

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires



Polycopié de cours

Destiné aux Etudiants de Sciences Alimentaires

Spécialité: - Master **Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire**

- Licence **Technologie Agro-alimentaire et Contrôle de Qualité**

Module

Biochimie Alimentaire

Présenté par:

Dr ARKOUB-DJERMOUNE Lynda

Enseignante-Chercheur

Année Universitaire: 2020/2021

Préface

Ce support pédagogique est conçu pour développer les notions de base relatives à la biochimie des denrées alimentaires impliquant l'étude des biomolécules. Il intéressera les étudiants poursuivant un parcours de master et licence relevant des Sciences Alimentaires. Il sera aussi utile aux biologistes en général, pour leur apporter des rappels leur permettant de résoudre certains de leurs problèmes. Enfin, les professionnels des industries alimentaires y trouveront des précisions sur des points se rapportant aux propriétés des composants des denrées alimentaires.

La plupart des aliments de l'Homme sont des substances complexes issues des animaux et des végétaux. L'aliment idéal, source de tous les macronutriments et micronutriments, n'existe pas, d'où la nécessité d'un apport quotidien et varié de toutes les catégories d'aliments. Le contenu de ce document traite essentiellement les composants principaux des denrées alimentaires: l'eau, les polysaccharides, les protéines et les lipides qui jouent un rôle très important dans la nutrition humaine et décrit les particularités de ces substances biochimiques dans le domaine des sciences et technologies des aliments.

Table des matières

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I: L'eau

I.1. Généralités.....	3
I.2. Structure de l'eau.....	4
I.3. Propriété physique et physico-chimiques de l'eau.....	4
I.4. Comportement de l'eau dans les denrées alimentaires.....	5
I.5. Activité de l'eau.....	5
I.6. Comportement de l'eau des solutions lors de la congélation.....	6
I.7. Isothermes d'adsorption-désorption.....	7
I.8. Phénomènes d'hystérésis des isothermes.....	9
I.9. Isotherme de sorption dans les I.A.A.....	11
I.10. Activité de l'eau et modifications des aliments.....	11

Chapitre II: Les polysaccharides

II.1. Généralités.....	14
II.2. Amidon.....	15
II.2.1. Définition.....	15
II.2.2. Composition et structure.....	16
II.2.2.1. L'amylose.....	16
II.2.2.2. L'amylopectine.....	17
II.2.3. Propriétés physiques.....	18
II.2.4. Propriétés fonctionnelles.....	18
II.2.5. Comportement rhéologique.....	20
II.2.6. Mécanisme d'action des enzymes amylolytiques.....	21
II.2.6.1. α -amylase ou endo α -glucosidase (E.C.3.2.1.1).....	21
II.2.6.2. β -amylase ou exo α -glucosidase (E.C.3.2.1.2).....	21
II.2.6.3. Enzymes spécifiques de la liaison α (1 \rightarrow 6) ou enzymes débronchantes.....	22
II.2.7. Les amidons dans les applications à l'industrie agro-alimentaire.....	23
II.3. Cellulose et ses dérivés.....	23

II.4.Pectines.....	25
II.4.1. Composition chimique et propriétés.....	25
II.4.2. Gélification des pectines.....	27
II.4.2.1. Gélification des pectines hautement méthylées (HM).....	27
II.4.2.2. Gélification des pectines faiblement méthylées (LM).....	28

Chapitre III: Les Protéines

III.1. Généralités.....	30
III.2. Acides aminés et peptides.....	31
III.2.1. Acides aminés.....	31
III.2.2. Peptides	33
III.3.Protéines.....	34
III.3.1. Différents niveaux de structure des protéines.....	34
III.3.1.1. Structure primaire.....	34
III.3.1.2. Structure secondaire.....	34
III.3.1.3. Structure tertiaire.....	35
III.3.1.4. Structure quaternaire.....	36
III.3.2. Classification.....	37
III.3.3. Propriétés physiques.....	38
III.3.3.1. Solubilité.....	38
III.3.3.2. Propriétés optiques.....	39
III.3.3.3. Propriétés osmotiques.....	40
III.3.3.4. Propriétés d'ionisation.....	40
III.3.4. Dénaturation des protéines.....	40
III.3.4.1. Définition.....	40
III.3.4.2. Etapes de la dénaturation.....	40
III.3.4.3. Agents dénaturants.....	41
III.3.4.4. Conséquences de la dénaturation.....	41
III.3.5. Extraction des protéines alimentaires (méthodes, propriétés et utilisation des concentrations et isolats protéiques).....	42
III.3.5.1. Chromatographie.....	42
III.3.5.2. Electrophorèse.....	44
III.3.6. Propriétés fonctionnelles des protéines laitières et amélioration.....	45

III.3.6.1. Définition.....	45
III.3.6.2. Classification.....	45
III.3.7. Protéines de l'œuf: propriétés et utilisation.....	47

Chapitre III: Les lipides

IV.1. Généralités.....	48
IV.2. Définition et classification.....	48
IV.2.1. Définition et caractéristique générales.....	48
IV.2.2. Classification.....	49
IV.2.2.1. Lipides à base d'acides gras.....	49
IV.2.2.2. Lipides à base d'isoprène.....	49
IV.3. Lipides à base d'acides gras (lipides saponifiables).....	50
IV.3.1. Acides gras (AG).....	50
IV.3.1.1. Structure générales.....	50
IV.3.1.2. Acides gras saturés (AGS).....	50
IV.3.1.3. Acides gras insaturés (AGIS).....	52
IV.3.1.4. Propriétés physico-chimiques des acides gras.....	55
IV.3.1.4.1. Propriétés physiques.....	55
IV.3.1.4.2. Propriétés chimiques.....	57
IV.3.2. Lipides simples.....	59
IV.3.2.1. Glycérides (acyglycérols).....	59
IV.3.2.2. Cérides.....	64
IV.3.2.3. Stérides.....	65
IV.3.3. Lipides complexes.....	66
IV.3.3.1. Glycérophospholipides (GPL).....	67
IV.3.3.2. Glycéroglycolipides (GGL).....	69
IV.3.3.3. Sphingolipides.....	70
IV.4. Lipides à base d'isoprène (lipides insaponifiables).....	73
IV.5. Propriétés fonctionnelles de certains corps gras.....	74
IV.6. Conservation et altération.....	74
IV.6.1. Altérations des lipides.....	74
IV.6.1.1. Altérations biologiques.....	75
IV.6.1.2. Altérations chimiques.....	75

IV.6.1.2.1. Hydrolyse (acidification).....	75
IV.6.1.2.2. Isomérisation.....	75
IV.6.1.2.3. Polymérisation et cyclisation.....	76
IV.6.1.3. Oxydation.....	76
IV.6.1.3.1. Mécanisme de l'oxydation des lipides.....	76
IV.6.1.3.2. Facteurs influençant la détérioration oxydative.....	79
IV.6.1.3.3. Contrôle ou inhibition de l'oxydation des lipides.....	81
IV.6.1.3.4. Impact de l'oxydation des lipides.....	83
IV.7. Besoins nutritionnels et sources d'apport des lipides.....	83
Conclusion.....	85
Références bibliographiques	

Liste des figures

N° de figure	Titre	Page
1	Structure chimique de l'eau	4
2	Teneur en eau en fonction de l' A_w	7
3	Allures caractéristiques des isothermes	9
4	Courbe d'hystérésis des isothermes	10
5	Courbe d'hystérésis pour le saccharose pur	10
6	Théorie de la bouteille à encre	11
7	Vitesse de détériorations des aliments en fonction de l' A_w	11
8	Les différentes formes des grains d'amidon	16
9	Représentation schématique de l'amylose	17
10	Représentation schématique de l'amylopectine	17
11	Représentation du phénomène de gélification et rétrogradation de l'amidon	19
12	Mécanismes d'action des enzymes amylolitiques	22
13	Représentation de la molécule de cellulose	24
14	Organisation structurale des fibres cellulosiques	24
15	Organisation des pectines en zig-zag	26
16	Méthylation des acides carboxyliques	27
17	Zones de jonction dans les gels de pectine HM	28
18	Réseau de chaînes des pectines LM sous forme de boîte à œufs	28
19	Gélification des pectines LM	29
20	Formule générale d'un acide aminé	31
21	Les 20 acides aminés	32
22	Synthèse d'une liaison peptidique	33
23	Structure primaire d'une protéine	34
24	Structures secondaires d'une protéine	35
25	Structure tertiaire d'une protéine	36
26	Stabilisation de la structure tertiaire	36
27	Structure quaternaire de l'hémoglobine	37
28	Courbe de solubilité d'une protéine en fonction de la concentration en sel	38
29	Courbe de solubilité d'une protéine en fonction de pH du milieu	39
30	Dénaturation réversible et irréversible d'une protéine	40
31	Différent type de chromatographie	43
32	Exemple de l'électrophorèse d'un mélange d'alanine, d'acide aspartique et de lysine à pH ₆	44
33	Classification des lipides	49
34	Structure d'un acide gras	50
35	Configuration <i>Cis</i> (A) et <i>Trans</i> (B) des acides gras insaturés	52
36	Caractère amphiphile d'un acide gras et son organisation	56
37	Réaction de saponification	57
38	Réaction d'estérification	57
39	Réaction d'addition d'iode	58
40	Réaction d'hydrogénation	58
41	Réaction d'oxydation chimique puissante	58
42	Structure des glycérides	60
43	Hydrolyse chimique des triglycérides	62
44	Réaction d'hydrolyse enzymatique des triglycérides	62
45	Réaction de saponification des triglycérides	63

Liste des figures

N° de figure	Titre	Page
46	Réaction d'interestérisation	63
47	Structure d'un cériide	64
48	Molécule palmitate de cétyle	64
49	Structure du cholestérol	65
50	Classification des lipides complexes	66
51	Acide phosphatidique (sn-glycérol 3 phosphate)	67
52	Structure des glycérophospholipides	67
53	Phosphatidylecholine ou lécithine (1-palmitoyl-2-oléoyl-phosphatidylecholine)	68
54	Action des différents groupes de phosphatases sur les phospholipides	69
55	Glycéroglycolipide (1, 2-diacyl-[β -D-galactosyl-1'-3]-sn-glycérol)	70
56	Structure de Sphingosine	70
57	Structure des céramides	71
58	Structure des sphingomyelines	71
59	Structure des cérébrosides	71
60	Structure d'un ganglioside	72
61	Structure chimique de l'isoprène	73
62	Structure de quelques lipides polyisopréniques	73
63	Schéma général des réactions d'oxydation des lipides	77
64	Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique	79

Liste des tableaux

N° du tableau	Titre	Page
I	Expansion des volumes de certaines denrées lors de la congélation	6
II	Teneurs en eau de certaines denrées dégraissées	8
III	Propriétés générales des enzymes amylolitiques	22
IV	Principales propriétés fonctionnelles des protéines du lait	46
V	Aperçu des propriétés fonctionnelles de l'œuf et leur utilisation dans l'industrie alimentaire	47
VI	Nomenclature des acides gras saturés	51
VII	Quelques acides gras saturés naturels	51
VIII	Nomenclature des acides gras insaturés	53
IX	Récapitulatifs de quelques acides gras insaturés	54

Introduction

La biochimie est l'étude des réactions biochimiques qui se déroulent au sein des êtres vivants et notamment dans les cellules. La complexité des processus chimiques biologiques est contrôlée à travers la signalisation cellulaire et les transferts d'énergie au cours du métabolisme. Depuis un demi-siècle, la biochimie est parvenue à rendre compte d'un nombre considérable de processus biologiques, au point que pratiquement tous les domaines de la biologie, depuis la botanique jusqu'à la médecine, sont aujourd'hui engagés dans la recherche biochimique, voire biotechnologique. L'objectif principal de la biochimie de nos jours est de comprendre, en intégrant les données obtenues au niveau moléculaire, comment les biomolécules et leurs interactions génèrent les structures et les processus biologiques observés dans les cellules, ouvrant la voie à la compréhension des organismes dans leur ensemble.

La biochimie alimentaire se situe au carrefour des sciences de la vie et du génie des procédés et plus particulièrement du génie industriel alimentaire. Elle s'intéresse en particulier aux structures, aux fonctions et aux interactions des macromolécules biologiques telles que les polysaccharides, les protéines, les lipides et les acides nucléiques qui constituent les structures cellulaires et réalisent de nombreuses fonctions biologiques. L'approche des relations structure-fonction qui sont importantes tant du point de vue nutritionnel que fonctionnel permettra d'expliquer les interactions entre les différentes molécules qui entrent dans l'élaboration des aliments du consommateur « bien portant ».

En industrie agroalimentaire, les macromolécules sont utilisées à diverses fins: les polysaccharides sont utilisés à des fins nutritionnelles mais aussi pour améliorer ou modifier les propriétés rhéologiques des produits finis. Ainsi nous trouverons des polysaccharides essentiellement d'origine végétale ayant des propriétés stabilisantes, épaississantes et gélifiantes. Cependant, il est possible de trouver maintenant des polysaccharides des micro-organismes qui possèdent ces mêmes propriétés.

Les lipides sont des produits naturels largement répandus dans le règne animal et végétal. Ils forment une famille hétérogène de point de vue structure ou groupements fonctionnels mais possèdent des propriétés communes concernant leur densité et leur solubilité. Ils sont tous insolubles dans les solvants polaire comme l'eau mais très soluble dans les solvants non polaires ou faiblement polaire tels que l'éther, le chloroforme et l'acétone. Ils possèdent une large gamme de propriétés fonctionnelles: réserve énergétique, transport de molécules liposolubles (vitamines, colorants), molécules structurales (élaboration

des membranes cellulaires), régulateurs métaboliques (hormones stéroïdes), émulsifiants et agent texturant.

En outre, les protéines en industries agroalimentaires occupent une place de choix tant par leur valeur nutritionnelle (richesse en acides aminés indispensables) que par leurs propriétés techno-fonctionnelles (gélifiantes, émulsifiante et moussantes).

Une alimentation "optimisée" doit satisfaire les besoins énergétiques et les besoins en matière par des apports alimentaires équilibrés. En pratique, ces apports peuvent être fournis par l'association de nutriments très variés. La connaissance de ces nutriments sous l'angle biochimique (structurale et métabolique) est un préalable incontournable pour établir des rations répondant à ces critères.

Ce cours est consacré à l'étude des macromolécules alimentaires: eau, polysaccharides, protéines et lipides, en définissant les structures, les caractéristiques et les propriétés de ces principaux composés biochimiques. Ainsi, il permettra d'acquérir les notions de base nécessaires à la compréhension de la biochimie des aliments et de fournir les connaissances en biochimie nécessaires à une approche raisonnée des problèmes relatifs à l'alimentation.

Chapitre I

L'eau

Chapitre I: L'eau

I.1. Généralités

L'eau est le plus indispensable de tous les nutriments. Elle a un caractère essentiel pour tous les processus biologiques (vie des tissus): réactif (intervient dans des réactions), solvant (en général, sauf processus exceptionnels) et moyen de transport (véhicule pour des solutés divers). Imbibant les tissus, elle participe et est indispensable aux phénomènes osmotiques et aux échanges thermiques. Constituant indispensable des denrées alimentaires, contrôle en particulier la consistance (pain frais, rassis, sec), mais c'est aussi un constituant en relation avec les difficultés rencontrées dans la conservation des denrées alimentaires [1-3].

Les besoins quotidiens moyens: (moyen: individu adulte 60 kg, en règle générale)

- Boissons: 1 000 -1 500 g/jour
- Denrées "solides" (eau des aliments): 1 200 g/jour
- Endogène, produite par le métabolisme des autres constituants des aliments: 300 - 400 g/jour (digestion de 1 g hydrate de C: 0,6 g H₂O /1 g lipide: 1,1 g H₂O /1 g protéine: 0,4 g H₂O) [2]. Ils sont couverts par les sources suivantes:

Eau de boisson:	100 %
Tomates, laitues:	95 % env.
Fruits/légumes frais:	90 %
Jus de pommes:	87 %
Lait entier:	87 %
Viandes (cruës):	65 - 75 %
Poulet frais:	70 %
Fromages:	37 % (valeurs très variables)
Pain:	35 % (état frais)
Beurre:	15 % env. (émulsion)
Céréales, farines:	12 - 14 % (stabilité)
Lait en poudre:	4 %
Huiles comestibles:	0 %

[2].

I.2. Structure de l'eau

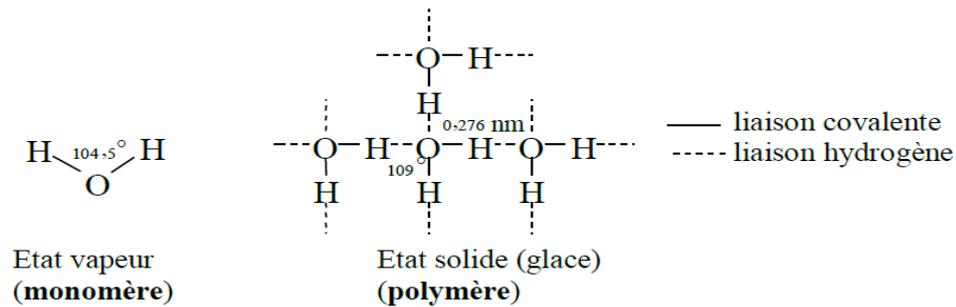


Figure 1: Structure chimique de l'eau [4].

- A l'état vapeur la molécule d'eau est un monomère.
- A l'état solide (glace) les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, d'où la formation d'un polymère de structure cristalline;
 - A Température $< -183^{\circ}\text{C}$ toutes les liaisons hydrogènes possibles se trouveraient engagées,
 - A 0°C , il n'y en aurait qu'environ 50 %,
 - A 100°C , il en existerait un certain nombre.
- A l'état liquide divers agents peuvent influencer de façons différentes sur cette structure;
 - Des électrolytes comme Na^+ , K^+ et Cl^- fortement hydratés en solution diminuent le nombre de liaison hydrogène entre les molécules d'eau, tandis que les hydrocarbures et les groupes non polaires ont tendance à l'augmenter. A son tour l'eau agit sur les propriétés, telles que:
 - La structure de molécules (protéines),
 - La diffusion,
 - La réactivité des substances en solution [4, 5].

