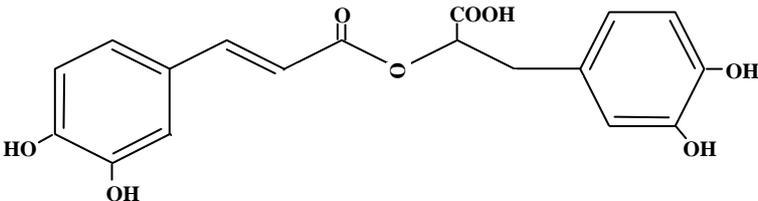
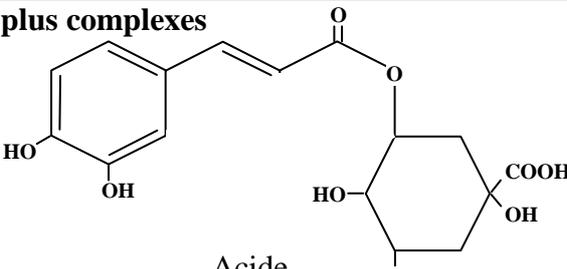
III.4.1.2.1 Les acides phénoliques

Le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) est un dérivé hydroxylé du benzène (C_6H_6). Il ne contient qu'un groupe hydroxyle (OH). Les dérivés sont très nombreux, par l'adjonction de radicaux hydroxyles, méthyle,

... le phénol et ses dérivés simples se trouvent dans de nombreuses espèces végétales : le thymol dans le thym, le carvacrol dans l'origan. Les acides phénoliques comportent un radical COOH, ils dérivent de l'acide benzoïque ou de l'acide cinnamique comme reporté dans le tableau 1.

Tableau 1 : Structure moléculaire des différents acides phénoliques. [68]

| Dérivés de l'acide benzoïque | | | Dérivés de l'acide cinnamique | | |
|---|------------------|------------------|---|------------------|------------------|
|  | | |  | | |
| Acide | Radical | | Acide | Radical | |
| | R ₁ | R ₂ | | R ₁ | R ₂ |
| Hydroxybenzoïque | H | H | Coumarique | H | H |
| Vanillique | H | OCH ₃ | Férulique | H | OCH ₃ |
| Syringique | OCH ₃ | OCH ₃ | Sinapique | OCH ₃ | OCH ₃ |
| Dihydroxybenzoïque | OH | H | Caféique | OH | H |
| Gallique | OH | OH | | | |

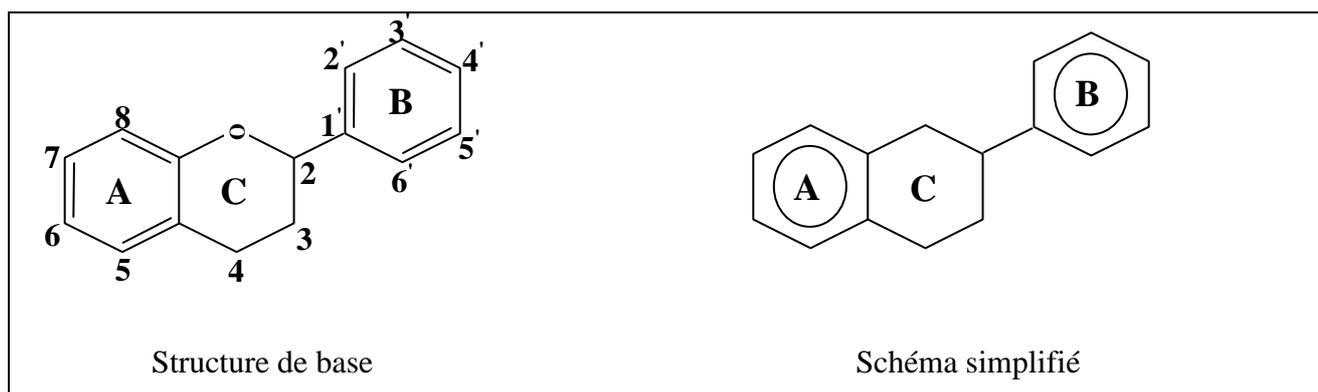
| Autres acides phénoliques plus complexes | |
|---|---|
| <p>Acide rosmarinique</p>  | <p>Acide chlorogénique</p>  |

III.4.1.2.2. Les polyphénols

Les polyphénols, qui forment une immense famille de composés naturels sont repartis en plusieurs classes dans la plus importante est : les flavonoïdes. Ces derniers se divisent en plusieurs catégories : Les flavones ; flavonols ; isoflavonoïdes ; flavanones ; flavanols ; ... et autres.

Leurs structures de base a 15 atomes de carbone (C₆H₃C₆), constituée de deux noyaux aromatiques, désignés par les lettres A et B, reliés par un hétérocycle oxygéné désigné par la lettre C.

Tableau 2 : Structure moléculaire de base des flavonoïdes. [68]



- **Les flavones, flavonols, isoflavones, flavanones, flavanonols, et flavanols**

Les **flavones, flavonols, et isoflavones** sont constituées à partir de la structure de base des polyphénols, et ont une double liaison entre les carbones des positions 2 et 3. Les flavones peuvent être non hydroxylées (dépourvue de groupement OH) ; ou hydroxylées comme **l'apigénine et lutéoline**. On trouve les flavones dans les feuilles et les graines de beaucoup de plantes, l'apigénine dans le persil, et d'autres herbes aromatiques comme le romarin; la lutéoline dans les graines de poivre rouge et les feuilles de légumes.

Les flavonols se différencient des flavones par la présence d'un radical hydroxyle à la position 3 (voir tableau 2).

Les isoflavones sont des isomères des flavones: la liaison entre l'hétérocycle C et le noyau phénolique B est à la position 3.

Les **flavanones, flavanonols et les flavanols** n'ont qu'une liaison simple entre les carbones des positions 2 et 3, quelques exemples de flavanones et flavanonols sont rassemblés dans le tableau 3. Les flavanonols se différencient par la présence d'un radical hydroxyle en position 3.

La structure des **flavanols** est représentée dans la tableau 4. Ils se distinguent des flavanonols par l'absence à la position 4 d'un atome d'oxygène relié au carbone par une double liaison, ils regroupent la catéchine, l'épicatéchine, gallocatéchine et ainsi que d'autres composés.

Tableau 3 : Structure moléculaire de quelques polyphénols de différentes catégories. [68]

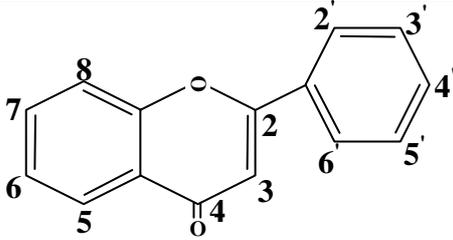
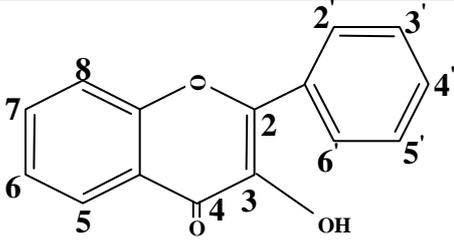
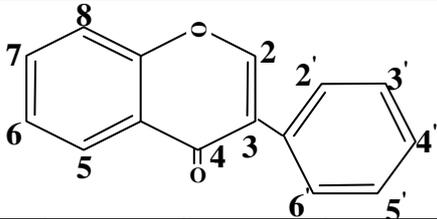
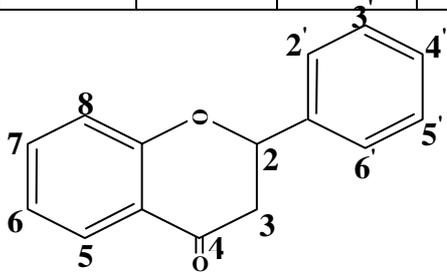
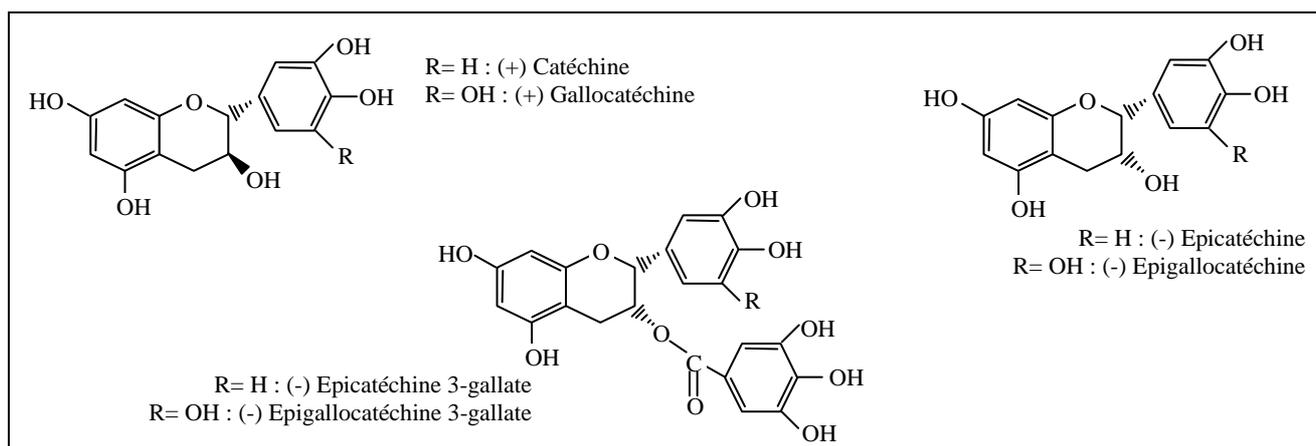
| | | | | | | | | |
|---------------------------|--|-------------------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------------|-----------|
| Flavone |  | | | | | | | |
| | Appellations | position des substitués de H | | | | | | |
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 3' | 4' | 5' |
| | Apigénine | OH | | OH | | | OH | |
| Chrysin | OH | | OH | | | | | |
| Lutéoline | OH | | OH | | OH | OH | | |
| Les flavonols |  | | | | | | | |
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 3' | 4' | 5' |
| | Kaempferol | OH | | OH | | | OH | |
| | Myricétine | OH | | OH | | OH | OH | OH |
| Quercétine | OH | | OH | | OH | OH | | |
| Les isoflavones |  | | | | | | | |
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 3' | 4' | 5' |
| | Génistéine | OH | | OH | | | OH | |
| | Génistine | OH | | O-glu | | | OH | |
| Glycitéine | | OCH ₃ | OH | | | OH | | |
| Flavanones et flavanonols |  | | | | | | | |
| | | 3 | 5 | 7 | 8 | 3' | 4' | 5' |
| | Les flavanones | | | | | | | |
| | Hespérétine | – | OH | OH | | OH | OCH ₃ | |
| | Les flavanonols | | | | | | | |
| Taxifoline | OH | OH | OH | | OH | OH | | |

