

**AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE DE
DOCTORAT**

Mademoiselle VULCAIN Emmanuelle soutiendra une thèse
Le Mardi 29 mars 2005 à 14 heures

**Salle 3
INRA – Domaine Saint-Paul
Site Agroparc**

SPÉCIALITÉ : Chimie

Titre de la thèse : Propriétés antioxydantes de microconstituants. Inhibition de la peroxydation lipidique initiée par des métalloprotéines.

Membres du jury :

M. Marius REGLIER, directeur de recherche, UMR - CNRS 6517 : Chimie, biologie et radicaux libres, LSB 432, Faculté des Sciences et Techniques, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Marseille.

M. Jacques NICOLAS, professeur, UMR SCALE 1211 (ENSIA-CNAM-INRA), Chaire de biochimie industrielle et agro-alimentaire, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.

M. Olivier DANGLES, professeur, UMR_A 408 « Sécurité et Qualité des produits d'origine végétale, INRA d'Avignon, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Avignon.

Mme Catherine CARIS-VEYRAT, chargé de recherche HDR, UMR_A 408 « Sécurité et Qualité des produits d'origine végétale, INRA d'Avignon, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Avignon.

Mme Marie-Jo AMIOT-CARLIN, Directeur de recherche, UMR 476 INSERM – 1260 INRA, Nutrition Humaine et lipides : biodisponibilité, métabolisme et régulations, Faculté de médecine, Université de la Méditerranée Marseille II, Marseille.

Résumé de la thèse :

Les microconstituants à caractère antioxydant (principalement polyphénols et caroténoïdes) peuvent s'accumuler en concentrations importantes dans le tractus digestif à l'occasion d'un repas. En outre, en ce même site, les métalloprotéines présentes dans les aliments peuvent accélérer l'autoxydation des lipides polyinsaturés d'origine alimentaire en des hydroperoxydes et composés carbonylés potentiellement toxiques. L'inhibition de ce processus pourrait être l'un des mécanismes les plus significatifs d'action antioxydante in vivo pour les microconstituants. L'essentiel de ce travail est une modélisation physico-chimique de ce phénomène. Ainsi, la peroxydation lipidique induite par la metmyoglobine de cœur de cheval (fer hémunique) et la lipoxygénase de soja (fer non hémunique) est étudiée par spectroscopie UV-visible et CLHP dans des émulsions faiblement acides d'acide linoléique. Avec les deux métalloprotéines, la quercétine (polyphénol) et l'a-tocophérol apparaissent comme de très bons inhibiteurs ($IC_{50} < 1$ mM). Une étude plus détaillée de la peroxydation initiée par la metmyoglobine montre que la quercétine (antioxydant hydrophile) agit dans la phase aqueuse par réduction du fer hypervalent au sein de la cavité de l'hème alors que l'a-tocophérol (antioxydant lipophile) inhibe le mécanisme radicalaire en chaîne dans la phase lipidique en réduisant les radicaux peroxydes lipidiques propagateurs qui diffusent hors de l'hème. De plus, quand la peroxydation est catalysée par la lipoxygénase de soja, la quercétine exerce une action double : liaison au site actif en compétition avec l'acide linoléique ($KI = 0.3$ mM) + action antioxydante par réduction de la forme catalytique de l'enzyme (FeIII). Le b-carotène, probablement plus enfoui dans la phase lipidique, mais aussi beaucoup moins stable dans les émulsions, est un inhibiteur plus modeste. Une caractérisation partielle par CLHP-SM des produits d'oxydation des antioxydants est proposée. Enfin, dans une partie indépendante, une étude comparative des quatre tocophérols et tocotriénols par trois tests de pouvoir antioxydant (TEAC, ORAC, PCL) est rapportée.