I.3. Propriétés physiques et physico-chimiques de l'eau

Parmi les propriétés physiques et physico-chimiques de l'eau, certaines concernent plus spécialement les changements d'états et les transferts de chaleurs et de matière, par exemple: chaleur spécifique, chaleur latente de diffusion, chaleur latente de vaporisation, conductibilité thermique et viscosité. Ces propriétés sont importantes pour les opérations telles: la cuisson, la stérilisation, la concentration, la déshydratation et la congélation.

D'autres propriétés (constante diélectrique, moment dipolaire) permettent à l'eau d'agir comme solvant dans lequel de nombreuses substances chimiques peuvent y diffuser

et réagir entre elles, lui-même peut diffuser et participer à des réactions telle l'hydrolyse notamment [4].

L'introduction dans l'eau d'espèces chimiques diverses, en solution ou en suspension colloïdale, crée aussi des propriétés dites *colligatives* qui dépendent du nombre de molécules présentes, il en est ainsi de: l'abaissement de la pression de vapeur, l'élévation du point d'ébullition, l'abaissement de point de congélation, l'abaissement de tension superficielle, l'augmentation de la viscosité et l'établissement de gradient de pression osmotique au travers de membranes semi-perméables [4].

I.4. Comportement de l'eau dans les denrées alimentaires

Dans les denrées, l'eau peut être soit libre soit liée (hydratation, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals); cette dernière perd son pouvoir solvant (elle n'intervient pas dans le processus de dégradation) et elle échappe à la congélation [2, 3]. D'où la détermination des deux paramètres suivants:

- **La teneur en eau** (eau totale)
- **L'activité de l'eau** (proportion d'eau libre)

Ces paramètres permet de faire la distinction entre eau libre et eau liée et d'en déduire notamment les propriétés de conservation de la denrée [2, 5].

I.5. Activité de l'eau (A_w)

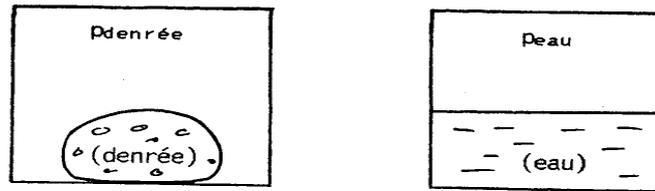
L'activité de l'eau caractérise l'état de rétention de l'eau dans le produit et renseigne sur le comportement de celui-ci à l'égard des agents d'altération [4, 5].

L' A_w d'une denrée alimentaire à une température donnée est déterminée selon la formule suivante [1]:

$$A_w = P_{\text{denrée}} / P_{\text{eau}} \quad [1]$$

Où $P_{\text{denrée}}$: Pression partielle de l'eau sur la denrée

P_{eau} : Pression partielle de l'eau sur de l'eau pure (à la température considérée) [2].



La mesure (théorique) de l' A_w se fait à la même température (25°C) car elle est fortement dépendante de la température. Elle est mesurée en pratique par hygrométrie dans une enceinte (hygromètre à cheveux ou électronique) soigneusement thermostatisée [2].

Quelques règles en relation avec A_w :

- A_w toujours inférieure (ou égale) à 1
- A_w très proche de 1 pour une teneur en eau supérieure à 50 %
- A_w définie de la même manière que l'humidité relative et à l'équilibre (**HRE**):

$$A_w = \text{HRE} (\%) / 100 \quad [1]$$

I.6. Comportement de l'eau des solutions lors de la congélation

La structure de la glace est relativement peu compacte: structure hexagonale, ligance apparente de 4 (chaque molécule entourée de 4 autres molécules).

La structure de l'eau (état liquide) est évidemment moins bien définie (non cristalline), mais plus compacte, la ligance apparente augmente à environ de 5 (la valeur maximale est atteinte à une température de 4° C) [2, 5].

La solidification de l'eau entraîne une expansion de volume qui est mesurable (Tableau I).

Tableau I: Expansion des volumes de certaines denrées lors de la congélation [2].

Denrée	Expansion de volume (V en %)
Eau pure	8,6
Saccharose (sucre) 20% dans l'eau	8,2
50%	3,9
60%	0 (mobilisation totale pour l'association avec le saccharose par liaisons H sur centres polaires)
Jus de pomme	8,3
Framboises broyées	6,3
Framboises entières	4,0 (gaz compressibles dans les vacuoles/espaces intercellulaires)

Le gros problème de la congélation des denrées alimentaires est l'expansion de volume lors du passage de l'eau de l'état liquide à l'état solide qui peut entraîner:

- La déchirure des parois cellulaires (tissus végétaux/animaux).
- La libération du liquide intracellulaire lors de la décongélation, processus d'exsudation, modification de la consistance des tissus (relâchement), accélération des processus de dégradation [2].

Les dommages (dégâts) dépendent essentiellement de la dimension des cristaux de glace. Il y a plusieurs manières de congeler:

- **Congélation lente:** croissance progressive des cristaux de glace extracellulaires, vidange des cellules par osmose, dommages importants.

- **Congélation rapide:** en tunnel à -40°C (légumes, par exemple), dans des gaz liquéfiés: surfusion jusqu'à l'amorçage naturel (cristaux d'oxalate de Ca, dans les végétaux) ou artificiel (poudre fine de lactose, technologie des glaces alimentaires): processus rapide, formation de petits cristaux intra- et extracellulaires, dommages minimaux.

Il est aussi possible de favoriser la formation de petits cristaux de glace par agitation/ brassage en cours de congélation (sorbetière) [2, 5].

I.7. Isothermes d'adsorption-désorption

L'isotherme d'adsorption-désorption est la relation entre l'activité de l'eau et la teneur en eau, permet d'approcher de manière intéressante le comportement de l'eau dans les denrées [2, 3]. Cette approche se fait en établissant la courbe teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau (Figure 2).

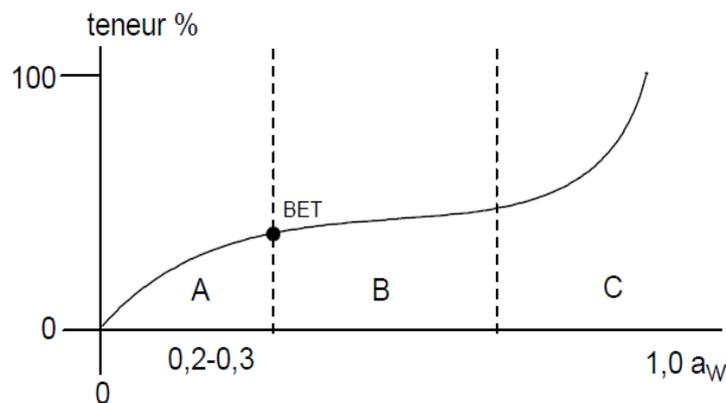


Figure 2: Teneur en eau en fonction de l' A_w [2, 5].

De manière générale, la courbe est sous forme S, plus ou moins marquée, avec 2 points d'inflexion qui permettent de délimiter plus ou moins nettement 3 zones. Des approches théoriques (modèles) ont permis de calculer une partie de la courbe (zone A, travaux de Brunauer, Emmett et Teller, 1er point d'inflexion parfois désigné "point BET" des initiales des trois auteurs) [2, 5]. Dans les 3 zones définies, l'eau a des propriétés distinctes:

Zone A: A_w à la limite supérieure: de l'ordre de 0,2 - 0,3 (point BET, précisément) eau fortement liée (énergie d'adsorption: 1-15 kcal/mole H_2O) couche pratiquement monomoléculaire (associations par liaisons H avec les constituants organiques polaires des denrées (protéines, hydrates de carbone), eau de cristallisation des constituants minéraux eau non congelable, eau non disponible comme solvant ou moyen de transport réactif (processus biologiques) dans les denrées dégraissées dont les teneurs en général comprise entre 3-11 % (Tableau II) [2, 5].

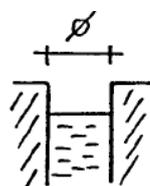
Tableau II: Teneurs en eau de certaines denrées dégraissées [2].

Denrée	Teneur en eau (%)
Amidon (polysaccharide)	11
Gélatine (protéine)	11
Lactose amorphe	6
Saccharose	0,4
Poudre de lait écrémé	3
Viande bœuf lyophilisé	4

Zone B: Eau faiblement liée

Des couches successives sur la couche monomoléculaire de base eau de remplissage des pores, la disponibilité de l'eau dépend de la taille des pores (effet compétitif de la capillarité) [2]. C'est une eau:

- Congelable;
- Disponible comme réactif et comme solvant;
- Non disponible comme moyen de transport [2, 5].

	diamètre ϕ (nm)	a_w
	1 000	env. 1,0
	10	0,9
	1	0,34

Zone C: Eau libre

L'eau est disponible pour toutes les fonctions, la quantité major de l'eau contenue dans les denrées fraîches (fruits, légumes, viandes), retenue dans les tissus tant qu'ils n'ont pas été endommagés responsable des altérations mécanique (congélation et décongélation) et microbiologique des parois cellulaires [2]. L'allure des courbes est déterminée par les propriétés plus ou moins hygroscopiques des denrées. L'isotherme de désorption ou d'adsorption devrait, en théorie suivre le même tracé, mais les données expérimentales montrent que ce n'est pas toujours le cas (en particulier pour les fruits et les légumes) (Figure 3) [2, 3].

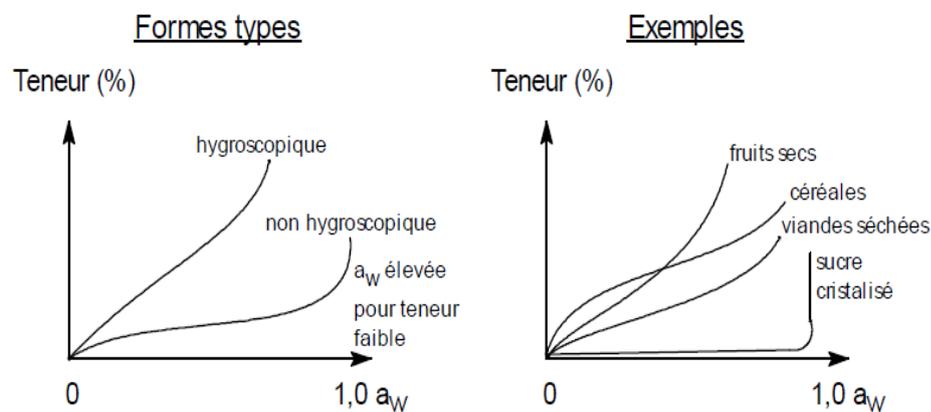


Figure 3: Allures caractéristiques des isothermes [2, 5].

I.8. Phénomènes d'hystérésis des isothermes

De manière générale, les isothermes d'adsorption-désorption présentent la propriété dynamique d'hystérésis, la courbe d'adsorption est décalée par rapport à celle de désorption [1]. Le décalage est tel que la relation A_w (adsorption) > A_w (désorption) à teneur égale en eau est toujours satisfaite.

En pratique, pour une même valeur d'activité A_w , la teneur en H_2O en désorption peut être de 2-4 g/100 g supérieure à celle en adsorption (amidon de pomme de terre) (Figure 4) [2].

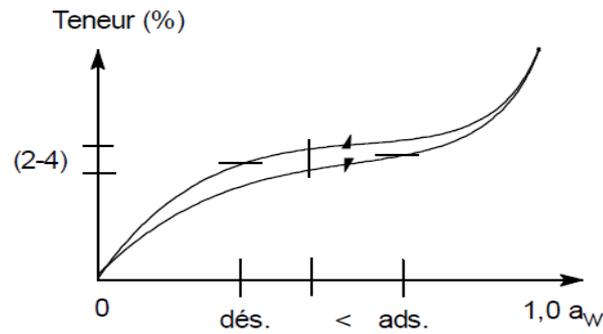


Figure 4: Courbe d'hystérésis des isothermes [2, 5].

Plusieurs explications ont été proposées, deux peuvent être retenues comme étant probablement les moins mauvaises:

- *Cas particulier des denrées riches en sucre:* le comportement d'un sucre (disaccharide) comme le saccharose, qui présente une hystérésis extrême, pourrait contribuer à l'hystérésis globale de la denrée saccharose pur (Figure 5).

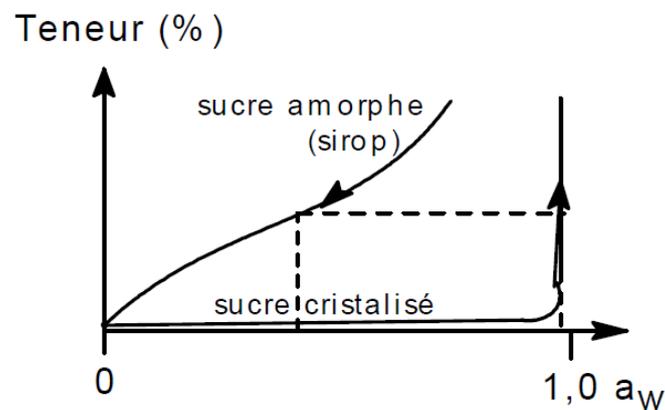


Figure 5: Courbe d'hystérésis pour le saccharose pur [2, 5].

- *Théorie dite de la "bouteille à encre":* on note que l'hystérésis se manifeste principalement dans la zone B, zone dans laquelle intervient le remplissage des pores d'une denrée en admettant que les pores ont une forme de "bouteille", avec un "col" plus étroit que le "corps" (Figure 6).



Figure 6: Théorie de la bouteille à encre [2].

Plus récemment, d'autres explications ont été proposées, notamment fondées sur les caractéristiques de déformation non totalement élastiques d'un tissu constitué de protéines /hydrates de carbone [2].

I.9. Isotherme de sorption dans les I.A.A.

L'intérêt pratique des isothermes d'adsorption-désorption est de:

- Prévoir l' A_w (encore difficile et coûteux à mesurer) en fonction de la teneur en eau (séchage des céréales en vue de leur stockage).

- Prévoir l'évolution de l' A_w en fonction de la modification de la teneur en eau (hydratation, déshydratation) ou du passage, pour les denrées sucrées (confiserie) du sucre de l'état amorphe à l'état cristallisé.

- Prévoir l' A_w à l'équilibre dans le cas de mélanges de produits plus ou moins complètement déshydratés (préparations pour potages, soupes).

- Décider du mode de conditionnement (étanchéité ou non à la vapeur d'eau) pour une denrée en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle elle est maintenue (sucre cristallisé en sacs en papier) [1-3, 5].

I.10. Activité de l'eau et modifications des aliments

L'importance de l'activité de l'eau pour la stabilité des denrées alimentaires lors des traitements et de l'entreposage est illustrée dans la figure ci-dessous:

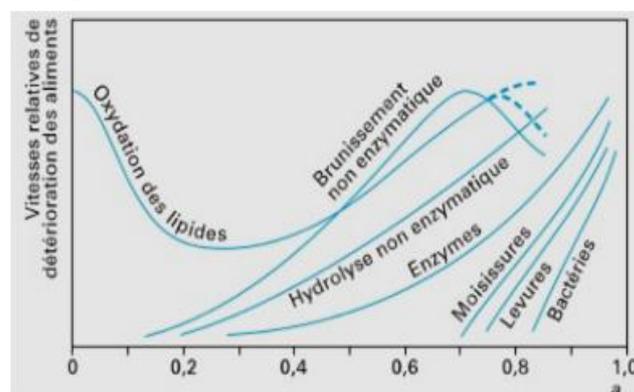


Figure 7: Vitesse de détériorations des aliments en fonction de l' A_w [6].

◆ **Interprétation de la courbe:** la courbe montre que la vitesse de détérioration n'est pas toujours proportionnelle à l'activité de l'eau:

• **Oxydation des lipides:** les aliments à faible ou moyenne teneur en eau subissent un rancissement des lipides même lorsque l' A_w est faible. L'eau semble intervenir de plusieurs manières, lors des réactions du rancissement:

* **Action de l'eau sur les radicaux libres et les peroxydes:** aux très faibles A_w , l'eau présente dans les interfaces lipidiques, se fixe aux peroxydes et bloque leur décomposition, d'où l'effet antioxydant. Cependant, aux activités voisines de 0,5, l'eau ne protège plus les peroxydes et les réactions entre radicaux libres sont possibles [1].

* **Action de l'eau sur les métaux:** l'effet sur les métaux apparaît pour des A_w inférieures à 0,5 ($0 < A_w < 0,5$); dans ces zones les métaux sont soit hydratés, soit insolubilisés de sorte que leur activité catalytique baisse et réduit l'oxydation des lipides. Alors que pour une A_w comprise entre 0,5 et 0,7 ($0,5 < A_w < 0,7$), l'oxydation s'accroît par mobilisation plus dynamique des métaux; l'activité catalytique l'emporte sur l'effet antioxydant. En fin, pour des activités élevées $A_w \geq 0,7$, en raison de l'effet de dilution des métaux, les réactions d'oxydation catalytique sont à nouveau réduites.

L'oxydation des lipides limite souvent la conservation des aliments déshydratés, ou moyennement hydraté. Le choix des antioxydants et l'humidité de l'aliment sont à définir dans chaque cas pour obtenir une conservation optimale [1].

• **Brunissement non enzymatique (Réaction de Maillard):** la vitesse de brunissement non enzymatique augmente avec l' A_w jusqu'à un maximum pour $A_w = 0,5$ à 0,7 qui est dû à une diffusion accrue des molécules réactives. Au delà d'une A_w de 0,7, il y'a une légère diminution due à l'intervention du facteur de dilution [1, 7].

• **Réactions d'hydrolyse:** l'activité de l'eau influence particulièrement les réactions d'hydrolyse spontanée (hydrolyse non enzymatique) et enzymatique [1].

* **Hydrolyse non enzymatique:** elle augmente avec l'augmentation de l'activité de l'eau ($0,2 < A_w < 0,9$).

* **Hydrolyse enzymatique:** en générale, l' A_w minimale requise pour l'activité des enzymes est de 0,7- 0,8 à l'exception des lipases (hydrolyse des triglycérides) dont leurs activités s'observent même pour des A_w très faibles (0,1 à 0,3) et quel que soit l'état de l'aliment (congelé ou non). En effet les lipases agissent sur un substrat liposoluble qui n'a pas besoin d'un véhicule aqueux. L'activité lipasique dépend surtout de l'air, de l'interface lipide/phase aqueuse contenant les lipases. Au-delà d'une A_w de 0,8, l'activité des enzymes est accélérée suite à la facile diffusion de l'enzyme vers le site actif du substrat [1, 2].