Tableau 4 : Structure moléculaire de quelques flavanols. [68]



III.4.2. Le pouvoir antioxydant des phytomolécules

Le pouvoir antioxydants diffère selon la structure moléculaire des composés. Le β -carotène, lycopène et les autres caroténoïdes ont des propriétés antioxydantes remarquables. Ils sont capables de bloquer l'apparition et le développement des radicaux libres (DACOSTA, 2003). L'action anti radicalaire est due à leurs longues chaînes polyinsaturées (FAURE et al.,1999). Cependant, le pouvoir antioxydant est moins évident à expliquer car ces molécules ne portent pas de groupements réducteurs. Un classement par ordre décroissant du pouvoir antioxydant a été proposé (MILLER et al., 1996) : lycopène > β -carotène > lutéine et zéaxantine > α - carotène .

Les acides phénoliques diffèrent dans leurs pouvoirs. D'une façon générale, les dérivés de l'acide cinnamique ont des propriétés antioxydantes supérieures à celles des dérivés de l'acide benzoïque. Ce pouvoir est renforcé par l'introduction d'un ou de deux groupements OH supplémentaire à la molécule de base (acide benzoïque ou acide cinnamique) (CLIFFORD, 2001).

Les flavonoïdes selon (BORS et al., 1990), n'ont un pouvoir antioxydant qu'à la condition que leurs molécules possèdent dans le noyau B deux hydroxyles adjacents (3' 4'), dans l'hétérocycle C, une double liaison entre 2 et 3 ; des groupes hydroxyles aux positions 3 et 5. La quercétine, qui a ces caractéristiques a le pouvoir le plus fort des flavonoïdes, à l'exception du gallate épicatechine et gallate épigallocatéchine. Ce pouvoir est corrélé aussi au nombre total de groupes hydroxyles (comparaison entre le catéchine et l'épigallocatéchine).(Annexe V; comment mesurer un pouvoir antioxydant?).

III.4.3. Quelques exemples de plantes à pouvoir antioxydant.

Les plantes jouent un rôle important sur le plan de l'alimentation animale et sur le plan de la transformation de la viande. Elles possèdent un grand nombre de molécule antioxydante. Le tableau 5 reporte quelques végétaux étudiés ainsi que leurs capacités à conserver la viande.

Tableau 5 : Récapitulatif de composés phyto-originares et leurs actions dans la charcuterie.

[22]

| Plante | Composées | Action | Quelques rappels botaniques dans l'annexe V. |
|------------------|--|---|--|
| Romarin | Composées phénoliques Carnosol, acide carnosique Acide rosmarinique | Désactivation de chaînes radicalaires, augmente la durée de conservation en synergie avec la vit C. | |
| Origan | Carvacrol, acide rosmarinique, Thymol, | Antioxydant, inhibition de l'altération | |
| Sauge | Flavonoïdes acid carnosique Epirosmanol | Activité antioxydante Thermostabilité ; alternative pour les produits stérilisés | |
| Thé vert | Catéchine, épigallocatechine Gallate d'épigallocatechine Gallate Myricétine, kaempférol | Activité antioxydante , antiradicalaire, meilleure stabilité aux espèces supplémentés zootechniquement. | |
| Bourrache | Acide rosmarinique Acide sinapique Acide siringique | Faible activité antimicrobienne Absorption des UV | |
| Piment | Quercétine et lutéoline Tocophérols caroténoïdes | Action antioxydante Augmente la durée de conservation. Diminution de TBARS pendant toute la période de stockage. | |
| Tomate | lycopène Caroténoïdes | Stabilité des composants chimiques de la viande. Bénéfice sanitaire. | |

III-5- Synergie entre les antioxydants

L'action simultanée de deux antioxydants est majorée par rapport à l'action individuelle de chacun de ces antioxydants (DJENANE et RONCALES, 2003). Dans certain cas, on ignore les causes de ce phénomène, probablement parce que les mécanismes d'action des antioxydants jumelés sont différents de l'action individuelle. Par conséquent une éventuelle complémentarité est toujours possible. La vitamine C est un dérivé phénolique comme l'acide rosomarique représente un bon exemple de complémentarité : l'ascorbique peut céder un radical (H°) au radical libre antioxydant (A°) formé durant la réaction du romarin régénérant ainsi l'activité de ce dernier (AH).

L'usage combiné de la vitamine C avec d'autres antioxydants constitue un moyen pour maintenir durant de longue période des caractéristiques de qualité de la viande (LUNO et al. 2000).

L'effet synergique entre les catéchines du thé et la vitamine E est basé sur l'effet antioxydant des catéchines, ces derniers agissent comme des capteurs de radicaux libres, En outre les catéchines sont considérés comme des agents réducteurs potentiels et sont capables de régénérer la molécule de la vitamine E oxydé (ZHU et HUANG, 1999).

L'extrait de romarin contient des substances chimiques qui permettent de régénérer la vitamine E. Elles retardent la dégradation de la vitamine E dans les produits (la viande). Des exemples de synergies entre des systèmes antioxydants sont reportés aux figures 11 et 12.

Des chercheurs ont observé que les huiles essentielles de certaines plantes permettent l'inhibition de microorganismes communs responsable de l'altération de la viande. Généralement, les grams positifs sont plus sensibles aux huiles essentielles que les grams négatifs (MANGENA et MUYIMA, 1999).

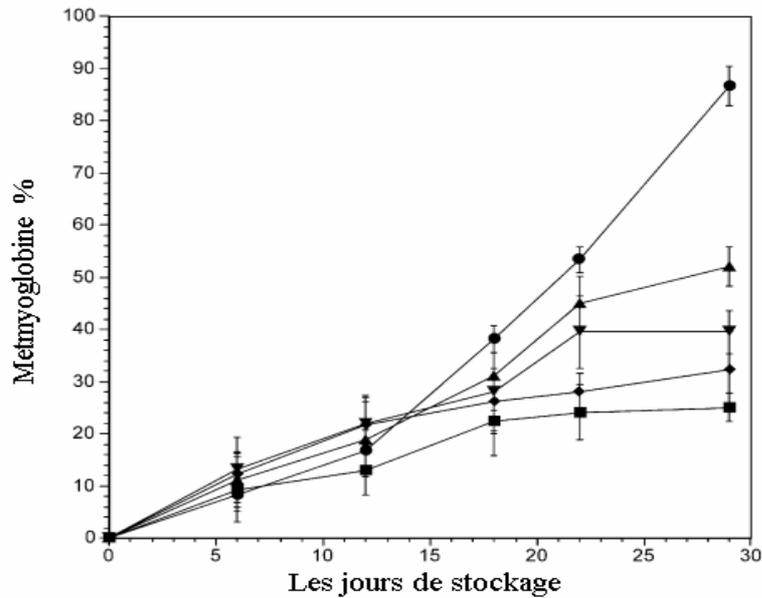


Figure 10 : Pourcentage de metmyoglobine dans bifteck de bœuf traité avec différent antioxydants dans une atmosphère modifié et stocké à 1°C : (●) contrôle ; (▲) vitamine C ; (▼) vitamine E + vitamine C ; (◆) taurine + vitamine C ; (■) romarin + vitamine C. [19]

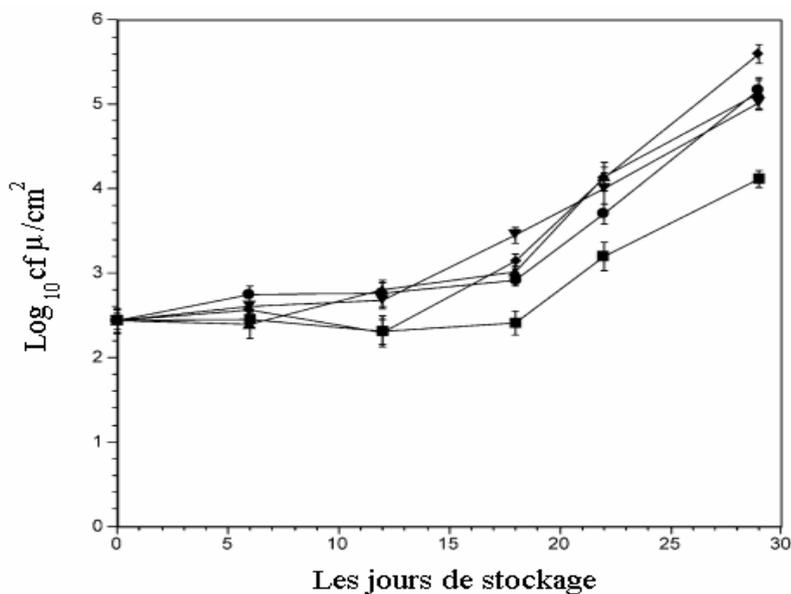


Figure 11: Le nombre des psychrotrophes dans une plaque de bifteck de bœuf traité avec différent antioxydant emballé dans une atmosphère modifié et stocké à 1°C : (●) contrôle ; (▲) vitamine C ; (▼) vitamine E + vitamine C ; (◆) taurine + vitamine C ; (■) romarin + vitamine C. [19]

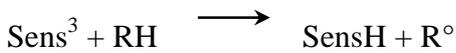
III-6- L'effet pro-oxydant de la lumière

La photo-oxydation de la viande 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 (HULTIN, 1992). Les photosensibilisateurs (Sens) absorbent l'énergie lumineuse (hv) et passent à l'état triplet excité (Sens³) (HULTIN, 1994).

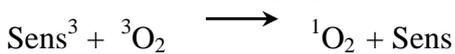


Les photosensibilisateurs interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes (FRANKEL, 1998).

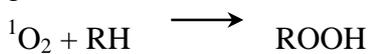
Les photosensibilisateurs de type I, telle que la riboflavine, agissent comme radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, elles arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène.



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).



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



Par la suite interviennent les réactions radicalaires en chaîne de l'auto oxydation. Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par autooxydation (Frankel, 1998).

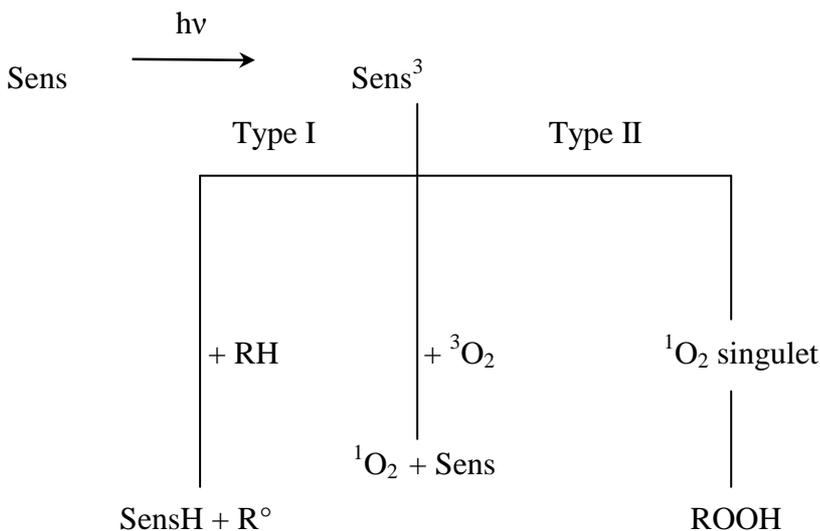


Figure 12 : Les étapes de la photo-oxydation. [24]

III-7- Les systèmes combinés

En ce qui concerne l'utilisation d'antioxydant, les extraits végétaux, la vitamine C, la vitamine E etc....suscitent un intérêt croissant puisqu'ils constituent des sources antioxydants naturelles. Ces antioxydants peuvent agir selon deux mécanismes différents, mais intimement liés. D'une part, ils inhibent l'oxydation de la myoglobine et préservent aussi l'aspect rouge vif de la viande fraîche. D'autre part, ils protègent les acides gras contre les réactions d'oxydation et éventuellement, contre l'apparition d'une odeur rance dans la viande.

Au contact de l'O₂ atmosphérique, les traitements ionisants entraînent la formation des radicaux libres très réactifs pouvant provoquer l'oxydation de certaines structures moléculaires responsables de la qualité organoleptique des aliments.

* **Radiation ionisante :**

Les aliments sont le plus souvent irradiés avec des rayons γ produits par un isotope **radioactif**. La source est totalement isolée de l'aliment.

La dose des radiations et la quantité d'énergie absorbée par l'aliment est exprimée en Gray (Gy), 1 Gy correspondent à l'absorption d'une quantité d'énergie de 1 Joule/kg d'aliment. En 1980, le comité constitué de la F.A.O (Food And Agricult Organisation), de l'O.M.S (Organisation Mondiale de la Santé) et de l'A.I.E.A (Agence Internationale de l'Energie Atomique) a reconnu suite à de nombreuses études toxicologiques, l'immunisation pour des doses inférieure à 10 KGy (10000 Gy). En 1997, ces mêmes organismes ont conclu qu'aucune dose maximale ne devait être retenue.

L'efficacité du traitement sera d'autant plus faible que le nombre de microorganismes présenté initialement dans le produit est élevé, ainsi ce traitement ne permet pas de détruire les toxines déjà produites par les microbes avant le traitement.

Le traitement ionisant n'a pas pour objectif de remplacer tous les procédés de conservation actuellement employés. L'autorisation de l'application de ce traitement varie selon les pays.

Parmi les pays qui autorisent une application plus large, il y a les USA où les radiations ionisantes peuvent être appliquées depuis 1998 à la viande de bœuf.

III.8. L'emballage actif , l'emballage intelligent

Du fait de l'augmentation de la rigueur concernant l'hygiène et l'innocuité des produits d'origine animal, étroitement associé au caractère organoleptique de fraîcheur; et face aux problèmes d'intoxications alimentaires largement répandues et souvent associés à la mauvaise réputation de la boucherie traditionnelle, l'industrie de l'emballage s'est rapidement adaptée aux nouvelles exigences. Elle propose des solutions technologiques avancées pour permettre aux différentes filières du secteur d'activité de satisfaire au mieux les exigences de qualité pour la conservation (KERRY et al., 2006 ; COMA, 2008).

Deux approches technologiques sont généralement adoptées : l'emballage active et l'emballage intelligent.

L'emballage actif est défini comme étant l'emballage qui change les conditions d'emballage pour augmenter la durée de conservation, l'innocuité ou la sensorialité en maintenant la qualité de l'aliment (AHVENAINEN, 2003). L'emballage actif inclut l'incorporation de certains additives dans le système d'emballage. Ceci peut se faire par mélange direct avec le contenu, placer à l'intérieur ou incorporé dans le matériau isolant (COMA, 2008) (figure 13).

Dans le domaine de la viande, l'emballage sous atmosphère modifié MAP est parmi les approches de l'emballage actif (partie-II). Il y a aussi d'autres approches comme l'émetteur de CO₂, le contrôleur d'humidité, les agents antimicrobiens (les alcools, les bactériocines, certaines enzymes, et des acides organiques), qui peuvent être incorporés dans l'épaisseur du matériau d'emballage. Ces incorporations concernent aussi des additifs comme les antioxydants ou les extraits de végétaux (flavonoïdes). (KERRY et al., 2006,COMA. 2008).