• **Développement des micro-organismes:** chaque famille de micro-organisme présente une croissance optimale pour des A_w élevées. En dessous d'une limite inférieure, la croissance est retardée, ralentie ou inhibée. On intervient sur l' A_w d'un aliment en diminuant la teneur en eau, ou on augmentant la concentration en sel ou en sucre.

* **Bactéries:** l' A_w minimale pour le développement des bactéries est de 0,90, mais leur croissance est faible pour des A_w comprise entre 0,85 et 0,90 à l'exception de *Staphylococcus aureus* qui a une résistance exceptionnelle pour une A_w minimale de 0,86.

* **Levures:** l' A_w minimale requise pour la croissance des levures est de 0,88, sauf les levures osmotolérantes ont une A_w minimale de 0,65.

* **Moisissures:** l' A_w minimale permettant d'assurer la croissance des moisissures varie entre 0,62 et 0,92 pour les hygrophiles, les mésophiles et les xérophiles ainsi que quelques espèces particulièrement osmotolérantes (*Aspergillus glaucus* et *Aspergillus halophilicus*) [1, 2].

Chapitre II
Les polysaccharides

Chapitre II: Les polysaccharides

II.1. Généralités

A l'état naturel, les glucides sont présents à l'état condensé; ce sont des polyosides ou polysaccharides ou glycane [5]. Les polysaccharides sont des polymères (macromolécules) naturels à poids moléculaire plus ou moins élevé et dont l'hydrolyse libère uniquement des oses et des dérivés simples d'oses. Ils sont d'origine végétale (amidon), animale (chitosane), bactérienne (xanthane) ou fongique (pullulane). Ils sont constitués d'unités monosaccharides ou oses (sucres), reliées entre elles par des liaisons osidiques et répétées n fois. Les polysaccharides diffèrent entre eux par la nature des oses et leurs dérivés entrant dans leur constitution, leur poids moléculaire, la façon dont les oses sont reliés entre eux et la structure globale de la chaîne; ce qui explique la grande diversité des polyholosides naturels. La plupart des polysaccharides sont des polymères de glucose [8-10]. Les polysaccharides sont classés:

➤ **Sur le plan structural:** en *homoglycannes* lorsque les unités constitutives sont identiques et *hétéroglycannes* lorsqu'elles sont différentes. Les polyosides sont désignés par le suffixe « ane » à la place de l'ose constitutif. Ainsi l'amidon, formé exclusivement d'unité glucose, est un glucane. L'inuline polymère de fructose, est un fructane [11].

➤ **Sur le plan nutritionnel:** en *homoglycannes assimilables* et *non assimilables*. Ces derniers forment une classe hétérogène comprenant les fibres alimentaires et les hydrocolloïdes [1, 5].

- *Les homoglycannes assimilables* sont surtout des homoglycannes formés d'un assemblage de α -D glucose. Les principaux constituants sont les amidons, les dextrines d'origines végétales et le glycogène d'origine animale [1, 11].

- *Les fibres alimentaires* comportent des polyosides fibreux comme la cellulose et les hémicelluloses et des molécules non fibreuses, visqueuses et hygroscopiques comme les pectines, mucilages, associées aux polyosides fibreux. Les propriétés des polyosides non fibreux sont celles des hydrocolloïdes [1, 5].

- *Les hydrocolloïdes* sont des glucides hétérogènes présents dans la paroi des cellules végétales ou élaborés par les algues et les micro-organismes. En général, ce sont

des additifs alimentaires recherchés pour leurs propriétés gélifiantes, leur viscosité et leur hygroscopie [5].

➤ **Sur le plan botanique:** les polyosides des végétaux sont, soit des réserves de la cellule (amidon, glycogène), soit des constituants pariétaux responsables de la forme, de la rigidité et de la cohésion des cellules (cellulose) [5, 11].

L'industrie agroalimentaire utilise différents polysaccharides à des fins nutritionnelles mais aussi pour améliorer ou modifier les propriétés rhéologiques des produits finis. Ainsi nous trouverons des polysaccharides essentiellement d'origine végétale qui exprimeront des propriétés stabilisantes, épaississantes et gélifiantes. Il est cependant possible de trouver maintenant des polysaccharides de micro-organismes qui possèdent ces mêmes propriétés [5]. Nous aborderons dans ce chapitre d'une part les polysaccharides qui expriment des propriétés stabilisantes et épaississantes comme l'amidon et la cellulose; d'autre part, les polysaccharides qui présentent des propriétés gélifiantes comme les pectines.

II.2. Amidon

II.2.1. Définition

L'amidon vient du mot latin *amylum* qui veut dire non moulu est un polyoside composé de chaînes de molécules de D-Glucose [1]. Il s'agit d'un polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs (grains de céréales, graines de légumineuses, tubercules de pomme de terre ou racines de manioc) et un constituant essentiel de l'alimentation humaine. Il peut présenter jusqu'à 30 ou 60 % du poids sec d'un tissu végétal [11-13]. Le grain de blé et l'albumen contiennent 67-68 % et 78-82 %, respectivement [5]. L'amidon est l'un des polymères fonctionnels les plus importants des aliments en raison de son pouvoir gélifiant, viscosifiant et fixateur d'eau. L'amidon à usage industriel (industries alimentaires ou non alimentaires) est essentiellement produit à partir des céréales comme le maïs et le blé [1].

Le goût varié des amidons provient de la présence, à côté du constituant glucidique, des substances non glucidiques comme des sels minéraux, de l'acide phosphorique, des

acides gras [1]. Les grains d'amidon sont identifiés par la forme (ovoïde, sphérique, polyédrique), la taille (de 5 μm dans le riz et 100 μm dans la pomme de terre) et l'emplacement du hile qui est le point de départ de la synthèse de l'amidon [5]. Il est retrouvé sous forme de petits grains d'amidon insolubles appelé amyloplastes, de forme et de structure variables (Figure 8) [12].

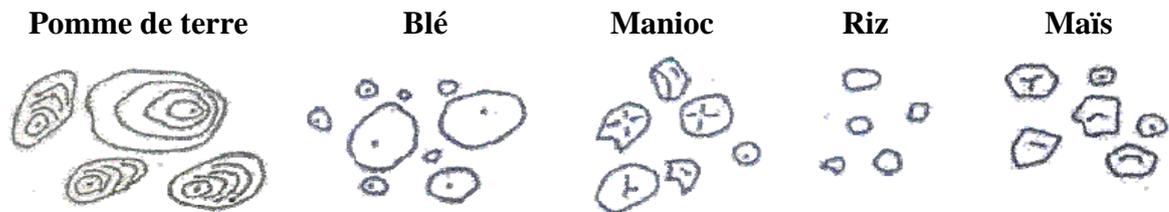


Figure 8: Les différentes formes des grains d'amidon [12].

Les grains d'amidon sont peu hydratés et insolubles dans l'eau froide. Par contre au milieu aqueux et à chaud, ils gonflent et forment un empois visqueux. Les amidons représentent la source alimentaire de glucose la plus répandue. Ils sont aussi utilisés en technologie alimentaire comme:

- Epaississants pour augmenter la viscosité des sauces, des potages;
- Stabilisant des gels et des émulsions;
- Agents liants et de remplissage en raison de leur possibilité d'hydratation [1, 5].

II.2.2. Composition et structure

L'amidon est formé de deux types de polymères de glucose: l'amylose et l'amylopectine [11].

II.2.2.1. L'amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire de masse molaire variable ($2 \cdot 10^4$ à $3 \cdot 10^5$), formée de chaîne de 250 à 300 résidus d'unités de α -D-glucopyranose liées en α (1 \rightarrow 4) [1]. Cette longue chaîne prend une forme spatiale hélicoïdale à 6 résidus de glucose par tour d'hélice, stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle en C₂ du premier cycle et en C₃ du deuxième cycle (Figure 9) [12].

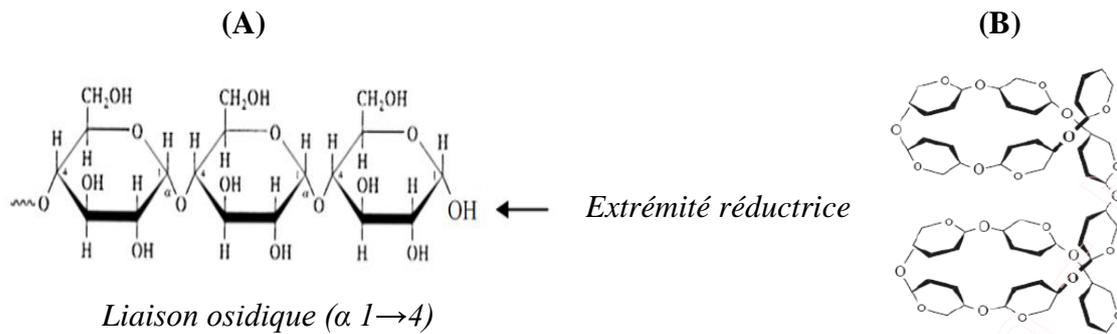


Figure 9: Représentation schématique de l'amylose [12, 14].

(A): Chaîne linéaire, (B): Hélice α

II.2.2.2. L'amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule ramifiée, formée d'un squelette de résidus D-glucopyranose reliés entre eux par liaison α (1 \rightarrow 4) sur lequel se greffent des chaînes polyosidiques par des liaisons α (1 \rightarrow 6) à raison de 5% de liaisons de la molécule [5, 13]. Le degré de polymérisation est très variable en fonction de l'espèce végétale et peut aller de 10^5 à 10^9 résidus D-glucopyranose. La molécule de l'amylopectine a une structure primaire arborescente. Sur les chaînes principale à 45 résidus de D-glucopyranose, qui constituent l'ossature de l'amylopectine, se fixent des groupes de chaînes ramifiées de 15 à 20 résidus qui s'associent deux à deux en une structure secondaire en double hélice (Figure 10) [1].

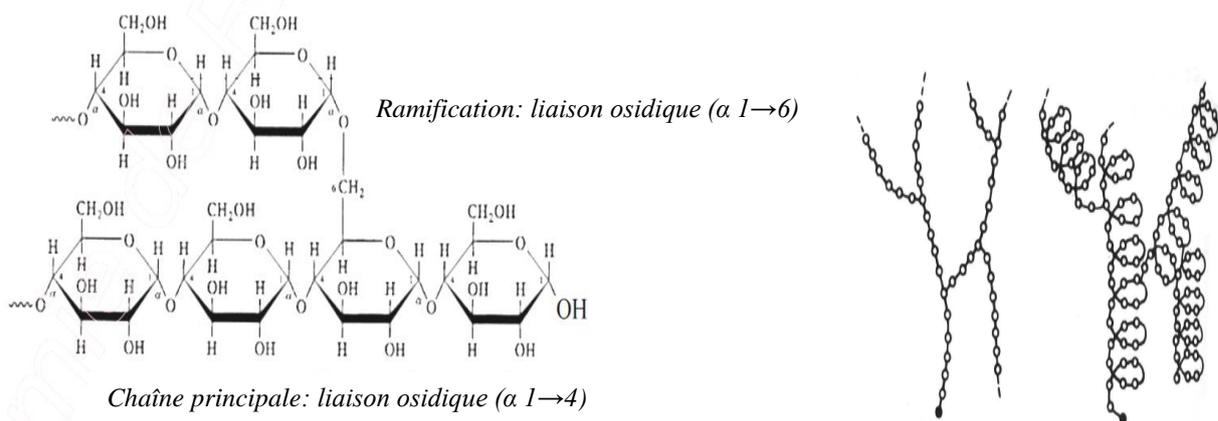


Figure 10: Représentation schématique de l'amylopectine [12, 14].

II.2.3. Propriétés physiques

Les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les chaînes, par les groupements hydroxyles conditionnent à la fois la résistance physique et la solubilité des molécules; elles permettent la formation d'une masse assez compacte, ayant un certain degré de cristallinité, c'est-à-dire une régularité de structure spatiale. On peut rompre ces liaisons avec un réactif approprié ou par le chauffage; on augmentera ainsi la solubilité et réduira la cristallinité [1].

L'amidon des graines se présente sous forme de poudre blanche, bien qu'il est très hydrophile (présence de très nombreux groupements hydroxyles polaires), il est en effet insoluble dans l'eau froide: en dessous de 60°C et sa dispersion dans l'eau est réversible on obtient alors une suspension d'amidon instable, blanche, encore appelée « lait d'amidon ». Après chauffage du mélange, l'amidon devient soluble en dessus de 60°C, température à laquelle on obtient la gélatinisation qui est un processus de dispersion irréversible [12, 15].

Au cours du chauffage, les graines d'amidon s'hydratent, gonflent et il se produit une dispersion sous forme d'un gel en solution colloïdale translucide dénommée « empois d'amidon », avec accroissement de la viscosité et qui prend un aspect plus au moins visqueux après refroidissement. Ce gel peut se rétrograder, sa viscosité diminue puis il précipite (Figure 11) [1, 5, 12].

La rétrogradation de l'amidon est un phénomène important. Il correspond à la formation des liens interchaînes (intercaténaïres) entre les molécules alignées. Il en résulte le phénomène de synérèse, avec éventuellement exsudation de liquide et chute de la viscosité. Il en résulte aussi une difficulté d'hydrolyse enzymatique. La rétrogradation de l'amidon a des conséquences dans divers domaines: gâteau non levé, pain durci (rassis) sans séchage, fluidification de l'amidon et des colles. La rétrogradation est d'autant plus rapide que la proportion d'amylose linéaire est plus élevée. L'amylose est en effet plus accessible aux réactifs que l'amylopectine [1, 15].

II.2.4. Propriétés fonctionnelles

Les propriétés fonctionnelles des amidons sont de mieux en mieux connues et de plus en plus exploitées dans les industries alimentaires, pour remplacer d'autres polymères végétaux ou microbiens qui sont plus coûteux [1].

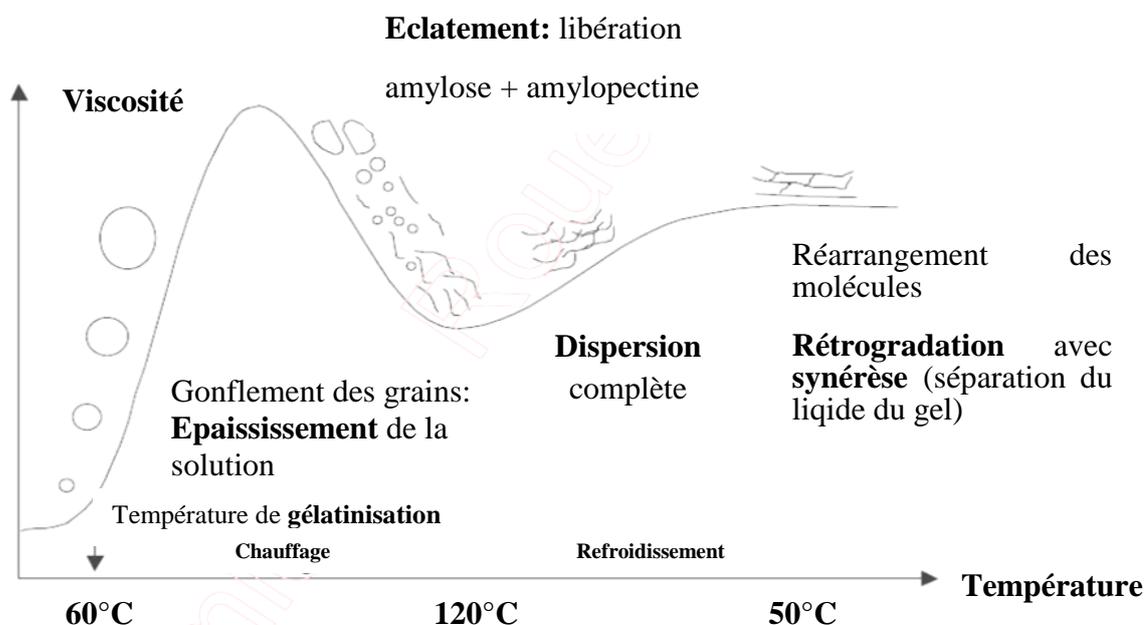


Figure 11: Représentation du phénomène de gélification et rétrogradation de l'amidon [1, 12].

Ces amidons sont modifiés soit:

- **Dans la composition** en chacun des deux constituants essentiels et qui donnent des caractéristiques opposées (l'amylose favorise la gélification au refroidissement; l'amylopectine donne des liquides épais qui ne se gélifient pas au refroidissement).

- **Par précuisson** ou **prégélatinisation** qui permet de faciliter leur incorporation dans l'aliment à froid (l'amidon devient dispersible à froid et gonflant dans l'eau froide).

- **Par greffage de radicaux** par un traitement chimique qui donne des produits de viscosité variable. Avec cette méthode on obtient des amidons fluides « dextrinés » qui sont utilisés en confiserie pour la fabrication des gommés.

Une autre modification est dénommée « réticulation »; elle crée des pontages entre les molécules de glucose et renforce le réseau obtenant ainsi des amidons de texture crémeuse. Ces amidons spéciaux sont utilisés pour remplacer une partie de la matière grasse dans les produits dits « allégés » car ils sont miscibles aux lipides et donnent des mélanges moelleux [1].

II.2.5. Comportement rhéologique

L'amidon se retrouve dans le secteur agroalimentaire en présence de divers ingrédients pouvant influencer le comportement de l'amylose et de l'amylopectine ayant un effet soit sur la disponibilité de l'eau soit sur l'interaction plus au moins spécifique.