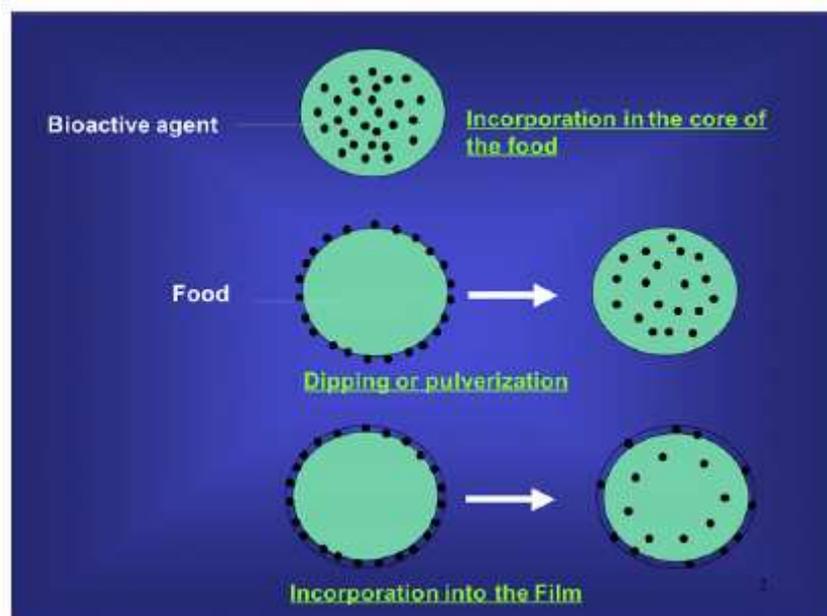


Figure 13: Différents incorporations des additives dans l'emballage active. [11]

L'emballage intelligent est défini comme un système d'emballage qui contrôle les conditions de l'emballage et donne de l'information sur la qualité durant le transport et la conservation. (AHVENAINEN, 2003). C'est un emballage qui a certaines propriétés de sensorialité et qui informe sur l'environnement de stockage et même l'intégrité de l'emballage actif (HUTTON, 2003).

Plusieurs concepts d'emballage intelligent impliquent l'utilisation de capteurs (sensors), et des indicateurs.

Un capteur est défini comme un dispositif qui détecte, localise, ou quantifie une énergie ou une matière et donne un signal pour la détection ou la mesure de la propriété chimique ou physique. (KRESS-ROGGERS., 1998). Ce signal peut être électrique, optique, thermique ou chimique. Il y a plusieurs types de capteurs, on mentionne les capteurs de gaz, qui analysent le changement de gaz utilisé dans le système MAP; les biocapteurs qui donnent des informations sur les réactions biologiques dont les récepteurs peuvent être des enzymes, antigènes, microbes, hormones, ou acides nucléiques, utilisés dans la mesure de fraîcheur et le contrôle de la sécurité. (KERRY et al., 2006).

Les indicateurs sont définis comme une substance qui indique la présence, l'absence d'une autre substance ou le degré d'une réaction, par un changement caractéristique spécialement la couleur directement visible. Ils se différencient des capteurs par l'absence de récepteurs et de transducteurs (KERRY et al., 2006). On retiendra les indicateurs de fraîcheur, de l'intégrité de l'emballage et les indicateurs temps-températures (Figure 14).



Figure 14: Exemples d'indicateurs temps-températures indiquant la rupture de la chaîne du froid par un changement de couleur. [66]

CONCLUSION

CONCLUSION

La viande est un aliment indispensable dans la nutrition humaine. Elle est aussi très fragile et présente un intérêt économique et sanitaire incontournable. Le durcissement de la législation et les nouvelles exigences des consommateurs ont poussé les acteurs de la filière à développer de nouvelles approches. Au premier rang il y a les chercheurs soutenus par les industriels. Augmenter le plus longtemps possible la durée de conservation de la viande tout en maintenant le produit dans une condition d'hygiène irréprochable, c'est le challenge à réaliser.

La qualité qui est une notion vaste et exhaustive, inclue les domaines bactériologiques, toxicologiques, organoleptiques, parasitaires, ... ext. Au regard de cette diversité, nous avons essayé de faire un état des lieux sur la recherche dans le domaine, en faisant un diagnostic de cause à effet et de rapporter les solutions les plus innovantes. L'altération de la viande est causée par des phénomènes radicalaires omniprésents dans l'organisme des animaux domestiques, leurs attaques oxydantes provoquent la détérioration de la couleur (générée par l'état et la présence de myoglobine), qui est le premier critère d'acceptation ou de refus; ainsi la peroxydation des lipides et des protéines diminuent la saveur et la qualité. La relation entre les phénomènes radicalaires et l'altération, est complexe, et pas bien élucidée ou expliquée.

Dans le but de protéger la viande, différentes approches sont proposées : l'utilisation des atmosphères contrôlées, utilisation d'antioxydants vitaminiques, musculaires ou végétales; l'utilisation de systèmes combinés pour obtenir une synergie entre les différentes approches à fin de potentialiser la protection et d'améliorer la qualité.

Dans la même voie, nous avons abordés les différentes innovations impulsées par les industriels du secteur notamment dans l'industrie de l'emballage. En précisant les critères recherchés et le mode d'action des emballages que se soit en mode actif ou préventif. Les emballages intelligents présentent les meilleures perspectives futures dans le domaine.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

01. Ahvenainen R., 2003: Active and intelligent packaging: an introduction. In R. Ahvenainen (Ed.), Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd. Novel food packaging techniques. pages 5–21.
02. Amstad P., Peskin A., Shah G., Mirault M.E., Moret R. Zbinden I., Cerutti P., 1991: The balance between Cu-Zn-superoxide dismutase and catalase affects the sensitivity of mouse epidermal cells to oxidative stress. *Biochemistry*, 30, 9305-9313.
03. Anderson M., Marshall R., Dickson J., 1991: Prediction of bacterial penetration into carcass tissue during washing. In : Proc. 37th ICMST, september 1-6, Kulmbach, Germany, Vol 2. Federal Center for Meat Research, Kulmbach, Germany.
04. Arnold R.N., Arp S.C., Scheller K.K., Williams S.N., Schaeffer D.M., 1993: Tissue equilibration and subcellular distribution of vitamin E relative to myoglobin and lipid oxidation in displayed beef. *J. Anim. Sci.*, 71, 105-118.
05. B. Aourousseau., 2002: Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage : conséquences sur la reproduction, la physiologie et la qualité de leurs produits. *INRA prod. Anim* 1. 67-82.
06. Bors W., Heller W., Michel C., Saran M., 1990: Flavonoids as antioxydants : determination of radical scavenging effeciencies. *Methods Enzymol.*, 186, 343-355.
07. Boveris A., Chance B., 1973: The mitochondrial generation of hydrogen peroxide. General properties and effect of hyperbaric oxygen. *Biochem. J.*, 134, 707-716.
08. Chan K.M., Decker E.A., 1994: Endogenous skeletal muscle antioxydants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 34, 403-426.
09. Clifford H. 2001: Source of natural antioxydant : oilseeds, nuts, cereals, legumes, animal products and microbial source, in : antioxydant in food, practical applications. Woodhead publishing limited, Cambridge, 158-209.
10. CLINQUART A., 2005: Les techniques de conservation des aliments. Université de Liège, Faculté de Médecine vétérinaire, Dépt des Sciences des denrées alimentaires.
11. Coma V., 2008: Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. *Meat science*, 78, 90-103.
12. Croteau, R., Kutchan, T.M. and Lewis, N.G. 2000: Natural products (secondary metabolites), in *Biochemistry and Molecular Biology of Plants* (ed. B. Buchanan, W. Gruissen and R. Jones), American Society of Plant Physiologists, Beltsville, USA, pp. 1250–1318.
13. Crush, D. G. 1970: Carnosine and related substances in animal tissues. *Comparative Biochemistry Physiology*, 34, 30.
14. Dawson T.L., Gores G.J., Nieminen A.L., Herman B., Lemasters J.J., 1993: Mitochondria as a source of reactive oxygen species during reduction stress in hepatocytes. *Am. J. Physiol.*, 264, C961-C967.
15. Min D.B et Boff. J.M. 2002: Food Safe, 1-58.
16. Decker, E. A., & Crum, A. D. 1991: Inhibition of oxidative rancidity in salted ground pork by carnosine. *Journal of Food Science*, 56, 1179–1181.
17. Decker, E. A., Crumb, A. D., & Calvert, J. T. 1992: Differences in the antioxydant mechanism of carnosine in the presence of copper and iron. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 756–759.
18. Derache P. 1993 : Effets physiologiques du monoxyde d'azote (NO). Conséquences nutritionnelles et toxicologiques.
19. Djenane D., Sanchez-Esclante A., Beltran J.A., Roncales P., 2002: *Food Chem*, 76, 407-415
20. Djenane D., Sanchez-Esclante A., Beltran J.A., Roncales P., 2003: *Food Microbiol.*, b20, 1.
21. Djenane D., Martinez L., Sanchez Esclante A., Beltran J.A., Roncales P., 2004: *Food Chem.*, a, 85 ,453.
22. Djenane D., Roncales P., 2005: *J,soc,alger,chim* .15 , 1-24