◆ Influence des lipides

Les complexes amidon-lipide vont avoir une influence importante sur la rhéologie de l'amidon. Cela se traduira de différentes manières en fonction de la nature des acides gras. Ainsi:

- La présence d'acide gras à courte chaîne (C_4 - C_6) permet d'augmenter l'hydratation des complexes et de ce fait de diminuer la plage de gélatinisation;
- La présence d'acide gras à chaînes moyennes (C_{10} - C_{16}) donne des complexes forts avec l'amidon et diminue le gonflement des grains
- La présence d'acide gras à longue chaîne (C_{18} et plus) forme des complexes très stables et augmente la plage de gélatinisation entraînant de ce fait une diminution de la viscosité des empois. Ces interactions fortes empêchent que les hélices simples de l'amylose ne se mettent sous la forme de double hélice et ne donnent des zones de jonction étendues propices à la rétrogradation de l'amidon. Ces associations lipidiques peuvent être utilisées comme antirassissant du pain [16].

◆ Influence des glucides

La présence de saccharides d'une façon générale augmente la plage de gélatinisation en mobilisant l'eau du milieu au détriment des structures du grain d'amidon mais réduirait le phénomène de rétrogradation [16].

◆ Influence des protéines

Il n'y a que peu de possibilité d'interaction directe entre une protéine chargée et un amidon neutre. Il pourrait y'avoir une compétition pour l'eau disponible et augmentation de la viscosité du milieu. Après cuisson et refroidissement, il y'aura formation de deux réseaux distincts (protéine et amidon) [16].

◆ Influence des hydrocolloïdes

Lorsque le grain est entier, l'ajout d'hydrocolloïde augmente la viscosité du milieu. Au refroidissement, quand l'hydrocolloïde est gélifiant il y a formation d'un réseau qui englobe les grains d'amidon gonflés. Lorsque l'amidon est solubilisé il y a généralement incompatibilité entre les réseaux formés par l'hydrocolloïde d'une part et celui de l'amidon d'autre part [16].

II.2.6. Mécanisme d'action des enzymes amylolytiques

Les glycosyl-hydrolases peuvent être classées en trois groupes dénommés sous la rubrique E.C.3.2.1. (glucosidases) dans la nomenclature officielle des enzymes:

- Les enzymes spécifiques des liaisons α (1→4);
- Les enzymes spécifiques des liaisons α (1→6);
- Les enzymes spécifiques des liaisons α (1→4) et α (1→6).

Les exo-amylases hydrolysent aux extrémités des chaînes alors que les endo-amylases coupent à l'intérieur des chaînes [1, 17].

II.2.6.1. α -amylase ou endo α -glucosidase (E.C.3.2.1.1)

L' α -amylase est une enzyme d'origine animale, végétale ou microbienne, hydrolyse au hasard des liaisons α (1→4) des chaînes de l'amylose et de l'amylopectine (Figure 12 et Tableau III). On l'appelle encore « *endo-enzyme* » et amylase « *liquéfiante* » ou « *déextrinisante* ». Le produit principal formé est un oligoholoside de 6 à 7 résidus, accompagné de maltose [12, 17].

II.2.6.2. β -amylase ou exo α -glucosidase (E.C.3.2.1.2)

La β -amylase est une enzyme qui peut être extraite des végétaux ou de certaines souches de micro-organisme hydrolyse les chaînes d'amidon à partir de leur extrémités non réductrices en libérant du β -maltose (d'où le nom β -amylase qui ne correspond pas à la spécificité de coupure) (Figure 12 et Tableau III). On l'appelle enzyme « *saccharifiante* ». Les ramifications α 1→6 bloquent l'hydrolyse. En conséquence, elle ne réagit que sur les parties externes de la macromolécule d'amylopectine. Environ la moitié de l'amylopectine subsiste sous forme de « *dextrines limites* » [12, 17].

II.2.6.3. Enzymes spécifiques de la liaison α (1 \rightarrow 6) ou enzymes débromchantes

Ces enzymes hydrolysent les liaisons α (1 \rightarrow 6) assurant les ramifications des chaînes d'amylopectine, encore appelées enzymes « *déramifiantes* » (Figure 12 et Tableau III). Les deux enzymes déramifiantes qui ont été les plus étudiées sont la *pullulanase* (E.C.3.2.1.41) et l'*iso-amylase* (E.C.3.2.1.68). Elles sont toutes les deux d'origine bactérienne et leur action dépend essentiellement de la plus grande facilité de pénétration de l'enzyme à l'intérieur du réseau macromoléculaire du substrat [12, 17].

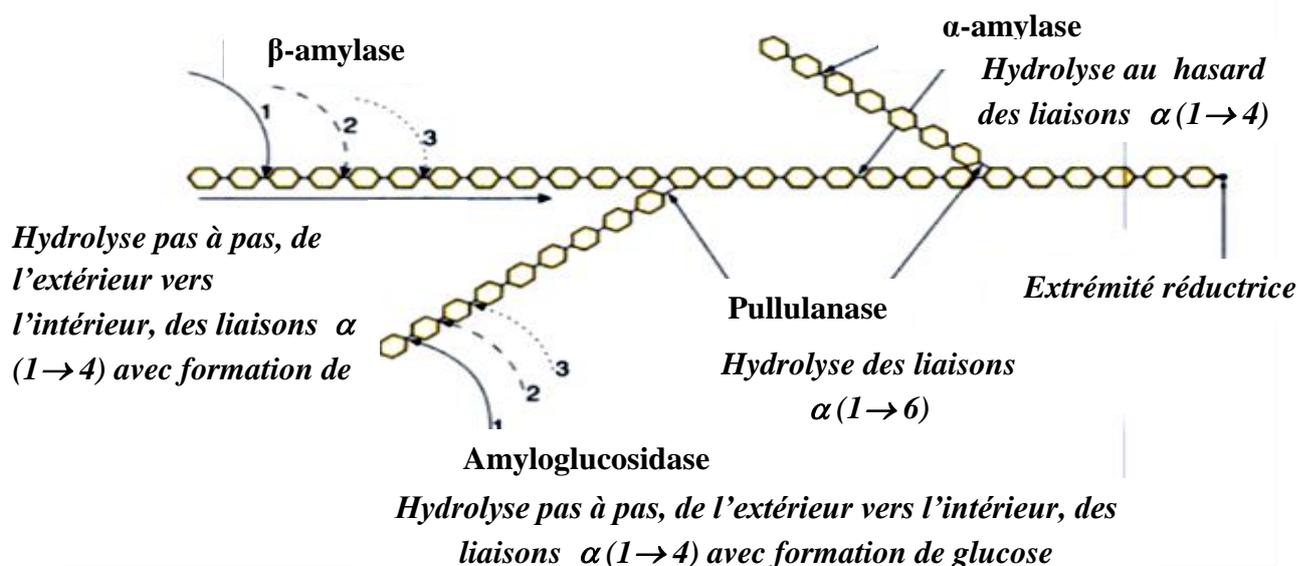


Figure 11: Mécanismes d'action des enzymes amylolytiques [17].

Tableau III: Propriétés générales des enzymes amylolytiques [17].

Enzymes	Liaison hydrolysée	glycosidique	Mode d'action ⁽¹⁾	Produits de fin de réaction
α-amylases⁽²⁾	α (1 \rightarrow 4)		Endo	Glucose, maltose, oligosides
β-amylases⁽²⁾	α (1 \rightarrow 4)		Exo	Maltose, dextrines
Pullulanases	α (1 \rightarrow 6)		Endo	Chaînes linéaires d'anhydroglucose
Amyloglucosidases	α (1 \rightarrow 4) et α (1 \rightarrow 6)		Exo	glucose

(1) Endo- ou exo-enzymes; (2) seules présentes dans le blé

II.2.7. Les amidons dans les applications à l'industrie agro-alimentaire

Les amidons sont utilisés comme liants, épaississants, gélifiants [1]. A l'état initial, modifié ou pré-gélatinisé l'amidon peut être utilisé dans l'alimentation humaine comme ingrédient dans des potages, plats cuisinés, produits laitiers, sauces et biscuits ou comme matière première dans la fabrication du sirop de glucose [18].

La gélatinisation des solutions d'amidon dépend de la fraction de l'amylopectine ramifiée. Elle gonfle, ne diffuse pas, retient beaucoup d'eau et donne des solutions visqueuses, stables et rigides.

La gélification dépend de la fraction de l'amylose linéaire, qui donne un gel hydraté, instable et plus mou.

Selon l'objectif technologique visé, on donne la préférence à un amidon naturel 20 à 25 % d'amylose, à gélification rapide, ou à un amidon très ramifié, comme celui d'une variété de maïs dit cireux à bonne qualité épaississante. Lorsqu'aucun amidon naturel ne répond aux critères fonctionnels recherchés, on peut modifier la matière première (hydrolyse acide, réticulation, phosphorylation.. etc) [1].

II.3. Cellulose et ses dérivés

La cellulose est un constituant uniquement végétal qui ne représente pas une substance de réserve mais un matériel structural ayant un rôle de soutien. Elle est associée à des substances variées, organiques (cires, lignine ...) ou minérales (carbonate de calcium, silice) entre pour une part importante dans la composition des membranes végétales, véritables parois squelettiques rigides [13].

La cellulose, substance blanche et fibreuse est insoluble dans les solvants y compris l'eau, bien qu'elle soit hydrophile. Elle fixe de façon non spécifique de nombreux colorants (rouge Congo, bleu de toluidine ...) [13]; et une molécule stable représentant 15 à 30% de la masse sèche de la paroi primaire [19].

La cellulose est un glucane de la structure pariétale des végétaux et une macromolécule linéaire formée de 2 000 à 25 000 résidus de β -(1→4)-D-glucopyranose, dont le cellobiose (dimère de glucose) est le motif répétitif (Figure 13) [19].

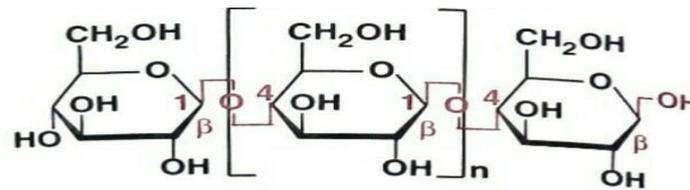


Figure 13: Représentation de la molécule de cellulose [20].

Les chaînes de cellulose ont une forte tendance à s'agréger entre elles en raison de leur constitution chimique et de leur conformation spatiale. La disposition des hydroxyles libres des résidus de glucose permet l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire, ce qui lui confère une certaine rigidité. L'existence de liaisons hydrogène inter-chaînes conduit à la formation de fibres, ce qui favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudocristallin et permet la formation de microfibrilles (Figure 14). La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non soluble dans l'eau [21].

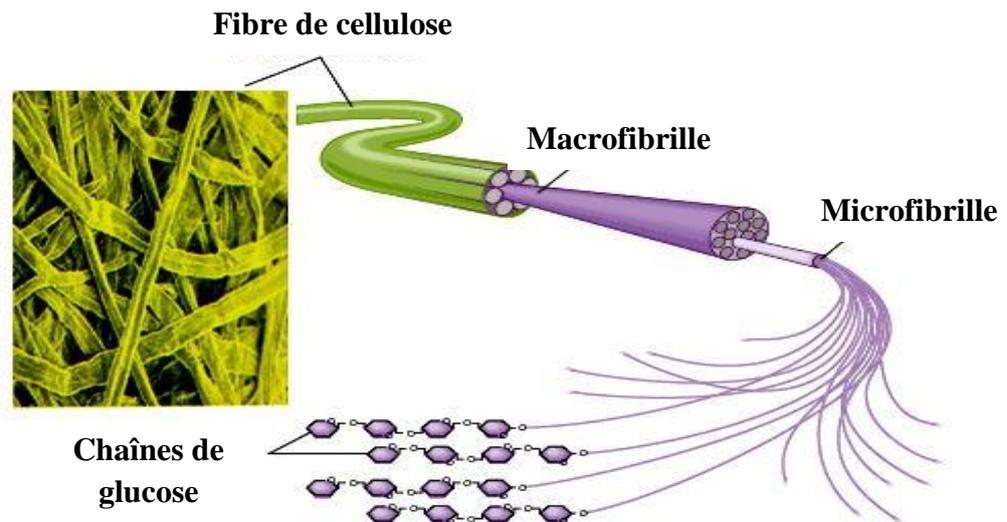


Figure 14: Organisation structurale des fibres cellulosiques [13].

L'organisme humain ne possède pas de cellulase pour hydrolyser la cellulose. Par contre, le côlon héberge des bactéries capables de le dégrader [12]. La cellulose est essentiellement un aliment de lest qui augmente le volume fécal et régularise le transit. Elle se lie à des molécules hydrophiles (pectines) qui par rétention d'eau améliore l'hydratation des selles [1].

En industrie alimentaire, les principaux produits dérivés de la cellulose utilisés sont: la cellulose microcristalline obtenue par traitement acide, elle est partiellement

dépolymérisée et peu soluble, la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), la méthylcellulose (MC), les éthers mixtes d'Hydroxypropyl-méthylcellulose (HC-MC) et méthyl-éthylcellulose (MC-EC) [5, 16].

- *La carboxyméthylcellulose* est considérée comme un acide faible obtenu par substitution des groupements hydroxylés par des radicaux acétyl:-CH₂-COOH donnant un dérivé à propriétés hydrocolloïdales, servant à stabiliser les émulsions alimentaires tels que les crèmes glacées. Il est très largement utilisée dans le secteur de la boulangerie pâtisserie pour maintenir une certaine humidité relative d'équilibre (HRE), améliorer le moelleux des préparations et diminuer le phénomène de rassissement.

Dans le secteur de la confiserie et des crèmes glacées la CMC est utilisée pour le contrôle de la cristallisation des saccharides alors que dans le cas des sauces et des boissons renfermant des protéines, la CMC permet la fabrication d'un complexe soluble ce qui empêche la précipitation des protéines au niveau de leur point isoélectrique. Dans le secteur des produits laitiers la CMC permet d'obtenir une structure onctueuse et évite les phénomènes de synérèse des produits gélifiés [1, 16].

- *L'hydroxypropylcellulose* est soluble dans l'eau froide mais commence à précipiter dès 40°C ce qui limite son utilisation dans les procédés thermiques. Elle servira essentiellement à stabiliser les émulsions en diminuant la tension superficielle. Ces propriétés sont retrouvées également pour la *méthylcellulose* [16].

- *Les éthers mixtes* du type HPC-MC solubles dans l'eau froide précipitent à partir de 60°C. Ces éthers sont utilisés comme emballages solubles et comestibles et aussi comme emballage protecteur vis-à-vis de l'eau (cacahuètes) et de l'oxygène (matière grasse) [16].

II.4. Pectines

II.4.1. Composition chimique et propriétés

Les pectines sont des macromolécules de nature glucidique, d'origine exclusivement végétale. Elles sont les principaux constituants de la lamelle moyenne des parois des cellules où elles sont responsables de la rigidité et de la cohésion. Elles sont

essentiellement composées d'acides galacturonique et associées à d'autres composants chimiques membranaires tels que cellulose, hémicellulose, lignine, par des liaisons physiques et/ou chimiques [22].

La structure chimique des pectines consiste en un enchainement linéaire de résidus de l'acide galacturonique plus au moins méthylés liés en α (1 \rightarrow 4) qui peuvent être intercalés par des molécules de rhamnose. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes conférant à la macromolécule de pectine une forme zig-zag (Figure 15). Cet agencement donne des propriétés particulières aux pectines. Des ramifications, principalement constituées par de courtes chaînes latérales de sucres neutres (galactanes, arabanes, xylanes...), sont rattachées à la chaîne principale. En raison de leur capacité de s'associer par l'intermédiaire des ions calcium (Ca^{2+}) [16, 23].

Les pectines sont abondantes dans les fruits tels que la pomme et le citron où leur nature évolue avec l'âge des tissus: d'abord insolubles elles assurent la rigidité des tissus, elles sont ensuite dégradées en sucres et en acides par voie enzymatique au cours du mûrissement. Au niveau industriel, elles sont utilisées comme additifs dans l'industrie textile et agroalimentaire pour leurs propriétés stabilisantes, épaississantes et gélifiantes (exemple: les confitures) [23].

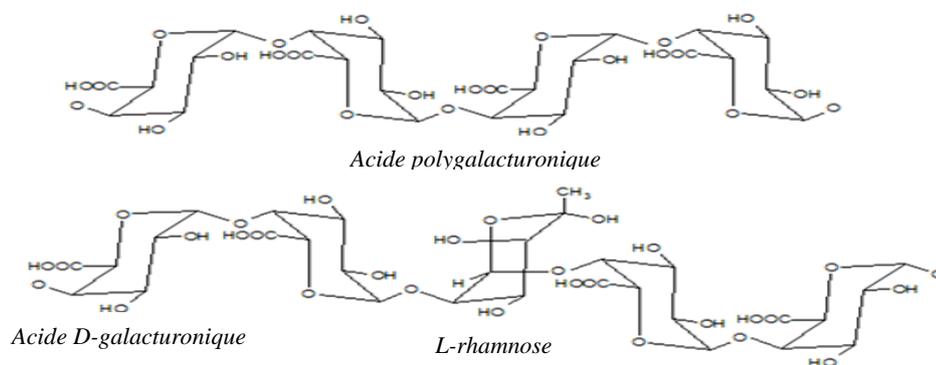


Figure 15: Organisation des pectines en zig-zag [16].

Les pectines sont identifiées à partir de leur degré de méthylation (DM) exprimé en pourcentage du nombre de résidus méthylés par rapport aux résidus totaux (Figure 16). Il est possible de distinguer des pectines hautement méthylées (HM) dont le taux d'estérification est supérieur à 50% et des pectines faiblement méthylées (LM) dont le taux d'estérification est inférieur à 50% [13, 22].

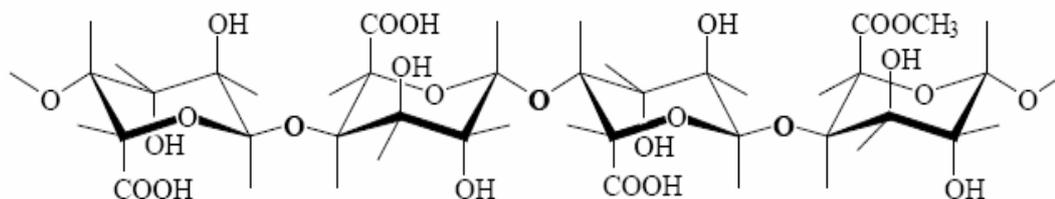


Figure 16: Méthylation des acides carboxyliques [13].