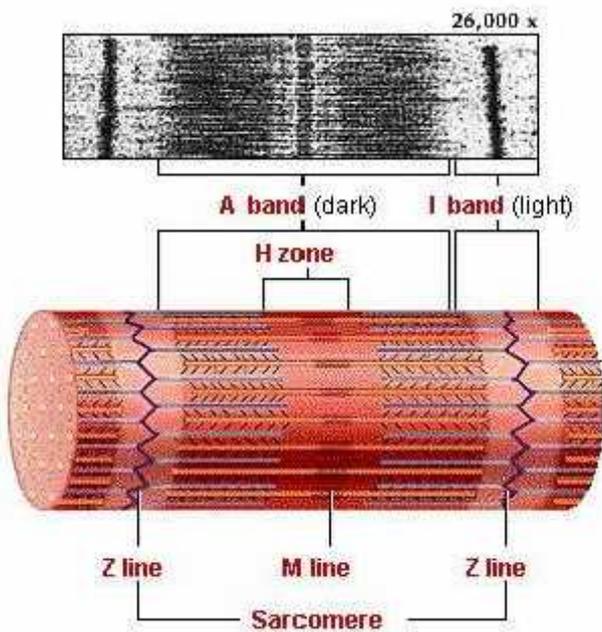
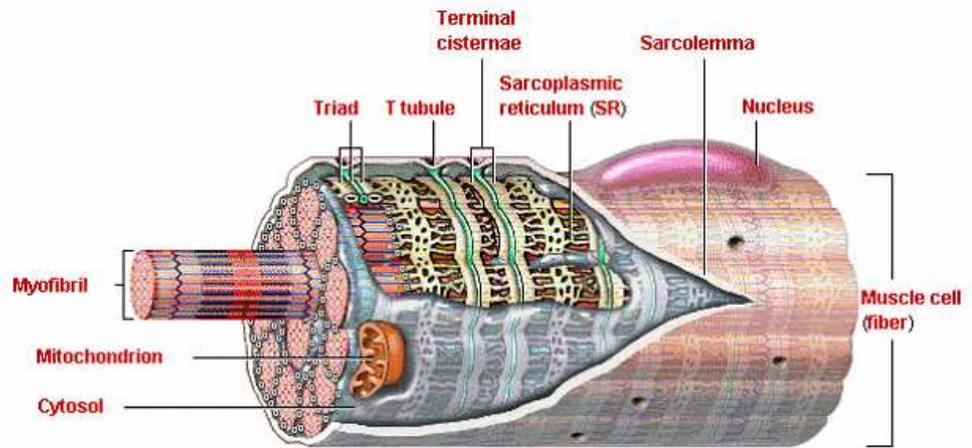
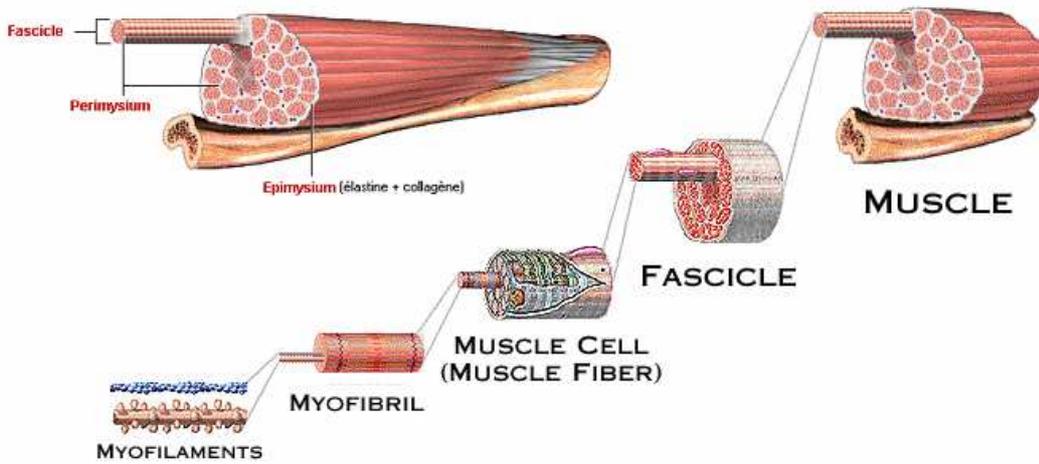
23. Faure, Fayol V., Galabert C., Mamach C., Scalbert A., 1999: Les caroténoïdes: métabolisme et physiologie. *Ann. Boil. Clin.*, 57, 2, 169-183.
24. Frankel E.N., 1998: Lipid oxidation. The Oily Press (vol. 10). Dundee, Scotland. 10.
25. Guengerich F.P., 1991: Reactions and significance of cytochrome P-450 enzymes. Minireview. *J. Biol Chem.*, 266, 10019-10022.
26. Halliwell B., Chirico S., 1993: Lipid peroxidation: its mechanism, measurement, and significance. *Am. J. Clin. Nutr.*, 57(suppl), 715S-725S.
27. Halliwell B., Gutteridge M.C., 1984: Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochem. J.*, 219, 1-14.
28. Hamilton J.G., Zangerl A.R., DeLucia E.H., Berenbaum, M.R., 2001: The carbon-nutrient balance hypothesis: its rise and fall', *Ecological Letters* 4, 86-95.
29. Hultin H.O., 1992: Lipid Oxidation in Fish Muscle. In *Advances in seafood biochemistry: Composition and quality* Flick, G.J. & Martin, R.E. (Eds.). Technomic Publishing Company Inc, Lancaster; 99-122.
30. Hultin H.O., 1994: Oxidation of lipids in seafoods. In *Seafoods: Chemistry, Processing Technology and Quality*. Shahidi, F. & Botta, J.R. (Eds), Blackie Academic & Professional, New York; 49-74.
31. Hutton T. 2003: Food packaging: An introduction. Key topics in food science and technology – Number 7. Chipping Campden, Gloucestershire, UK: Campden and Chorleywood Food Research Association Group. Pages 108.
32. Jain S.K., Kannan K., Lim G., 1998: Ketosis (acetoacetate) can generate oxygen radicals and cause increased lipid peroxidation and growth inhibition in human endothelial cells. *Free Radic. Biol. Med.*, 25, 1083-1088.
33. Jaeschke H., 1995: Mechanisms of oxidant stress-induced acute tissue injury. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 209, 104-111.
34. Jakobs B. S., Wanders R. J., 1995: Fatty acid beta-oxidation in peroxisomes and mitochondria: the first, unequivocal evidence for the involvement of carnitine in shuttling propionyl-CoA from peroxisomes to mitochondria. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 213(3), 1035-1041.
35. Multon J.L., 1992: Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires. Collection Sciences et Techniques agroalimentaires. Editions Lavoisier-Tec & Doc, APRIA. PARIS,. 799 pages.
36. Jore D., Ferradini C., 1988: Peroxydation lipidique : rôle des radicaux libres et régulation par les vitamines E et C. In : *Biologie des lipides chez l'homme. De la physiologie à la Physiologie*, eds L.Douste-Blazy, F. Mendy et commission Lipides du CNERNA. Editions médicales Internationales, Paris.
37. Kerry J.P., O'Grady M.N., Hogan S.A., 2006: Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat science*, 74, 113-130.
38. Kress-Rogers E. 1998: Chemosensors, biosensors and immunosensors. In E. Kress-Rogers (Ed.), *Instrumentation and sensors for the food industry*. Cambridge, UK: Wood head Publishing Ltd, pages 581-669.
39. Lahjouji K., Mitchell G. A., Qureshi I. A., 2001: Carnitine transport by organic cation transporters and systemic carnitine deficiency. *Molecular Genetics and Metabolism*, 73(4), 287-297.
40. Lee B.J., Hendricks D.G., Cornforth D.P., 1999: A comparison of carnosine and ascorbic acid on color and lipid stability in a ground beef patty model system. *Meat Science*, 51, 245-253.
41. Lheureux P.E., Penalzoza A., Zahir S., Gris, M. 2005: Science review: Carnitine in the treatment of valproic acid-induced toxicity. What is the evidence?. *Critical Care*, 9(5), 431-440.