II.4.2. Gélification des pectines

Les gels de polysaccharides, essentiellement les pectines, sont très utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Ils forment une pâte plus ou moins épaisse pour donner du volume aux produits alimentaires. Les pectines possèdent des propriétés de gélification qui dépendront essentiellement de leur composition [22].

Un gel est un réseau tridimensionnel de macromolécules incluant un solvant. Celui-ci est provoqué par des changements physiques ou chimiques qui tendent à diminuer la solubilité de la pectine, favorisant la formation de cristallisations locales [24]. La gélification consiste en l'association des chaînes de polygalacturonate, par formation des zones de jonctions. La présence des zones « chevelues » et surtout des coudes pectiques (unité rhamnose) limite la taille des zones de jonctions, empêchant une précipitation totale et permet à une même macromolécule d'être liée à plusieurs autres, facilitant la formation du réseau. Selon que l'on s'attache aux pectines HM ou LM, différenciées par leur degré de méthylation (HM > 50 % - LM < 50 %), le mécanisme de gélification ainsi que les propriétés du gel sont différentes. Le gel de pectine HM est un gel sucré et acide alors que le gel de pectine LM est principalement calcique, thermoréversible et thixotrope. Les pectines sont gélifiées à des températures plus ou moins élevées. Une pectine LM développera une force de gel plus élevée à une température plus faible que pour une pectine HM. De même l'acide et le sucre jouent un rôle non négligeable dans la stabilité du gel [22].

II.4.2.1. Gélification des pectines hautement méthylées (HM)

Les pectines hautement méthylées se gélifient en présence de saccharose (50% en poids) et à pH acide compris entre 2,5 et 3,5. Ce type de pectines est utilisé pour la fabrication des confitures. La prise d'une confiture peut être favorisée par ajout de jus de citron. Celui-ci augmente l'acidité du milieu et la quantité de protons H^+ en solution. Ces

protons se lient aux extrémités carboxyliques (-COO-) des unités d'acide alpha-galacturonique et les neutralisent. La répulsion entre les chaînes de pectine diminue et la formation du réseau de pectines est favorisée. Les molécules de pectine forment un réseau en se liant les unes aux autres par les liaisons hydrogène (Figure 17). Celles-ci se forment entre les fonctions acides et les fonctions alcool qui jalonnent les molécules, ces fonctions doivent rester libres pour ne pas entraver la formation du réseau. Comme les molécules d'eau ont tendance à se lier à ces fonctions, elles doivent être piégées par le saccharose.

La température de cuisson a un rôle important pour ne pas volatiliser les arômes des fruits, pour cela les confitures se préparent à température modérée. Dans ce cas, les parois végétales ne sont pas toutes dissociées [13, 25].

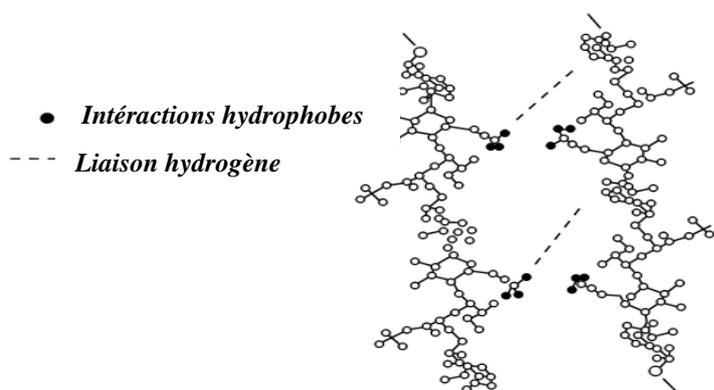


Figure 17: Zones de jonction dans les gels de pectine HM [23].

II.4.2.2. Gélification des pectines faiblement méthylées (LM)

Les pectines faiblement méthylées se gélifient en présence d'ions calcium selon un schéma "boîte à œufs" en absence de saccharose. Le gel est beaucoup moins structuré en absence d'ions calcium. Ces pectines sont utilisées pour la gélification des laitages, des flans et des confitures allégées en sucre. Lorsque deux portions de chaînes sont constituées d'acide galacturonique non-méthylé, elles peuvent se lier en présence de calcium selon le schéma illustré dans la Figure 18.

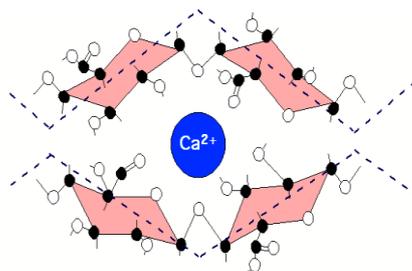


Figure 18: Réseau de chaînes des pectines LM sous forme de boîte à œufs [13].

Dans ce cas, les fonctions acide $-\text{COOH}$ sont prépondérantes. Elles sont facilement dissociées en COO^- et H^+ , et de ce fait, comportent ainsi un nombre important de charges négatives localisées, ce qui rend leur association beaucoup plus difficile. On favorise leur rapprochement en ajoutant des cations divalents comme le calcium Ca^{2+} : ces ions forment des ponts entre les charges négatives localisées des molécules (Figure 19). La teneur en calcium doit être comprise entre 0,1 et 0,2 %. Autrement dit, en solution aqueuse diluée, les pectines LM expriment trop de charges négatives libres pour envisager un recul d'ionisation par abaissement de pH. Ce pH trop acide détruirait la structure des pectines. La seule façon d'envisager la gélification est d'utiliser cet excès de charges négatives pour construire des pontages par l'intermédiaire d'interactions ioniques (utilisation des ions calcium ou baryum).

La qualité des gels en présence ou non de saccharides sera fonction de la concentration en pectine et de la concentration en ions. Les gels les plus souples sont obtenus avec le calcium [16].

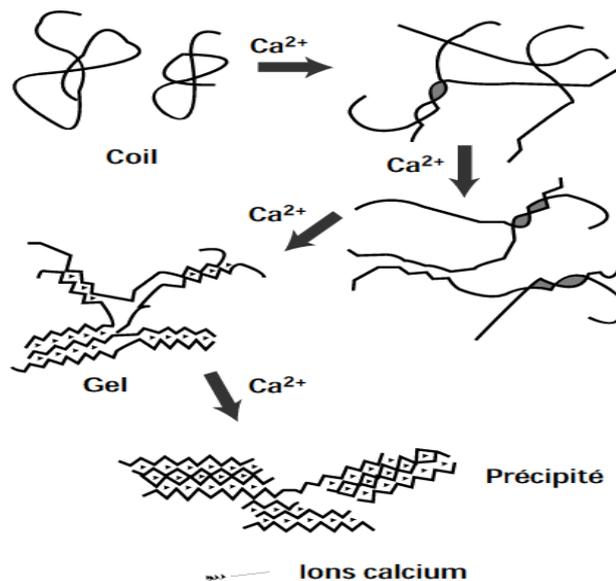


Figure 19: Gélification des pectines LM [22]

Chapitre III
Les protéines

Chapitre III: Les Protéines

III.1. Généralités

Les protéines furent découvertes par le chimiste néerlandais Gerhard Mulder (1802-1880). Le terme protéine vient du grec ancien «*prôtos*» qui signifie *premier, essentiel*. Ceci fait probablement référence au fait que les protéines sont indispensables à la vie et qu'elles constituent souvent la part majoritaire (~60%) du poids sec des cellules. Les protéines adoptent en effet de multiples formes et assurent de multiples fonctions [26].

Les protéines sont des macromolécules biologiques et des constituants fondamentaux des organismes vivants. Elles sont des polymères formés de l'enchaînement d'acides aminés liées entre elles par des liaisons peptidiques. Ces protéines sont des molécules de haut poids moléculaire, la plupart sont comprises entre 25 000 D et 150 000 D, certaines possèdent des poids moléculaires plus bas ou beaucoup plus élevés [5].

Les protéines sont des éléments de première importance. En effet, elles remplissent des fonctions très diverses au sein de la cellule et de l'organisme. Elles permettent:

- *La catalyse enzymatique*: les enzymes ont un énorme pouvoir catalytique. Presque tous les enzymes sont des protéines. Ils augmentent les vitesses de réaction d'au moins un million de fois.

- *Le transport et la mise en réserve*: beaucoup de petites molécules et d'ions sont transportés par des protéines spécifiques. L'hémoglobine transporte l'oxygène dans les érythrocytes, la myoglobine transporte l'oxygène dans les muscles. Le fer est transporté dans le plasma sanguin par la transferrine et mis en réserve dans le foie sous forme de complexe avec la ferritine.

- *Le mouvement coordonné*: les protéines sont les principaux constituants du muscle.

- *Le support mécanique*: la forte résistance élastique de la peau et de l'os est due à la protéine de collagène, qui est une protéine fibreuse.

- *La protection immune*: les anticorps sont des protéines très spécifiques qui reconnaissent et fixent les substances étrangères.

- *La production et la transmission de l'influx nerveux*: la réponse des cellules nerveuses est médiée par des protéines réceptrices. La rhodopsine est la protéine

photoreceptrice des cellules en bâtonnet de l'œil tandis que la propagation de l'influx nerveux se fait grâce à des protéines réceptrices au niveau de la synapse.

- *Le contrôle de la croissance et la différenciation:* Chez les bactéries, des protéines, les répresseurs, sont des éléments de contrôle qui réduisent au silence des segments spécifiques de l'ADN de la cellule. Dans les organismes supérieurs, la croissance et la différenciation sont contrôlées par des facteurs de croissance protéiques. Les activités des différentes cellules sont coordonnées par des hormones, telles que l'insuline et l'hormone qui stimule la thyroïde [27, 28].

III.2. Acides aminés et peptides

III.2.1. Acides aminés

Les protéines sont formées à partir d'un répertoire de 20 acides aminés qui sont donc les éléments de base des protéines. Un acide aminé est constitué d'une fonction amine, d'un groupe carboxylique, d'un atome d'hydrogène et d'un groupe variable: R (Figure 20). Les chaînes latérales se différencient par leur dimension, leur forme, leur charge, leur capacité à contracter des liaisons hydrogène et leur réactivité chimique. En solution à pH neutre, les acides aminés se trouvent essentiellement sous forme d'ions dipolaires [28].

Les acides aminés les plus répandus chez l'homme sont définie par la formule suivante:

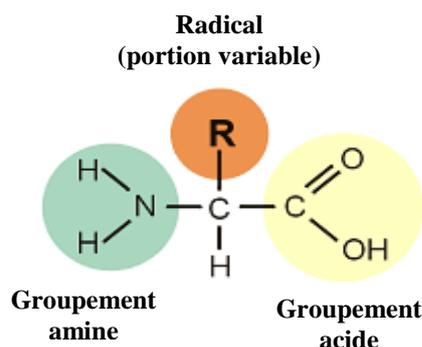


Figure 20: Formule générale d'un acide aminé [29].

Les acides aminés peuvent être classés d'après la structure et la complexité de leur chaîne latérale R. Parmi les différentes classifications possibles, l'une des plus intéressantes repose sur la polarité et les possibilités d'ionisation de cette chaîne (Figure 21).

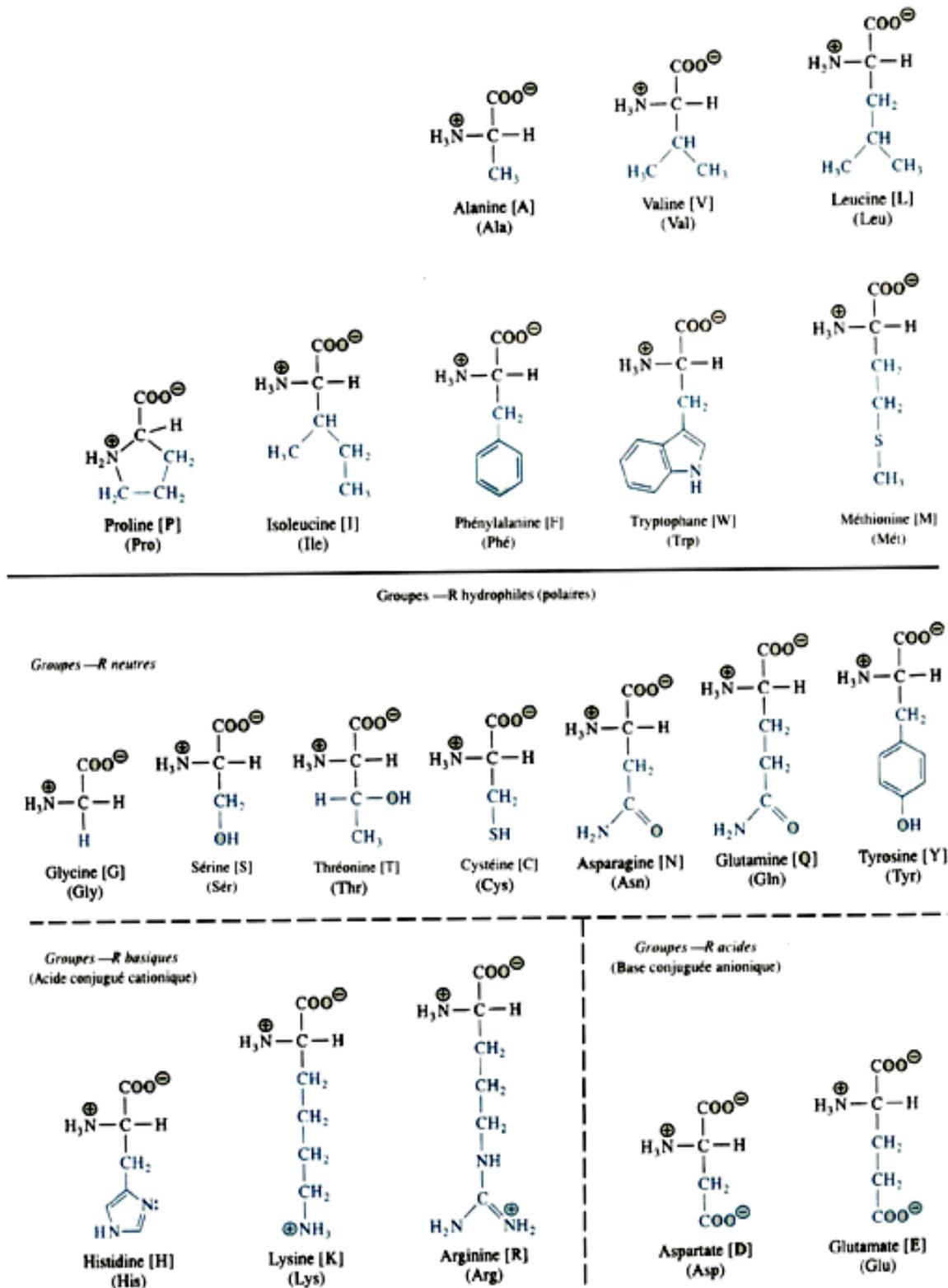


Figure 21: Les 20 acides aminés [28].

III.2.2. Peptides

Généralement, les protéines sont de longues chaînes d'acides aminés réunis par des liaisons formées au cours de réactions de synthèse, le groupe aminé de chaque acide aminé s'étant lié au groupe acide de l'acide aminé suivant. Cette liaison forme l'arrangement d'atomes caractéristique de la liaison peptidique (Figure 22). Cette synthèse s'accompagne de la perte d'une molécule d'eau. Les liaisons peptidiques se rompent lorsque de l'eau s'y ajoute (hydrolyse des polypeptides).

L'union de deux acides aminés donne un *dipeptide*; celle de trois acides aminés, un *tripeptide*; celle de dix acides aminés ou plus, un *polypeptide*. Les molécules contenant plus de 50 acides aminés sont des *protéines*. La plupart des protéines sont cependant des macromolécules, c'est-à-dire de grosses molécules complexes formées de 100 à 1000 acides aminés [30].

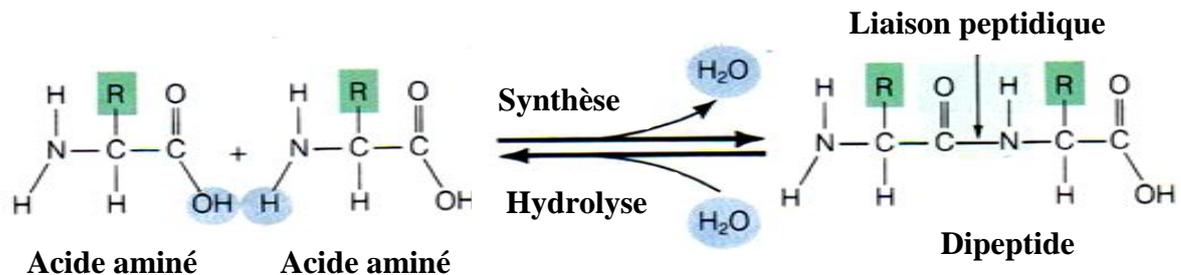


Figure 22: Synthèse d'une liaison peptidique [30].

◆ Les principaux peptides d'intérêt biologique

a) *Le glutathion (γ-glutamyl-cystéinyl-glycine)*: il existe sous la forme réduite et oxydée ce qui lui permet de jouer un rôle dans certaines réactions d'oxydo-réduction.

b) *L'ocytocine et la vasopressine*: hormones de structure très voisine. L'ocytocine stimule la contraction du muscle utérin alors que la vasopressine augmente la pression sanguine et a une action antidiurétique.

c) *L'hormone adrénocorticotrope ou ACTH*: hormone de l'anté-hypophyse qui stimule la synthèse et la sécrétion des hormones stéroïdes par la cortico-surrénale.

d) *L'insuline*: hormone hypoglycémisante sécrétée par les cellules β des îlots de Langerhans. La structure de l'insuline a été la première structure polypeptidique connue grâce aux travaux de Sanger. L'insuline comporte 2 chaînes: la chaîne A de 21 AA et la chaîne B de 30 AA. Il y a 3 ponts disulfures: 2 interchaines (A₇/B₇ et A₂₀/B₁₉) et un intrachaîne (A₆/A₁₁).

e) *La pénicilline*: est un peptide ayant une activité antibiotique [28, 31].

III.3. Protéines

III.3.1. Différents niveaux de structure des protéines

En fonction des différentes interactions entre les acides aminés composant les protéines, on distingue 4 niveaux de structure.

III.3.1.1. Structure primaire

La structure primaire des protéines est représentée par la séquence d'acides aminés (Figure 23) qui se lie de manière à former une chaîne polypeptidique. Les propriétés uniques de chaque protéine dépendent des types d'acides aminés qui la composent et de leur séquence. Les êtres vivants renferment des milliers de protéines différentes, aux propriétés fonctionnelles distinctes, toutes construites à partir d'une vingtaine d'acides aminés [30].

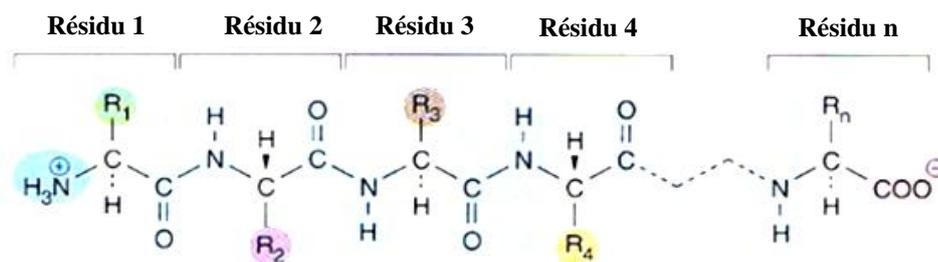


Figure 23: Structure primaire d'une protéine [32].

III.3.1.2. Structure secondaire

Les protéines n'existent pas sous forme de chaînes linéaires d'acides aminés; elles se replient sur elles-mêmes conférant à la protéine une structure secondaire. Cette dernière est due à la formation de liaisons hydrogène entre les constituants de la liaison peptidique elle-même. On distingue deux types principaux de structure:

◆ **Hélice alpha (α):** la chaîne primaire s'enroule sur elle-même puis stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupes NH et CO, à tous les quatre acides aminés environ (Figure 24a). Le groupe CO de chaque AA est lié par liaison hydrogène au groupe NH de l'AA situé 4 résidus plus loin dans la chaîne polypeptidique linéaire. Chaque résidu est disposé par rapport au suivant selon une translation de 1,5 Å le long de l'axe de l'hélice et une rotation de 100° , ce qui donne 3,6 résidus d'AA par tour d'hélice [30, 31].

◆ **Feuillet plissé bêta (β):** les chaînes polypeptidiques primaires ne s'enroulent pas mais se lient côte à côte au moyen de liaisons hydrogène et forment une sorte d'échelle pliante (Figure 24b) et la distance axiale entre les AA adjacents est de 3,5 Å. Dans ce type de structure secondaire, les chaînes peptidiques sont disposées soit de façon parallèle soit de façon anti-parallèle [28, 30, 33].

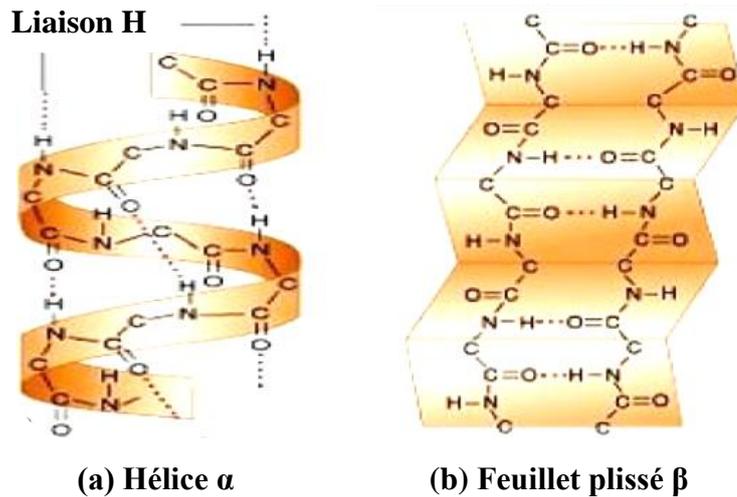


Figure 24: Structures secondaires d'une protéine [31].

III.3.1.3. Structure tertiaire

Dans une protéine, la structure tertiaire décrit l'arrangement tridimensionnel de tous les acides aminés situés dans la chaîne polypeptidique. Il s'agit d'une conformation native, biologiquement active, maintenue par de multiples liaisons et principalement construites à partir des radicaux des amino-acides (Figure 25). Citons par ordre de stabilité décroissante:

- Des liaisons covalentes par pont disulfure entre deux résidus cystéines;
- Des interactions électrostatiques entre groupements de charges opposées ($-\text{NH}^{3+}$ et $-\text{COO}^-$);
- Des liaisons hydrogène;
- Des interactions de Van Der Waals entre radicaux hydrophobes (Figure 26).

La structure tertiaire permet à la protéine de former dans l'espace des « *domaines* » indispensables à sa fonction (par exemple un site actif pour une enzyme) [33, 34].

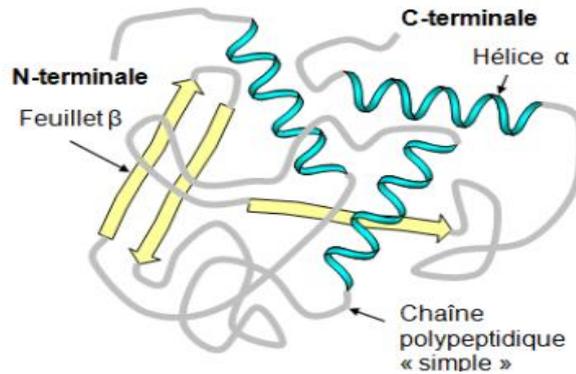


Figure 25: Structure tertiaire d'une protéine [35].

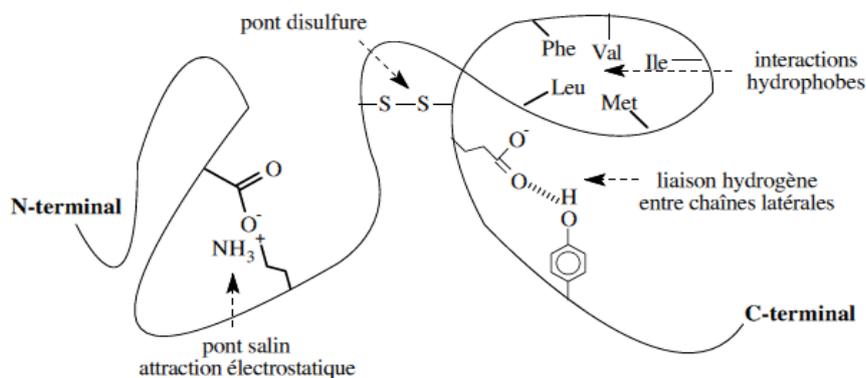


Figure 26: Stabilisation de la structure tertiaire [34].

III.3.1.4. Structure quaternaire

Il est possible de distinguer un quatrième niveau de structure protéique pour les protéines contenant plus d'une chaîne polypeptidique. La structure quaternaire est l'arrangement spatial des différentes sous unités polypeptidique (protomères) avec la description des interactions qui les lient. Les interactions entre les sous-unités sont de même nature que les interactions à l'intérieur des chaînes (covalente ou non). La dissociation de ces assemblages est réversible. L'hémoglobine est un exemple de protéines possédant une structure quaternaire: elle est composée de quatre chaînes polypeptidiques (Figure 27) dont chacune possède une structure tridimensionnelle. Les chaînes polypeptidiques sont identiques deux à deux: deux chaînes α comportant 141 AA et deux chaînes β comportant 146 AA; Chaque chaîne contient un groupement prosthétique hème. La structure secondaire est composée uniquement d'hélice α . C'est la structure quaternaire qui détermine la fonction de la protéine [30, 34].

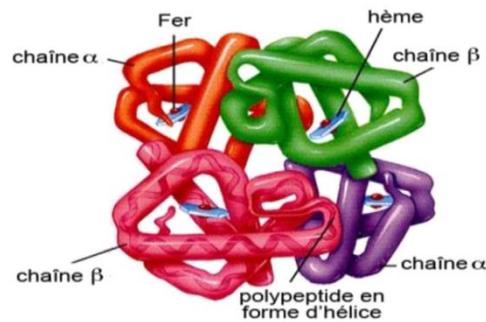


Figure 27: Structure quaternaire de l'hémoglobine [36].

III.3.2. Classification

Selon leur composition, les protéines peuvent appartenir à deux groupes différents: les *holoprotéines* et les *hétéroprotéines*.

- **Holoprotéines** sont des protéines composées exclusivement d'acides-amino. Elles sont divisées en protamines, histones, gluténines, albumines, prolamines, globulines et scléroprotéines.

- **Hétéroprotéines**, quant à elles, elles sont composées d'une partie protéique et d'une partie non protéique appelée groupement prosthétique qui peut être soit:

- Un groupe métallique (chromoprotéines) ou organique (phosphoprotéines);
- Une partie glucidique liée de manière covalente: glycoprotéines;
- Une partie lipidique liée de manière covalente: lipoprotéines [30, 33, 34, 37].

Selon leur forme, elles peuvent être divisées en deux grandes catégories: *fibreuse* et *globulaire*.

- **Protéines fibreuses:** elles sont appelées protéines structurales car elles constituent le principal matériau de construction chez les vertébrés. Elles sont linéaires, insolubles dans l'eau et d'une grande stabilité (support mécanique aux tissus et résistance à la traction). Les principales protéines fibreuses sont le collagène, la kératine, le fibrinogène et les protéines musculaires.

- **Protéines globulaires:** contrairement aux protéines fibreuses, les protéines globulaires sont sphériques et hautement solubles. Elles jouent un rôle important dans le métabolisme tels que les albumines, les globulines, la caséine et les hormones protéiques. Les albumines et les globulines sont abondantes dans les cellules animales, le sérum sanguin, le lait et les œufs [30, 31, 38].

III.3.3. Propriétés physiques

III.3.3.1. Solubilité

La solubilité se définit par la quantité maximale de protéines pouvant se dissoudre dans un litre de solvant. Les protéines sont insolubles dans des solvants organiques et leur solubilité dans l'eau dépend de plusieurs facteurs:

- De la taille, la forme et la masse de la molécule protéique;
- De la répartition et la proportion des acides aminés polaires et apolaires;
- De la solution (force ionique; pH; solvant...) [33, 39].

◆ **Effet de la force ionique de la solution:** la Figure 28 montre que la courbe de solubilité d'une protéine, en fonction de la concentration en sel, est sous forme de cloche propre à chaque protéine:

• **A faible force ionique:** les sels neutres ont un effet dissolvant (*Salting-in*) (partie I). Les ions provenant de la dissociation du sel diminuent les interactions électrostatiques entre les groupes chargés des protéines. Ils favorisent l'hydratation des groupes polaires donc la solubilisation des protéines.

• **A force ionique élevée:** les sels neutres ont un effet insolubilisant, précipitant ou relargage (*Salting-out*) (partie III). A concentration élevée, les ions fixent l'eau aux dépens des groupes polaires de la surface protéique. Ils favorisent donc la déshydratation des protéines et leur insolubilité ce qui est appelé encore le *relargage des protéines*.

• Entre ces 2 zones, il y'a une zone de solubilité maximale de la protéine (partie II) [31, 33, 39, 40].

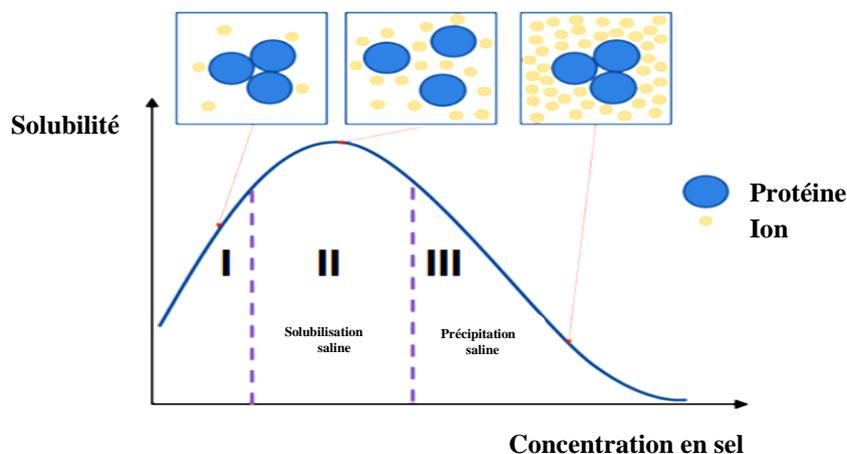


Figure 28: Courbe de solubilité d'une protéine en fonction de la concentration en sel [39].

◆ **Effet des solvants organiques:** les solvants organiques miscibles à l'eau (éthanol, acétone, méthanol,...) diminuent la constante diélectrique, ce qui réduit les forces de répulsion des protéines et favorise la déshydratation des protéines et donc leur agrégation, d'où leur précipitation [31, 39].

◆ **Effet du pH:** la courbe de solubilité en fonction du pH du milieu a une forme en "U" (Figure 29). Une protéine présente une solubilité minimale lorsque sa charge globale est nulle, donc lorsque $\text{pH}=\text{pH}_i$ (pH isoélectrique). Il n'existe pas de répulsion électrostatique entre les molécules protéiques voisines et elles ont tendance à s'agréger et à précipiter. La solubilité est minimale du fait d'un maximum d'attractions électrostatiques entre les groupes chargés des protéines formant ainsi des agrégats. La solubilité est toujours plus basse au PH_i qu'aux valeurs au-dessus (charge négative) ou au-dessous (charge positive); certaines protéines sont pratiquement insolubles au pH_i [33, 39, 40].

Remarque: les protéines précipitées au voisinage du pH_i conservent leur conformation (structure tertiaire) et peuvent être redissoutes dans un milieu approprié: il n'y a pas donc de dénaturation.

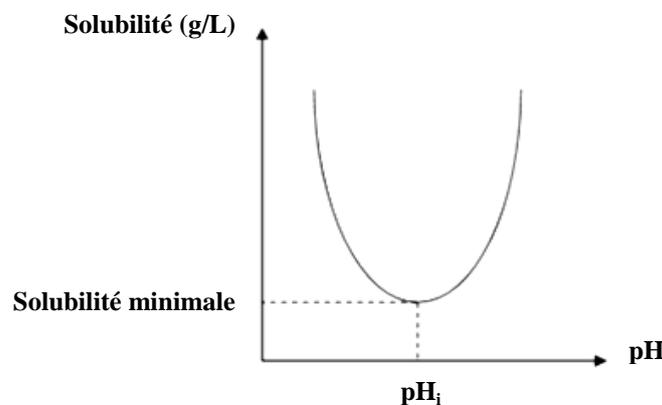


Figure 29: Courbe de solubilité d'une protéine en fonction de pH du milieu [39].

III.3.3.2. Propriétés optiques

Les solutions protéiques sont opalescentes: elles absorbent et diffusent la lumière. Les propriétés optiques sont en rapport avec la concentration de la solution, avec la taille et la forme des molécules. Ces propriétés sont importantes pour l'étude et le dosage des protéines et également pour la détermination des caractéristiques géométriques d'une protéine par diffusion de la lumière [33, 39].

III.3.3.3. Propriétés osmotiques

Les protéines ne sont pas ultrafiltrables, ni dialysables car elles ne diffusent pas à travers de membrane perméable grâce à leur taille. Une solution protéique placée dans un compartiment limité par une membrane, développe une pression osmotique appelée pression oncotique qui intervient dans les échanges cellulaires et les échanges entre les secteurs hydriques de l'organisme (cas des protéines plasmatiques) [39].

III.3.3.4. Propriétés d'ionisation

Toute protéine possède un nombre important de groupements ionisables caractérisés par leur pK. Ces propriétés sont la base des techniques de séparation et de caractérisation des protéines (électrophorèse ou chromatographie) [33].

III.3.4. Dénaturation des protéines

III.3.4.1. Définition

La dénaturation est une désorganisation de la structure interne d'une protéine (structures secondaire, tertiaire et quaternaire) par ruptures des liaisons faibles et/ou des ponts disulfures. C'est une propriété singulière des protéines qui résulte d'une modification de la structure spatiale sans aucune rupture de liaisons peptidiques, donc sans décomposition [33, 41].

III.3.4.2. Etapes de la dénaturation

La dénaturation d'une protéine comprend deux étapes (Figure 30):

La première étape est *réversible* quand elle se déplie et perd sa forme spécifique par rupture des liaisons faibles et/ou des ponts disulfures, on dit qu'elle est *déployée*, la suppression de l'agent dénaturant permet sa renaturation c'est-à-dire qu'elle peut revenir à l'état natif en recréant ses liaisons.

La deuxième étape de la dénaturation est *irréversible* consiste en un passage de l'état *déployé* à un état *dénaturé* par établissement de nouvelles liaisons secondaires faibles non spécifiques [30, 33].

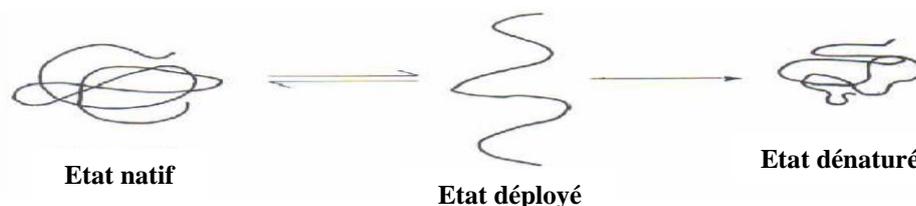


Figure 30: Dénaturation réversible et irréversible d'une protéine [30].

III.3.4.3. Agents dénaturants

La dénaturation est le résultat de l'action d'agents variés: physiques (la chaleur, les radiations (ultraviolettes, ionisantes), les ultrasons et l'agitation prolongée) ou chimiques (les variations du pH, l'urée, les solvants organiques et les détergents) qui influencent ces interactions peuvent faire évoluer une protéine d'un état « *natif* » fonctionnel vers un état « *dénaturé* » non fonctionnel. De nombreux paramètres peuvent entrer en jeu, mais trois facteurs sont particulièrement importants: la température, le pH, et la présence éventuelle d'agents dénaturants [30, 33, 41].