42. Luño M., Roncalés P., Djenane D., Beltran J.A. 2000: Beef shelf life in low O₂ and high CO₂ atmospheres containing different low CO concentration. 55. 413-419.
43. Izzo A.A., Mascolo N., Capasso N., 1998: Nitric oxide as a modulator of intestinal water and electrolyte transport. *Digest. Dis. Sci.*, 43, 1605-1620.
44. Martenson et al, 1990: Glutathione is required for intestinal function. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 87, 1715-1719.
45. Miller N.J., Sampson J., Candeis L.P., Bramley P., Rice-Evans C.A., 1996: Antioxidant activities of carotene and xanthophylls, *FEBS Letters*, 384, 240-242.
46. Neuzil J., Gebicki J.M., Stocker R., 1993: Radical-induced chain oxidation of proteins and its inhibition by chain breaking antioxidants. *Biochem. J.*, 293, 601-606.
47. O'Grady M.N., Monahan F.J., Mooney M.T., Butler F., Buckley D.J., Kerry J., Allen P., Keane M. G., 1996 : Inhibition of oxymyoglobin oxidation by vitamin E. In K. I. Hildrum, *Proceedings of the 42nd International Congress of Meat Science and Technology* (pp. 100–101), 1–6 September 1996, Lillehammer, Norway.
48. Ogo Y., Kasai T., Kiriya S., 1996: Vitamin E prevents the elevation of thiobarbituric acidreactive substances but not hemolytic anemia in rats fed excess methionine. *J. Nutr. Biochem.*, 7, 77-84.
49. Palozza P., Calviello G., Bartoli G.M., 1995: Prooxidant activity of b-carotene under 100 % oxygen pressure in rat liver microsomes. *Free Radic. Biol. Med.*, 18, 887-892.
50. Pearson, A.M., Gray, J.I. et Brennan, C.P., 1999: Species-specific flavors and odors. In: A.M. Pearson et T.R. Dutson (eds.), *Quality attributes and their measurement in meat, poultry and fish products*, (Chapman and Hall, London), 222-249.
51. Q.Y.Zhu., Y.Huang., D.Tsang., Z.Y.Chen., 1999: *J. Agric Food Chem.*, , 47, 2020.
52. Radi F., Beckman J.S., Bush K.M., Freeman B.A, 1991: Peroxynitrite oxidation of sulhydryls. The cytotoxic potential of superoxide and nitric oxide. *J. Biol. Chem.*, 266, 4244-4250.
53. Raskin P., Van Eenaeme C., Marche C., Clinquart A., Istasse L., 1997: Dietary vitamin E supplementation of fattening diets for Belgium Blue double muscled cattle. In: *Belgian Blue bulls. Their management for growing and finishing. An assessment of their performance and of carcass and meat quality*, L. Istasse (éd.), Presses de la Faculté de Médecine Vétérinaire de l'Université de Liège, p. 91-96.
54. Renner M., 1990: Review : Factors involved in the discoloration of beef meat. *Int. J. of Food Sci. Technol.*, 25 : 613-630.
55. Renner M., Labas R., 1987: Biochemical factors influencing metmyoglobin formation in beef muscles. *Meat Sci.*, 19 : 151-165.
56. Ricquier D., Bouillaud F., 2000: The uncoupling protein homologues : UCP1, UCP2, UCP3, St UCP, At UCP. *Biochem. J.*, 345, 161-179.
57. Ryter S.W., Tyrrel R.M., 1999: The heme synthesis and degradation pathways: role in oxidant sensitivity. *Free Rad. Biol. Med.*, 28, 289-309.
58. Sánchez-Escalante A., Djenane D., Torrescano G., Gimenez B., Beltran J.A., Roncales P., 2003: Evaluation of the antioxidant ability of hydrazine-purified and untreated commercial carnosine in beef patties. *Meat Science*, 64, 59–67.
59. Schelling G.T., Roeder R.A., Garber M.J., Pumfrey N.M., 1995: Bioavailability and interaction of vitamin A and vitamin E in ruminants. *J. Nutr.*, 125, 1799S-1803S.
60. Siqueira F. M., Oetterer M., Regitano-d'Arce M.A.B., 1998: Antioxidant nutrients. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia das Alimentos*, 31, 192.
61. Shan X., Aw T.Y., Jones D.P., 1990: Glutathione-dependent protection against oxidative injury. *Pharmac. Ther.*, 47, 61-71.
62. SMIRNOFF Nicolas 2005: *Antioxidants and Reactive Oxygen Species in Plants*, blackwell publishing, page 143.
63. Mangena., Muyima N.Y.O., 1999: *Let. Appl. Microbiol.*, , 28, 291.

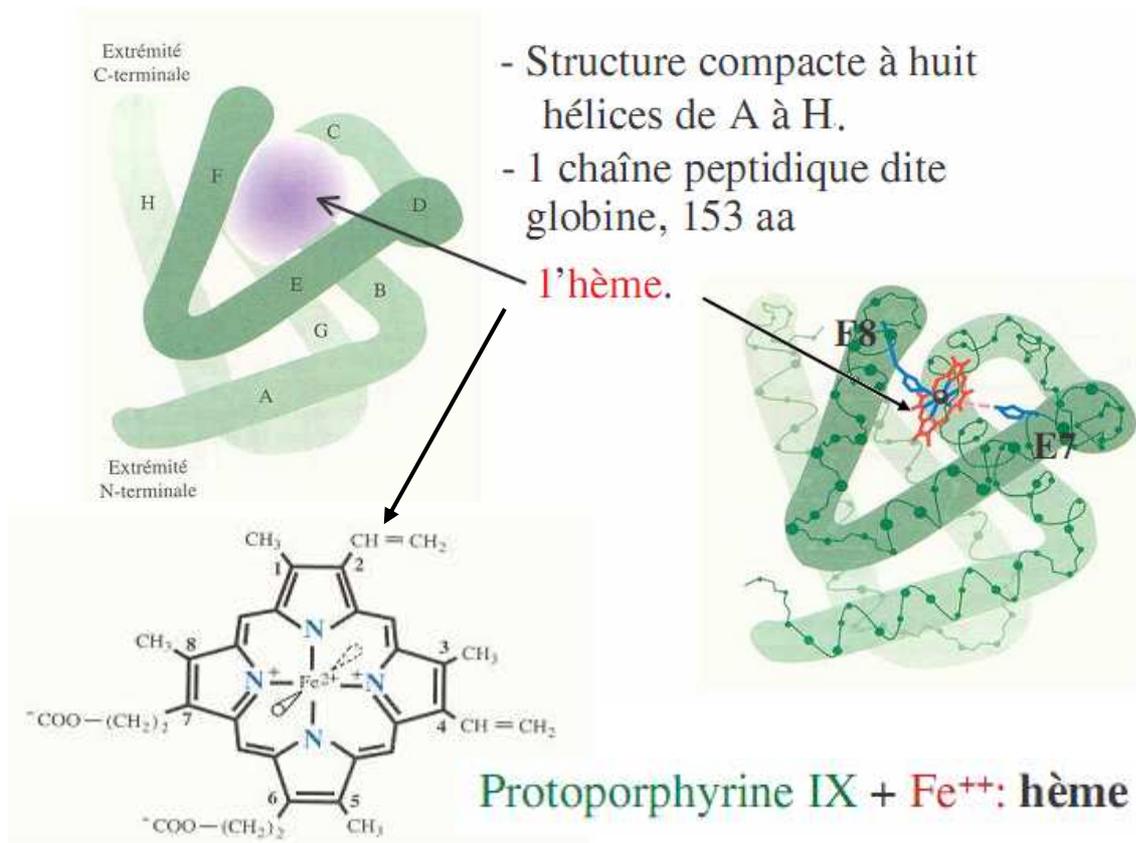
64. Tratchman H., Sturman J.H., 1996: Taurine: a therapeutic agent in experimental kidney disease. *Amino Acids* (Vienna), 11, 1–13.
65. Wanders R.J., 2000: Peroxisomes, lipid metabolism, and human disease. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 32, 89–106.
66. www.cerig.efpg.inpg.fr/memoire/2005/emballage-intelligent.htm.
67. Yu B.P., 1994: Cellular defenses against damage from reactive oxygen species. *Physiol. Rev.*, 74, 139.
68. Yves Dacosta., 2003: les phytonutriments bioactifs. Yves dacosta (Ed), *lavoisier* diffusion. Pages 21-42, 97-130.
69. Zhou S., Decker A. A., 1999: Ability of carnosine and other skeletal muscle components to quench unsaturated aldehydic lipid oxidation products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 51–55.

ANNEXE I

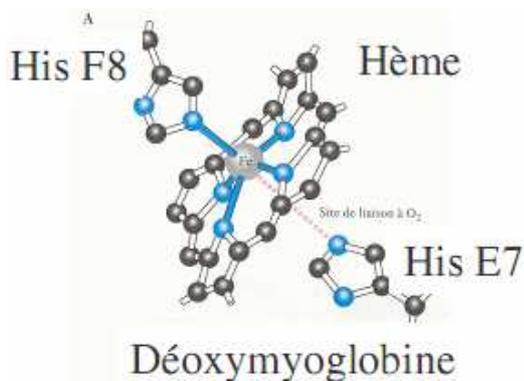
STRUCTURE DÉTAILLIÉE DU MUSCLE.



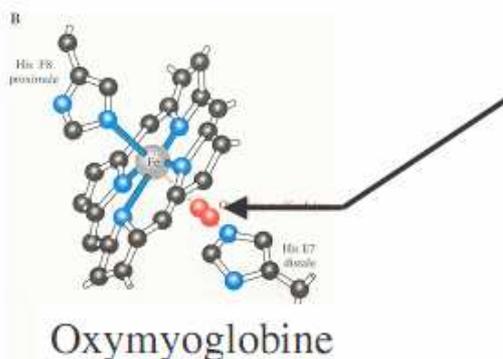
STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE LA MYOGLOBINE.