- L'élévation de la température entraîne une agitation thermique (élève l'énergie de vibration et de rotation des liaisons entre atomes des molécules dissoutes) ce qui conduit à des mouvements intramoléculaires à l'origine de la rupture des interactions faibles qui stabilisent la conformation de la protéine (cas de l'ovalbumine lors de la cuisson du blanc d'œuf) et la plupart des protéines sont dénaturées vers 45°C.

- Un pH très acide ou très alcalin dénature les protéines par perturbation des liaisons ioniques. L'acidité gastrique permet une dénaturation des protéines alimentaires, ce qui facilite leur digestion par la pepsine.

- Les agents chaotropiques comme l'urée ou le chlorure de guanidinium lorsqu'ils sont utilisés à des concentrations élevées (6 à 8 mol.L⁻¹), ils désorganisent la structure de l'eau, disloquent les liaisons hydrogène, affaiblissent les interactions hydrophobes et augmentent la solubilité de tous les groupements, polaires ou apolaires.

- Les détergents comme le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) dont la "queue hydrocarbonée" établie des interactions hydrophobes avec les chaînes latérales des résidus d'acides aminés apolaires) forme un complexe protéine-détergent ionisé en surface (groupement sulfate) dans lequel la chaîne polypeptidique est globalement déployée.

- L'addition de solvants organiques, tel que l'éthanol ou l'acétone, interfère également avec des liaisons hydrogène en se substituant aux molécules d'eau qui enveloppent la protéine [30, 41].

III.3.4.4. Conséquences de la dénaturation

La dénaturation provoque les modifications suivantes:

- La perte des propriétés biologiques spécifiques: enzymatiques, hormonales, de transport et immunologiques;

- La diminution de la solubilité résulte de modifications dans la distribution des groupements polaires et apolaires. Elle est accompagnée d'une augmentation de la sensibilité aux attaques enzymatiques.

III.3.5. Extraction des protéines alimentaires (méthodes, propriétés et utilisation des concentrations et isolats protéiques)

III.3.5.1. Chromatographie

Le terme chromatographie désigne un ensemble de techniques de séparation qui reposent sur l'affinité différentielle des molécules d'un mélange pour une phase stationnaire ou matrice, solide et une phase mobile, liquide ou gazeuse.

Dans le cas des protéines, le mélange est déposé au sommet de la phase stationnaire contenue dans une colonne. La phase mobile, un éluant, traverse la phase stationnaire et entraîne progressivement les molécules vers le bas de la colonne où l'effluent est collecté en différentes fractions qui sont ensuite analysées. Selon le type de matrice, les molécules de protéines sont retenues et retardées par la colonne en fonction de paramètres physico-chimiques variés: taille, charge électrique, hydrophobicité de la surface ou affinité pour des ligands déterminés [41].

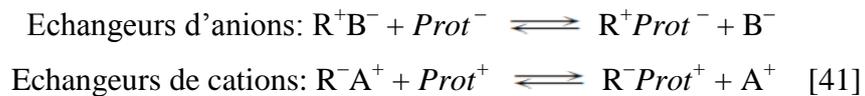
III.3.5.1.1. Chromatographie par filtration sur gel

Cette technique chromatographique est également nommée chromatographie par exclusion ou chromatographie par tamisage moléculaire. Dans cette technique, les molécules sont séparées selon leur taille et leur forme. L'échantillon est déposé au sommet d'une colonne de gel constitué de billes de porosité définie. Ces billes sont constituées de dextran (polymère de glucose), d'agarose (polymère de dérivés du galactose) ou de polyacrylamide. Les molécules de petite taille (petites protéines et polypeptides) pénètrent dans les billes et sont donc retardées, alors que les molécules de taille supérieure à celle des pores ne pénètrent pas dans les billes et traversent donc plus rapidement la colonne [41, 42] (Figure 31).

III.3.5.1.2. Chromatographie par échange d'ions

Dans cette chromatographie, la matrice (cellulose, polystyrène, agarose, dextrane) contient des groupes ionisés qui fixent des ions de charge opposée (A^+ , B^-) présents dans la solution; ces ions pourront être échangés avec des protéines. On distingue les échangeurs

d'anions (matrice R chargée positivement) et les échangeurs de cations (matrice chargée négativement):



Les protéines se fixent à la matrice en fonction de leur affinité pour les groupes ionisés. La colonne est ensuite lavée avec un tampon (tampon d'élution), qui entraîne en premier lieu les protéines les plus faiblement liées à l'échangeur. Les protéines les plus fortement liées seront libérées en dernier ou resteront fixées sur la matrice. On réussit en général à libérer l'ensemble des protéines fixées en faisant varier le pH du tampon d'élution ou en augmentant progressivement sa force ionique [41, 42] (Figure 31).

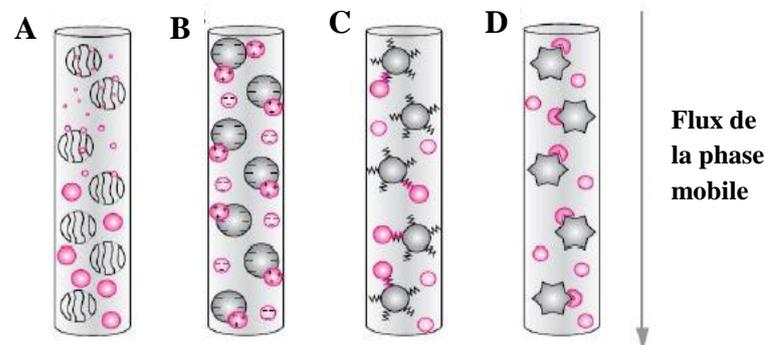


Figure 31: Différent type de chromatographie [41].

(A) *Chromatographie par filtration sur gel.* Les protéines (disques roses) de taille supérieure au diamètre des pores ne sont pas retardées par la matrice (disques gris).

(B) *Chromatographie par échange d'ions.* Les protéines (disques roses) chargées positivement sont retenues par la matrice (disques gris) chargée négativement.

(C) *Chromatographie par interactions hydrophobes.* Les protéines (disques roses) les plus hydrophobes sont retenues par la matrice (disques gris), elle-même hydrophobe.

(D) *Chromatographie par affinité.* Les protéines (disques roses) les plus affines sont retenues par la matrice (disques gris) sur laquelle est greffé le ligand spécifique de la protéine d'intérêt.

III.3.5.1.3. Chromatographie par interactions hydrophobes

Cette méthode met à profit l'existence de zones hydrophobes discrètes à la surface des protéines. La matrice contenue dans la colonne contient des groupes apolaires (groupes phényle) qui peuvent retenir les protéines en s'associant à leurs régions hydrophobes. Cette interaction est d'autant plus forte que la force ionique est élevée. Aussi, et à l'inverse de la

chromatographie d'échange d'ions, la colonne hydrophobe est éluée par un tampon de force ionique décroissante, ce qui a pour effet d'affaiblir progressivement l'interaction hydrophobe entre les protéines et la matrice. En principe, les protéines contenant peu de zones hydrophobes à leur périphérie sont éluées en premier, les protéines les plus hydrophobes sont éluées en dernier [41, 43] (Figure 31).

III.3.5.1.4. Chromatographie par affinité

Dans cette technique, les protéines sont séparées en fonction de leur affinité pour un groupement (analogue de substrat, anticorps spécifique, lectine...etc.) greffé sur la matrice. La protéine d'intérêt est éluée de la colonne par déplacement avec un analogue de la structure ou molécule reconnue par le groupement lié [41, 43] (Figure 31).

III.3.5.2. Electrophorèse

L'électrophorèse est une technique d'analyse permettant de séparer les molécules électriquement chargées par migration dans un champ électrique [44]. Les acides aminés en milieu aqueux sont présents sous forme d'espèces ioniques chargées différemment selon le pH du tampon dans lequel ils sont solubilisés. Si on dépose au milieu d'une bande de papier un mélange d'acides aminés et si on applique un champ électrique aux extrémités. Selon leurs charges, au pH du tampon considéré, ils migreront vers le pôle positif ou vers le pôle négatif [41, 44] (Figure 32).

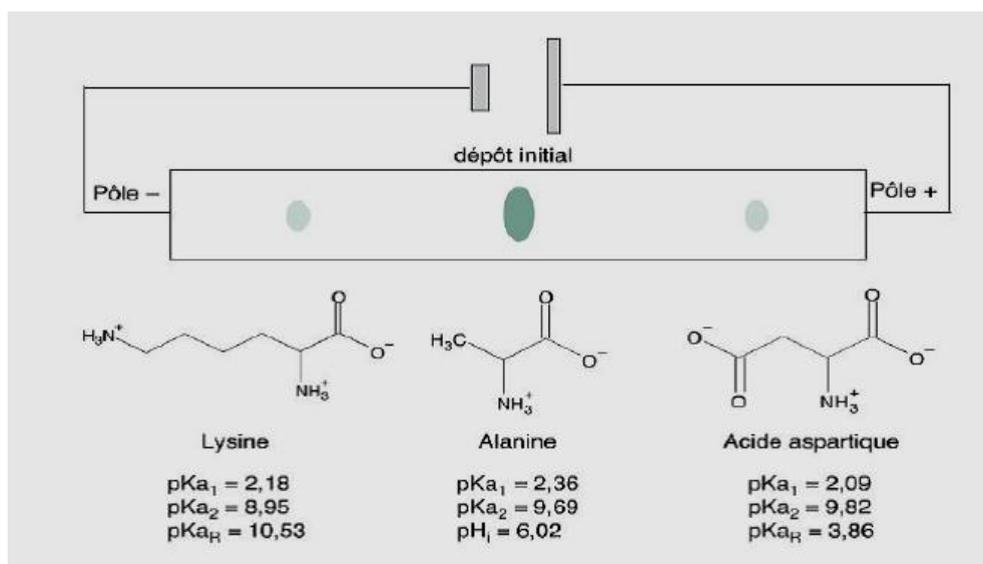


Figure 32: Exemple de l'électrophorèse d'un mélange d'alanine, d'acide aspartique et de lysine à pH_6 [41].

III.3.6. Propriétés fonctionnelles des protéines lactières et amélioration

III.3.6.1. Définition

Les propriétés fonctionnelles des protéines sont les propriétés physiques ou physico-chimiques qui ont une incidence sur le comportement sensoriel de celles-ci dans les systèmes alimentaires pendant les transformations technologiques, les préparations culinaires, la conservation et la consommation [45, 46].

III.3.6.2. Classification

Les propriétés fonctionnelles des protéines est le résultat d'interactions moléculaires de ces derniers avec leur environnement (autres molécules, pH, température ...). Ces propriétés sont généralement classées en trois groupes:

a) Les propriétés d'hydratation qui sont dues aux interactions protéine-eau: absorption, rétention d'eau, gonflement, solubilité, viscosité;

b) Les propriétés de texture dues aux interactions protéine-protéine: précipitation, coagulation, gélification;

c) Les propriétés de surface qui s'expliquent par des interactions protéine-molécule peu polaire ou protéine-molécule gazeuse: *propriétés émulsifiantes* et *moussantes*. Ces propriétés sont très fortement influencées par l'état de dénaturation, le pH et les sels présents ainsi que par les traitements servant à la préparation des ingrédients ou intervenant après incorporation dans les aliments [46].

- **Propriétés émulsifiantes:** les protéines sont d'excellents émulsifiants pour trois raisons: abaissement de la tension interfaciale eau/huile, formation d'un film rigide interfacial et stabilisation électrostatique, stérique ou osmotique [47].

- **Propriétés moussantes:** impliquent une capacité à former une mousse fine, dont les bulles sphériques seraient de petit diamètre et de faible densité ($< 0,2 \mu\text{m}$), et l'aptitude à stabiliser la mousse en empêchant le drainage de la phase aqueuse située entre les bulles par la formation d'un film protéique épais hydraté et d'une phase continue visqueuse [47].

La stabilisation des mousses et émulsions peut être effectuées par l'incorporation d'ingrédients qui accroissent la rigidité et la fermeté du film interfacial et la viscosité de la

phase aqueuse continue; ce rôle est facilement rempli par les polysaccharides (alginates, carraghénanes...) ou à partir de la gélatine.

Le tableau IV résume les principales utilisations alimentaires des ingrédients laitiers en fonction de leurs propriétés organoleptiques. En dehors de ces utilisations, les protéines laitières peuvent avoir des fonctions nutritionnelles et thérapeutiques. Sous forme d'hydrolysats de concentrés de protéines de lait (CPL) et ces préparations servent d'apport protéique pour les sujets dénutris ou atteints d'insuffisance digestive. En diététique infantile, sous forme hydrolysée, les protéines du lait constituent un apport azoté adapté à l'alimentation des nourrissons. Enfin, les protéines du lait ont d'importantes potentialités en cosmétique et hygiène bucco-dentaire (propriétés hydratantes, bactériostatiques) et en thérapeutique (propriétés antibactériennes des immunoglobulines, propriétés régulatrices de la faim, du sommeil, de la tension artérielle... grâce à des peptides issus des caséines) [47].

Tableau IV: Principales propriétés fonctionnelles des protéines du lait [47].

Propriétés	Caséines	Protéines du lactosérum
Solubilité	- Insolubles à pH 4,6	- Très solubles à tous les pH. - Insolubles à pH 5 si thermodénaturées.
Viscosité	- Solutions très visqueuses à pH neutre et alcalin. - Viscosité minimale au pH_i (4,6).	- Solutions peu visqueuses sauf si thermodénaturées.
Hydratation	- Rétention d'eau élevée avec formation de colle à forte concentration. - Minimum au pH_i .	- Rétention d'eau s'accroissant avec la dénaturation.
Gélification	- Pas de gélification thermique sauf en présence de calcium ou de polysides. - Gélification de la micelle par la chymosine.	- Thermogélification à partir de 70°C influence du pH et des sels.
Propriétés émulsifiantes	- Excellentes propriétés émulsifiantes surtout à pH neutre et alcalin.	- Bonnes propriétés émulsifiantes sauf à pH 4 et 5 si thermodénaturées
Propriétés moussantes	- Bon foisonnement mais faible stabilité des mousses.	- Bon foisonnement et excellente stabilité des mousses.
Rétention d'arômes	- Bonne rétention d'arômes	- Rétention très variable avec l'état de dénaturation.

III.3.7. Protéines de l'œuf: propriétés et utilisation

Les propriétés fonctionnelles des protéines de l'œuf et leurs utilisations dans les industries agro-alimentaires sont résumées dans le Tableau V.

Tableau V: Aperçu des propriétés fonctionnelles de l'œuf et leur utilisation dans l'industrie alimentaire [48, 49].

Œuf et composants	Propriétés fonctionnelles	Produits de substitution	Applications industrielles
Œuf entier			
Nombreux composés volatiles	Pouvoir aromatique		Toutes les industries alimentaires
Protéines coagulables	Pouvoir coagulant	Carraghénates, alginates, amidons modifiés, agar agar	Biscuiterie, pâtisserie, charcuteries
Protéines	Pouvoir liant	Polysaccharides, pectines, gélatines, gommes, protéines	Glaces, pâtes alimentaires, charcuteries
Blanc d'œuf			
Globulines, lysozyme, ovomucine, ovalbumine	Pouvoir moussant	Caséines et caséinates, protéines de lactosérum, plasma, isolat de pois	Biscuiterie, pâtisserie, confiserie, plats cuisinés
Protéines	Pouvoir anti-cristallisant	Polysaccharides	Confiserie
Conalbumine, ovalbumine	Pouvoir coagulant		Pâtisserie, charcuterie
Lysozyme	Propriétés antitrypsiques et antibactériennes		Industrie alimentaire (dont laitière), pharmaceutique
Conalbumine	Propriétés chélatantes (transport des substances minérales dans l'organisme)		Industrie pharmaceutique (entre autres)
Ovomucoïde, ovoinhibiteur	Propriétés antitrypsiques		Industrie pharmaceutique (entre autres)
Avidine, flavoprotéine	Intérêt nutritionnel (transport respectif de la biotine et de la riboflavine)		Industrie pharmaceutique (entre autres)
Jaune d'œuf			
Lécithines (phospholipides), lipoprotéines, cholestérol	Pouvoir émulsifiant	Lécithines de soja (moins onéreuses que la lécithine d'œuf), protéines laitières (caséines et caséinates)	Biscuiterie, pâtisserie, charcuterie, sauces émulsionnées, crèmes glacées + produits cosmétiques (pour la lécithine)
Xanthophylles, caroténoïdes	Pouvoir colorant	Colorants	Biscuiterie, pâtisserie, entremets, pâtes alimentaires, sauces émulsionnées
Phosvitine	Source de phosphore, propriétés antioxydantes		

Chapitre IV

Les lipides

Chapitre IV: Les lipides

IV.1. Généralités

Les lipides sont un ensemble très hétérogène de composés faisant partie de la constitution des êtres vivants et ayant la propriété commune d'être insolubles dans l'eau (*lipos*) et solubles dans les solvants organiques apolaires comme l'hexane, le benzène, le chloroforme et l'éther [50]. Dans l'organisme, les lipides ont quatre fonctions principales:

- *Réserve d'énergie*: stockés sous forme de triglycérides dans les tissus adipeux, les lipides constituent donc une réserve énergétique mobilisable (1 g de lipides donne environ 9,3 Kcal).
- *Un rôle structural*: les acides gras servent à la synthèse d'autres lipides, notamment les phospholipides qui forment les membranes des cellules et des organites. La composition en acides gras de ces phospholipides donne aux membranes des propriétés physiques particulières (élasticité, viscosité).
- *Un rôle de messenger*: les acides gras sont les précurseurs de plusieurs messagers intra et extra-cellulaires. Par exemple, l'acide arachidonique est le précurseur des eïcosanoïdes, hormones intervenant dans l'inflammation, la coagulation sanguine... etc.
- *Un rôle de transport de vitamines*: les corps gras alimentaires véhiculent quatre vitamines liposolubles: A, D, E et K [5, 50, 51].

IV.2. Définition et classification

IV.2.1. Définition et caractéristique générales

Les lipides forment un groupe de composés très hétérogène dont les structures sont très différentes. Ils sont donc caractérisés par une propriété physique: leur solubilité, ils sont tous insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organiques. Ce sont des composés peu ou pas solubles dans l'eau comportant dans leur molécule, une chaîne aliphatique (C- C-... - C) d'au moins 8 atomes de carbones. Certains lipides ont la capacité de former des savons mais il y'a une fraction de ces lipides ne se transforme pas en savon, on parle de fraction insaponifiable [51].