DEOXYMYOGLOBINE ET OXYMYOGLOBINE.



- Fe⁺⁺ lié avec His F8 proximale.



- Fixation réversible de l'oxygène moléculaire entre le Fe et His E7 distale.

ANNEXE II

STRUCTURE DE LA VITAMINE E.

Vitamine E = ensemble de 8 molécules (4 tocophérols et 4 tocotriénols)

Noyau hydroxychromane (cycle chromanol) + chaîne phytyle en C16

Si chaîne saturée = structure tocophérol

Si chaîne insaturée = structure tocotriénol

Les formes α , β , γ et δ diffèrent par la position et le nombre des groupements CH₃

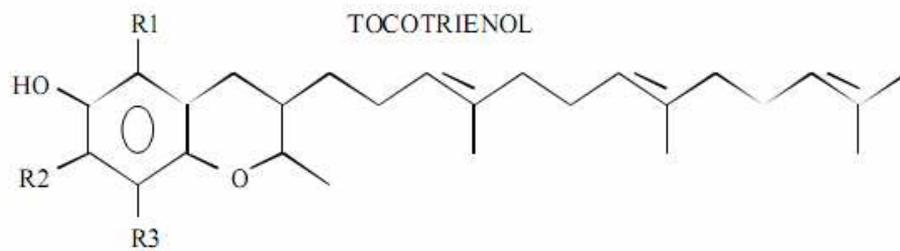
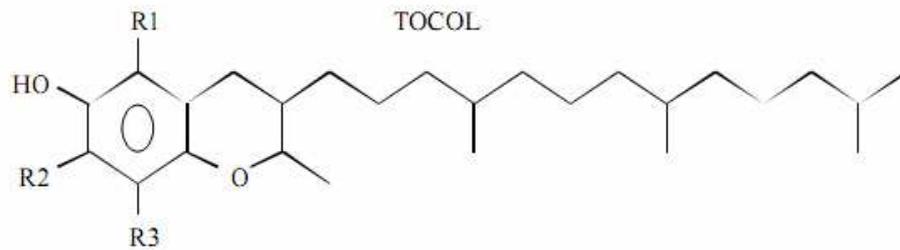
α -tocophérol = forme naturelle la plus active

Relation structure/activité :

La chaîne aliphatique est lipophile \Rightarrow solubilité dans les membranes cellulaires

L'OH en position 6 sur le cycle aromatique \Rightarrow activité biologique

L' α -tocophérol possède la plus forte activité biologique

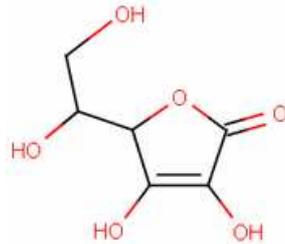


| R1 | R2 | R3 | TOCOPHEROLS | TOCOTRIENOLS |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|--------------|
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | α | α |
| CH ₃ | H | CH ₃ | β | β |
| H | CH ₃ | CH ₃ | γ | γ |
| H | H | CH ₃ | δ | δ |

STRUCTURE DE LA VITAMINE C.

La vitamine C ou acide ascorbique est hydrosoluble. Sa principale propriété chimique est son pouvoir réducteur.

La vitamine C est un cofacteur enzymatique impliqué dans un certain nombre de réactions physiologiques (hydroxylation). Elle est requise dans la synthèse du collagène et des globules rouges et contribue au système immunitaire. Elle joue également un rôle dans le métabolisme du fer.



L'acide ascorbique (vitamine C)

Très fragile en solution, elle est détruite au contact de l'air, par la lumière ou la chaleur.

Alors que la plupart des mammifères sont capables de la synthétiser dans leur foie ou dans leurs reins, la majorité des primates (dont l'être humain), le cochon d'Inde et certains oiseaux ou poissons en sont incapables.

ANNEXE III

ANNEXE IV

COMMENT MESURER UN POUVOIR ANTIOXYDANT ?

Les nombreux procédés permettant d'évaluer l'efficacité des antioxydants reviennent souvent à mesurer l'allongement de la période d'induction des réactions d'oxydation et emploient une méthode comparative en prélevant des échantillons dans des produits contenant ou ne contenant pas l'antioxydant qu'on veut tester.

Analyse sensorielle :

C'est l'approche la plus élémentaire. Elle consiste à détecter par l'odeur et la saveur au bout de combien de jours apparaît une rancidité désagréable, sensible à des dégustateurs entraînés. On obtient plus vite le résultat en chauffant le produit.

Mesure de la quantité d'oxygène consommée par la peroxydation :

Par exemple, on enregistre avec un manomètre, dans un récipient clos chauffé à 100°C où l'on a insufflé de l'oxygène sous pression, la vitesse avec laquelle la réaction de l'oxygène avec l'huile abaisse la dite pression. Il existe d'autres méthodes, par polarographie, par mesure de la conductivité thermique ou tout simplement gravimétriques : dans ce dernier cas, on mesure l'augmentation du poids de la matière grasse consécutif à la fixation d'oxygène. Tous ces procédés ne donnent que des résultats approximatifs, car l'oxygène peut être mobilisé par d'autres réactions et la décomposition des peroxydes conduit à la production de composés volatils qui risquent d'adultérer la mesure.

Dosage des acides gras oxydés :

Il peut s'opérer soit par insolubilisation des acides oxydés dans l'hexane, soit grâce à la séparation des acides oxydés et des acides non oxydés par chromatographie sur couche mince.

Mesure de la quantité de peroxydes formés :

On mesure, le plus souvent par iodométrie (oxydation par les peroxydes de l'iodure de potassium avec dégagement d'iode), l'indice de peroxyde (IP), qui est défini comme le nombre de mg d'oxygène actif par kg de corps gras. On peut aussi déterminer cet indice par chromatographie en phase gazeuse.

Mesure de l'indice de para-anisidine :

Le procédé repose sur le dosage des composés aldéhydiques α insaturés, qui sont corrélés au rancissement. En solution acétique, ces composés réagissent avec la para-anisidine pour donner un complexe jaune dont on mesure l'absorbance à 350 nm. La valeur de l'indice de para-anisidine (IpA) est souvent combinée à celle de l'indice de peroxyde (IP) au sein d'un indice dénommé TOTOX (*total oxidation value*) $TOTOX = 2 IP + IpA$.

Test des diènes conjugués :

L'auto-oxydation des lipides polyinsaturés, en particulier de l'acide linoléique, s'accompagne d'une conjugaison de leurs doubles liaisons. Les hydroperoxydes et les diènes conjugués qui en dérivent, provoquent en spectrophotométrie ultra-violette un accroissement de l'absorbance à 234 nm, et les produits secondaires d'oxydation (cétones) ont un pic d'absorbance à 268 nm.

Mesure de la baisse de concentration des acides gras due à la décomposition des hydroxydes lipidiques :

Ce dosage a lieu généralement avec l'acide linoléique, par chromatographie en phase gazeuse ou par l'emploi d'un indicateur coloré.

Mesure de l'octanoate :

L'octanoate est formé à partir de la décomposition d'un hydroperoxyde de l'acide linoléique. On mesure son taux en réalisant une *trans*-méthylation du corps gras avec du méthoxyde de sodium,

puis en mesurant par chromatographie en phase gazeuse la quantité d'octonoate de méthyle produite.

Dosage de substances volatiles résultant de la décomposition des peroxydes :

Il existe plusieurs procédés :

- L'appareil Rancimat mesure le changement de conductivité électrique d'une solution dans laquelle on a recueilli à haute température les acides gras de faible poids moléculaire.
- Divers aldéhydes volatiles sont dosés par chromatographie (le pentanal, l'hexanal, les isomères de l'heptadiénal, le trans 2-nonéanal, les 2,4-décadiénals)
- Certains produits découlant de la coupure des molécules de peroxydes, notamment la dialdéhyde malonique ($\text{OHC-CH}_2\text{-CHO}$), en abrégé MDA, réagissent avec l'acide thiobarbiturique en donnant un pigment rouge dont le maximum d'absorbance se situe à 530 nm.

Mesure de l'oxydation, déclenchée par les peroxydes, des ions ferreux en ions ferriques : les ions ferriques sont dosés après capture par un chromophore (xylénol orange).

Mesure d'une émission de lumière :

Due à la luminescence ou à la fluorescence, elle est causée par la peroxydation des lipides. On l'amplifie par un agent tel que le luminol.

Spectroscopie infra-rouge avec transformation de fourier :

Elle permet d'analyser directement dans les huiles la teneur en hydroxyperoxydes et autres produits d'oxydation. Sa précision et sa spécificité sont augmentées par l'incorporation de triphénylphosphine.

A côté de ces méthodes exploitées ou peuvent l'être par l'industrie alimentaire, il y en a d'autres susceptible de concerner plus spécialement les laboratoires d'analyse médicale qui s'efforcent de repérer chez l'homme les effets des radicaux libres et la protection que confèrent les antioxydants.

Il faut se souvenir que les radicaux libres ayant une durée de vie très courte, on fait généralement appel pour les détecter à des techniques indirectes. Toutefois, la résonance paramagnétique électrique est une méthode directe. Elle repose sur le fait que l'électron célibataire des radicaux libres à un champ magnétique alternatif. Le procédé exige des équipements onéreux et n'est qu'un outil de recherche, d'ailleurs peu sensible.

Mesure des hydroperoxydes lipidiques par réaction avec des enzymes :

Il s'agit d'enzymes capables de dégrader les peroxydes, comme la glutathion peroxydase, la cycloxygénase, la microperoxydase. La réaction est décelable par divers moyens (changement de couleur d'un indicateur, chimiluminescence, etc.).

Mesure des F₂-isoprostanes :

Les F₂-isoprostanes, famille d'isomères des prostaglandines PGF_{2α}, sont le résultat final de l'action non enzymatique des radicaux libres sur l'acide arachidonique. Celui-ci étant abondant parmi les phospholipides des membranes cellulaires et dans le plasma, la mesure est faite par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

Détection des LDL oxydées :

Elle se fait au moyen de leurs différences physicochimique avec les LDL normal, ou par la mesure de la quantité d'anticorps spécifiques des LDL oxydées.

Test de la capacité de résistance du plasma à l'oxydation :

- Dans le test dénommé en abrégé TRAP (*total radical-trapping antioxidant parameter*), on mesure le nombre de micromolécules de radicaux libres peroxydes hydrosolubles que doit capter un échantillon de plasma avant que son pouvoir de résistance à l'oxydation soit submergé, événement qui se signale soit par une hausse de l'incorporation d'oxygène, soit par un accroissement de la chimiluminescence ou de la fluorescence qu'induit la peroxydation. La méthode est assez imprécise.
- Un autre test de même nature est baptisé ORAC (*oxygen radical absorbance capacity*). Il consiste à se servir d'une substance produisant des radicaux libres, lesquels sont inhibés dans des proportions variables par les antioxydants à étudier (le phénomène est révélé par une baisse de fluorescence d'un indicateur, la phycoéritrine). Une variante est le procédé TEAC (*trolox equivalent antioxidant system*).
- Le test TAA (*trolox antioxidant activity*) mesure la capacité qu'ont les antioxydants de neutraliser un radical libre cationique dénommé ABTS : produit à partir de la ferrylmyoglobine ; c'est un chromogène dont l'élimination supprime ses caractéristiques spectroscopique observées à 734 nm.

Mesure des dérivés de l'oxydation des protéines et de certains acides aminés :

Les protéines du plasma ou des tissus cellulaires peuvent par oxydation donner naissance à des molécules carbonylées qu'on dose par spectrophotométrie ou par des méthodes immunoenzymatiques.

En conclusion, la multiplicité de méthodes d'évaluation du pouvoir antioxydants prouve qu'aucune n'est parfaite.

ANNEXE V

Aspect botanique de quelques plantes utilisées dans la conservation de viande

Le Romarin (*Romarinus officinalis*) :

- famille des Lamiacées.
 - Il possède de nombreuses vertus phytothérapeutiques.
 - La floraison commence dès le mois de Février.
 - La couleur des fleurs qui présentent en grappes.
 - Varie du bleu pale au violet.
 - Leur calice est velu, à dents bordées de blanc.
- Le fruit est en tetrakène (de couleur brune).



Le Romarin (*Romarinus officinalis*)

L'origan (*Origanum vulgare*) :

- fleur rose pourpre ou blanche.
- Floraison Juillet à septembre.
- La hauteur 20 cm.



L'origan (*Origanum vulgare*)

Sauge (*Salvia officinalis*) :

- les feuilles pétiolées sont vert pale veloutées, oblongue.
- Les fleurs sont regroupées en petit glomérules.
- La racine de la sauge est brunâtre et fibreuse.
- La tige mesure 20 à 30 cm.



Sauge (*Salvia officinalis*)

Le thé vert (*Camellia senensis*) :

- hauteur de près de 15 m et taille 15 cm.
- La floraison du théier est blanche.
- Les feuilles de théier de couleur vert foncés très finement dentées.
- Les fleurs de théier sont jaunes clair et mesure de 2.5 à 4 cm.



Le thé vert (*Camellia senensis*)

Bourrache (*Borago officinalis*) :

- la bourrache est herbe annuelle a tige cylindrique.
- Les feuilles alternes, à surface ridée.
- Tout les plantes recouverts de poils courts.
- La floraison intervient de juin à août.
- La couleur de la fleur est bleue, plus rarement rose ou blanche.



Bourrache (*Borago officinalis*)

Piment :

- Légume vert ou rouge.
- Famille de solanacées.
- Leur fruit aux qualités alimentaires et aromatiques.
- Capsicum annum la plus cultivé.



Tomate (*Solanum lycopersicum*) :

- Famille des Solanacées.
- La tomate existe trois ports rotombant, semi rotombant et horizontal
- On trouve deux sort de poils sur la tige et les feuilles : simple et glanduleux qui contient une huile qui donne l'odeur de la tomate et la coloration vert.



- La fleur est hermaphrodite.

Tomate (*Solanum lycopersicum*)

ملخص :

اللحم مادة مغذية أساسية, جد مهمة في الاستهلاك الغذائي للإنسان. في حين أنه يتميز بشدة التلف إذ يمثل خطراً صحياً كبيراً. اللون الأحمر النير (صفة مرادفة للحم الطازج) يمثل الصيغة المرجعة و الممزوجة بالأوكسجين للميوغلوبين. ثبات هذه الصيغة يعود بالإيجاب على تحسين نوعية اللحم. إن التلف التأكسدي يتسبب أساساً بتشكيل جذور $O_2^{\cdot-}$ و OH^{\cdot} . و آليات تشكل هذه الأخيرة تناقش على أساس طريقة تفاعلها داخل بنية الجسم. إن استعمال المحيط الهوائي المُغيّر و مضادات التأكسد الفيتامينية و المواد الكيميائية, صناعية كانت أو طبيعية من أجل ثبات اللحم يُعرض على أساس طريقة التفاعل. و أخيراً, فإن حلولاً تكنولوجية متطورة في ميدان التغليف هي محل طرح. و التي تعنى أساساً بالتغليف النشط المدعو بالذكي. و منه فإن المستند الحاضر يركز على مباحث في هذا الميدان.

مفاتيح : لحم, ميوغلوبين, التلف التأكسدي, جذور حرة, التأكسد الضوئي, مضادات التأكسد, التغليف ذو التكنولوجيا المتطورة.

Abstract:

The meat is an important nutritional food product in the human consumption. However, it is highly perishable and presents an important health hazard. The bright red color (that indicates freshness) is characteristic of the reduced and oxygenated form of myoglobin. To stabilize this form leads to improve the meat stability. The oxidative deterioration is due mainly to the formation of radicals $O_2^{\cdot-}$ and OH^{\cdot} . The mechanisms of their formation are discussed on the basis of their action modes in the organism. The use of modified atmospheres, antioxidant vitamins, or chemical substances made from industry or natural substances for meat stabilization is proposed on the basis of the mechanisms of actions. Finally, advanced technological solutions in the field of packing are presented. They concern mainly active packing and those known as intelligent. The present manuscript is based on the state of research in this field.

Key words: meat, myoglobin, oxidative alteration, free radicals, photooxidation, antioxidants, advanced technological packing.

Résumé :

La viande est une denrée nutritionnelle importante dans l'alimentation humaine. Cependant, la viande est hautement périssable et présente un risque sanitaire important. La couleur rouge vif (synonyme de fraîcheur) est caractéristique de la forme réduite et oxygénée de la myoglobine. Stabiliser cette forme revient à améliorer la stabilité de la viande. L'altération oxydative est due principalement à la formation de radicaux $O_2^{\cdot-}$ et OH^{\cdot} . Les mécanismes de formation de ces derniers sont discutés sur la base de leurs modes d'action dans l'organisme. L'utilisation d'atmosphères modifiées, d'anti-oxydants vitaminiques, ou de substances chimiques d'origines industrielles ou naturelles pour stabiliser la viande est proposées sur la base des mécanismes d'actions. Enfin, des solutions technologiquement avancées dans le domaine de l'emballage sont reportées. Elles concernent principalement les emballages actifs et ceux dit intelligents. Le présent document est basé sur l'état de la recherche dans ce domaine.

Mot clés : viande, myoglobine, altération oxydative, radicaux libres, photooxydation, antioxydants, emballage technologiquement avancé.