IV.2.2. Classification

Les lipides sont classés en deux grandes catégories: *les lipides à base d'acides gras* et *les lipides à base d'isoprène* (Figure 33).

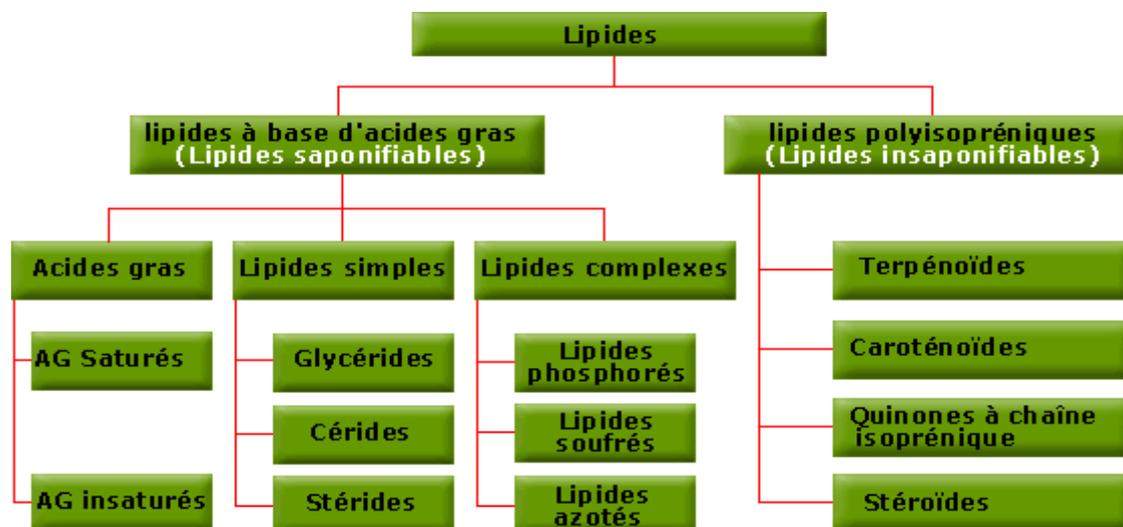


Figure 33: Classification des lipides [50].

IV.2.2.1. Lipides à base d'acides gras

Les lipides à base d'acides gras sont également appelés « *lipides saponifiables* » (lipides qui, traités avec NaOH ou KOH, donnent du savon). Dans cette catégorie on retrouve les acides gras eux-mêmes (saturés ou insaturés), ainsi que deux familles nommées *lipides simples* et *lipides complexes*. *Les lipides simples* regroupent les *glycérides*, les *cérides* et les *stérides*. Cependant, les *lipides complexes* désignent les *lipides phosphorés*, les *lipides azotés* et les *lipides sulfurés*. Chacune de ces familles lipidiques est elle même divisée en plusieurs catégories de composés lipidiques regroupés par leur homologie de structure [50].

IV.2.2.2. Lipides à base d'isoprène

Contrairement aux lipides à base d'acide gras, les lipides à base d'isoprène n'aboutissant pas à la formation du savon par traitement alcalin sont appelés « *lipides insaponifiables* ». Ce dernier groupe renferme les *lipides polyisopréniques* qui sont divisés en trois catégories: les *terpénoïdes*, les *caroténoïdes*, les *quinones* à chaîne isoprénique et les *stéroïdes* [50].

IV.3. Lipides à base d'acides gras (lipides saponifiables)

IV.3.1. Acides gras (AG)

IV.3.1.1. Structure générales

Les AG sont des acides carboxyliques aliphatique (R-COOH), dont le radical R est une chaîne hydrocarbonnée plus ou moins longue $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}]$ (Figure 34) dérivant de/ou contenu dans les graisses animales et végétales. Le radical R donne à la molécule d'AG son caractère hydrophobe. La majorité des AG naturels présents dans la molécule d'AG ont un caractère hydrophobe. La majorité des AG naturels présents ont donc une chaîne linéaire à nombre pairs de C. Ils sont saturés ou en partie insaturés avec un nombre de doubles liaisons inférieur à 6 et possèdent généralement un goût aigre et une odeur prononcée [50-52]. Malgré leur importance quantitative comme constituants des lipides, ils se trouvent en très faible quantité à l'état libre. Dans le corps humain, l'essentiel des AG provient de la dégradation enzymatique des lipides au niveau du système digestif [50].

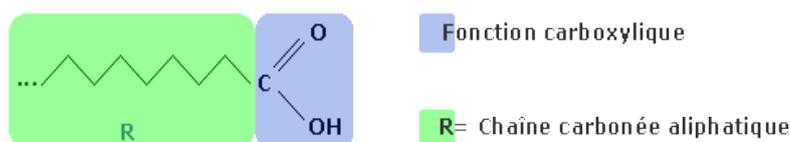


Figure 34: Structure d'un acide gras [50].

IV.3.1.2. Acides gras saturés (AGS)

Un AGS est un acide gras totalement saturé en hydrogène: toutes les liaisons entre les carbones sont simples (pas de liaisons doubles). Les acides gras saturés sont généralement solides à température ambiante (sous forme de graisse) à l'exception des acides butyrique ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) et caproïque ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$). Ils se trouvent dans les aliments d'origine animale comme le beurre, le lait et le fromage. Les AGS ont pour formule chimique générale: $\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_n-\text{COOH}$ où n est un nombre entier égal ou supérieur à 2 [50-53].

◆ Nomenclature

Il existe pour chaque acide gras saturé un nom systématique et un symbole qui se basent sur sa composition chimique et un nom courant qui rappelle son origine (Tableau VI). Une série continue d'acides gras de nombre de carbones pair (4 à plus de 30) a été isolée des lipides de source animale, végétale et microbienne (Tableau VII).

Tableau VI: Nomenclature des acides gras saturés [53, 54].

Nom systématique	n-[nC] an oïque
	n: indique que l'acide gras est normal (chaîne non branchée) [nC]: nombre de carbones an: indique que la chaîne est saturée
Symbole	Cn:0
	Cn: nombre de carbones 0: indique que la chaîne est saturée
Nom courant	Rappelle son origine

Exemple: Acide stéarique [53].

Nom systématique	Acide octodécanoïque
Symbole	C18:0
Nom courant	Acide stéarique

Tableau VII: Quelques acides gras saturés naturels [50, 54, 55].

Nom courant	Nom systématique	Symbole	Formule chimique semi-développée
Acide butyrique	Acide butanoïque	C4:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
Acide caproïque	Acide hexanoïque	C6:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
Acide caprylique	Acide octanoïque	C8:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
Acide caprique	Acide décanoïque	C10:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
Acide laurique	Acide dodécanoïque	C12:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
Acide myristique	Acide tétradécanoïque	C14:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
Acide palmitique	Acide hexadécanoïque	C16:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Acide stéarique	Acide octodécanoïque	C18:0	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
Acide arachidique	Acide icosanoïque	C20:0	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$

Pour les plantes supérieures et les animaux, les acides gras les plus communs ont de 14 à 20 carbones, avec une prédominance de ceux à 16 ou 18 carbones. Les acides dont le nombre de carbones est inférieur à 12, sont trouvés dans le lait des mammifères et bien sûr dans le beurre. Les acides gras dont le nombre de carbones est supérieur à 24, sont essentiellement des composants des cires protectrices fabriquées par des plantes, des bactéries et des insectes [55].

IV.3.1.3. Acides gras insaturés (AGIS)

Les AGIS sont des acides gras contenant une ou plusieurs insaturations (présence de doubles liaisons entre deux atomes de carbone successifs – HC=CH–) [50].

a) Classification

- **Les acides gras mono-insaturés (AGMI):** ces acides gras ont une seule double liaison située, en général, entre les carbones C9 et C10.

- **Les acides gras poly-insaturés (AGPI):** comportent dans leurs chaînes plusieurs doubles liaisons toujours séparées par un ou plusieurs groupes méthylènes: –CH=CH–CH₂–CH₂–CH=CH–CH₂–. La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une *isomérisation Cis-Trans* (Figure 35) [53].

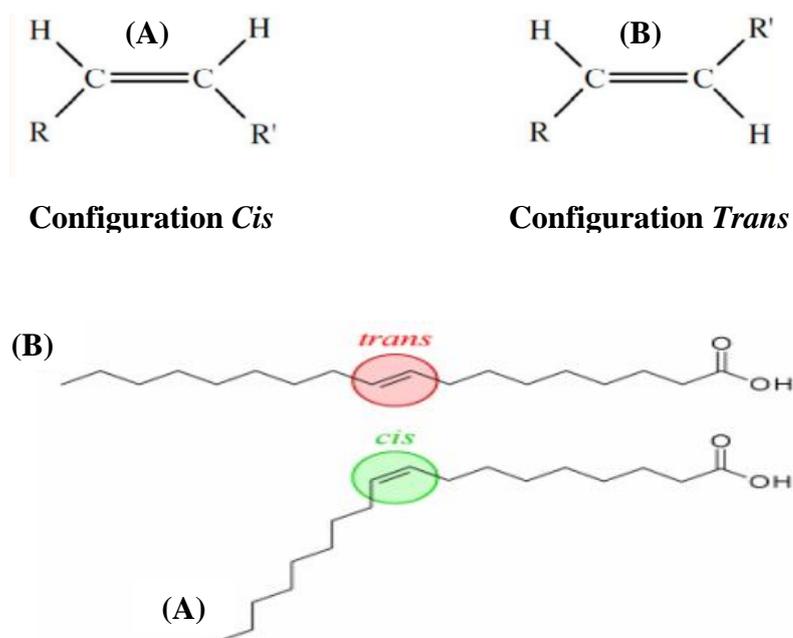


Figure 35: Configuration *Cis* (A) et *Trans* (B) des acides gras insaturés [54].

Les AG naturels sont généralement de configuration *Cis*. Cependant, on peut trouver des AG *Trans* naturels dans certains aliments comme les produits laitiers, les graisses et la viande des ruminants (graisses de bœuf et de mouton: 4,5%, les produits laitiers de vache et de chèvre: 3,3%, les viandes de bœuf et de mouton: 2%). Ces AG *Trans* proviennent de la transformation bactérienne des acides gras insaturés dans le rumen. L'autre source d'AG *Trans* est l'hydrogénation catalytique partielle d'AG polyinsaturés. A température ordinaire, les AGIS sont liquides (huiles) qu'on les trouve généralement dans les aliments d'origine végétale. Il est possible de transformer des huiles en graisses par hydrogénation de leurs doubles liaisons (ajout d'atomes d'hydrogène), ce qui correspond à une saturation des doubles liaisons. Cette opération est utilisée par exemple pour obtenir les margarines à partir des huiles végétales [50].

b) Nomenclature

Il existe pour chaque acide gras insaturé:

- Une nomenclature systématique et un symbole qui se basent sur sa composition chimique;
- Un nom courant qui rappelle son origine;
- Une nomenclature diététique, qui permet de le regrouper en série (Tableau VIII) [53].

Tableau VIII: Nomenclature des acides gras insaturés [53, 54].

Nom systématique	conf-p-[nC] x én oïque
	conf-p: configuration (<i>Cis</i> ou <i>Trans</i>) et position des doubles liaisons [nC]: nombre de carbones x: le nombre de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée (di, tri...)
Symbole	Cn: mΔ (p, p'..)
	Cn: nombre de carbones m: le nombre de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée Δ: signifie qu'il y a une insaturation dans la chaîne (p, p'...): positions des doubles liaisons en numérotation normale (C1 est le C du groupement COOH)
	Cn: m ω n ou Cn: m (n-p)
	Cn: nombre de carbones m: le nombre de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée. ω: signifie qu'il y a une insaturation dans la chaîne. p: positions de la première double liaison notée par rapport à la position ω, (le groupement méthyle terminal est noté ω1)
Série	ωp
	p: est la position de la première double liaison notée par rapport à la position ω, dernier carbone de la chaîne aliphatique.
Nom courant	Rappelle son origine

Exemple: Acide palmitoléique [53, 54].

Nom systématique	Acide cis-9-hexadécénoïque
Symbole	16:1 Δ 9 16:1 ω 7
Série	ω 7
Nom courant	Acide palmitoléique

Tableau IX: Récapitulatifs de quelques acides gras insaturés [53].

Le nom courant	Abré viation	Formule semi-développée	Symbole	+ Δ	ou ω
Acide myristoléique		CH ₃ (-CH ₂) ₃ -CH=CH(-CH ₂) ₇ -COOH	14:1	cis-9	5
Acide palmitoléique		CH ₃ (-CH ₂) ₅ -CH=CH(-CH ₂) ₇ -COOH	16:1	cis- Δ 9	7
Acide sapiénique		CH ₃ (-CH ₂) ₈ -CH=CH(-CH ₂) ₄ -COOH	16:1	cis- Δ 6	10
Acide oléique		CH ₃ (-CH ₂) ₇ -CH=CH(-CH ₂) ₇ -COOH	18:1	cis- Δ 9	9
Acide élaïdique		CH ₃ (-CH ₂) ₇ -CH=CH(-CH ₂) ₇ -COOH	18:1	trans- Δ 9	9
Acide trans-vaccénique		CH ₃ (-CH ₂) ₅ -CH=CH(-CH ₂) ₉ -COOH	18:1	trans- Δ 11	7
Acide linoléique	LA	CH ₃ (-CH ₂) ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₂ (-CH ₂) ₇ -COOH	18:2	tout-cis- Δ 9,12	6
Acide linolélaïdique		CH ₃ (-CH ₂) ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₂ (-CH ₂) ₇ -COOH	18:2	tout-trans- Δ 9,12	6
Acide α -linoléinique	ALA	CH ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₃ (-CH ₂) ₇ -COOH	18:3	tout-cis- Δ 9,12,15	3
Acide γ -linoléinique	GLA	CH ₃ (-CH ₂) ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₃ (-CH ₂) ₄ -COOH	18:3	tout-cis- Δ 6,9,12	6
Acide dihomo- γ -linoléinique	DGLA	CH ₃ (-CH ₂) ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₃ (-CH ₂) ₆ -COOH	20:3	tout-cis- Δ 8,11,14	6
Acide arachidonique	AA	CH ₃ (-CH ₂) ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₄ (-CH ₂) ₃ -COOH	20:4	tout-cis- Δ 5,8,11,14	6
Acide eicosapentaénoïque	EPA	CH ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₅ (-CH ₂) ₃ -COOH	20:5	tout-cis- Δ 5,8,11,14,17	3
Acide clupanodonique	DPA	CH ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₅ (-CH ₂) ₅ -COOH	22:5	tout-cis- Δ 7,10,13,16,19	3
Acide docosahexaénoïque	DHA	CH ₃ (-CH ₂ -CH=CH) ₆ (-CH ₂) ₂ -COOH	22:6	tout-cis- Δ 4,7,10,13,16,19	3

*** Notion d'Acides Gras Essentiels (AGE) et Acides Gras Indispensables (AGI)**

Les nutritionnistes appellent les *Acides Gras Indispensables*, les acides gras que le corps est incapable de les synthétiser lui-même. Ces acides gras doivent donc être apportés obligatoirement par l'alimentation. A partir d'eux l'organisme est ensuite capable de synthétiser les autres acides gras, dont le corps en a besoin pour fonctionner. Ces derniers acides gras pouvant être synthétisés prennent le nom d'*Acides Gras Essentiels*.

Les AGE sont au nombre de deux: l'*acide linoléique* (C18:2, ω -6) et l'*acide alpha linoléique* (C18:3, ω -3). Chacun d'eux appartient à une famille différente; le premier est de la famille des oméga 6 et le deuxième est de la famille des oméga 3. L'acide linoléique est principalement contenu dans certaines huiles végétales dites vierges et de première pression à froid (huile d'arachide, huiles d'onagre, de tournesol, de carthame, ...), dans les œufs, les laitages, dans la viande de gibier sauvage (particulièrement dans le foie). L'acide alpha-linolénique provient des végétaux verts, de certains végétaux aquatiques (ex: Spiruline), des produits de la mer (huiles de poissons des mers froides tels le saumon, le flétan, le maquereau,...etc), de certaines huiles végétales (de bourrache, huiles de noix, de soya, de lin,...etc). Les deux acides constituent ensemble ce qu'on appelait autrefois la *Vitamine F* [50].

IV.3.1.4. Propriétés physico-chimiques des acides gras**IV.3.1.4.1. Propriétés physiques**

a) Point de fusion: c'est la température à laquelle une molécule passe de l'état solide à l'état liquide. A la température ordinaire, les AG sont à l'état liquide si le nombre de leurs atomes de carbone est inférieur à 10; ils sont à l'état solide s'ils ont plus de 10 atomes de carbone. Quand le nombre de carbone dans un acide gras augmente, cela augmente la valeur du point de fusion. La présence de doubles liaisons dans un acide gras abaisse son point de fusion par rapport à celui de l'acide gras saturé correspondant [41].

b) Point d'ébullition: le point d'ébullition des AG est d'autant plus élevé que la chaîne est plus longue; la présence de doubles liaisons est pratiquement sans influence [41].

c) **Solubilité:** les acides gras à courte chaîne sont solubles dans l'eau, mais dès que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne augmente, ils deviennent insolubles. Ils sont solubles dans les solvants organiques comme le benzène, l'éther ou le chloroforme. Les AG sont des molécules *amphiphiles*: ils ont une *tête polaire (hydrophile)* qui aime l'eau et une *queue apolaire (hydrophobe)* qui pousse l'eau (Figure 36). Le caractère amphiphile est très accentué chez les phospholipides, les acides gras dans les savons et les sphingolipides. Il est moins accentué chez les glycérides et les stérides. C'est ce caractère amphiphile qui conditionne l'organisation des lipides dans l'eau en: *monocouche*, *bicouches (liposomes)* ou *micelles* (Figure 36) [41, 50].

d) **Propriétés spectrales:** les acides gras absorbent dans le spectre ultraviolet. Leurs propriétés spectrales dépendent du nombre, du type (*Cis* ou *Trans*) et de la position de ou des doubles liaisons [41].

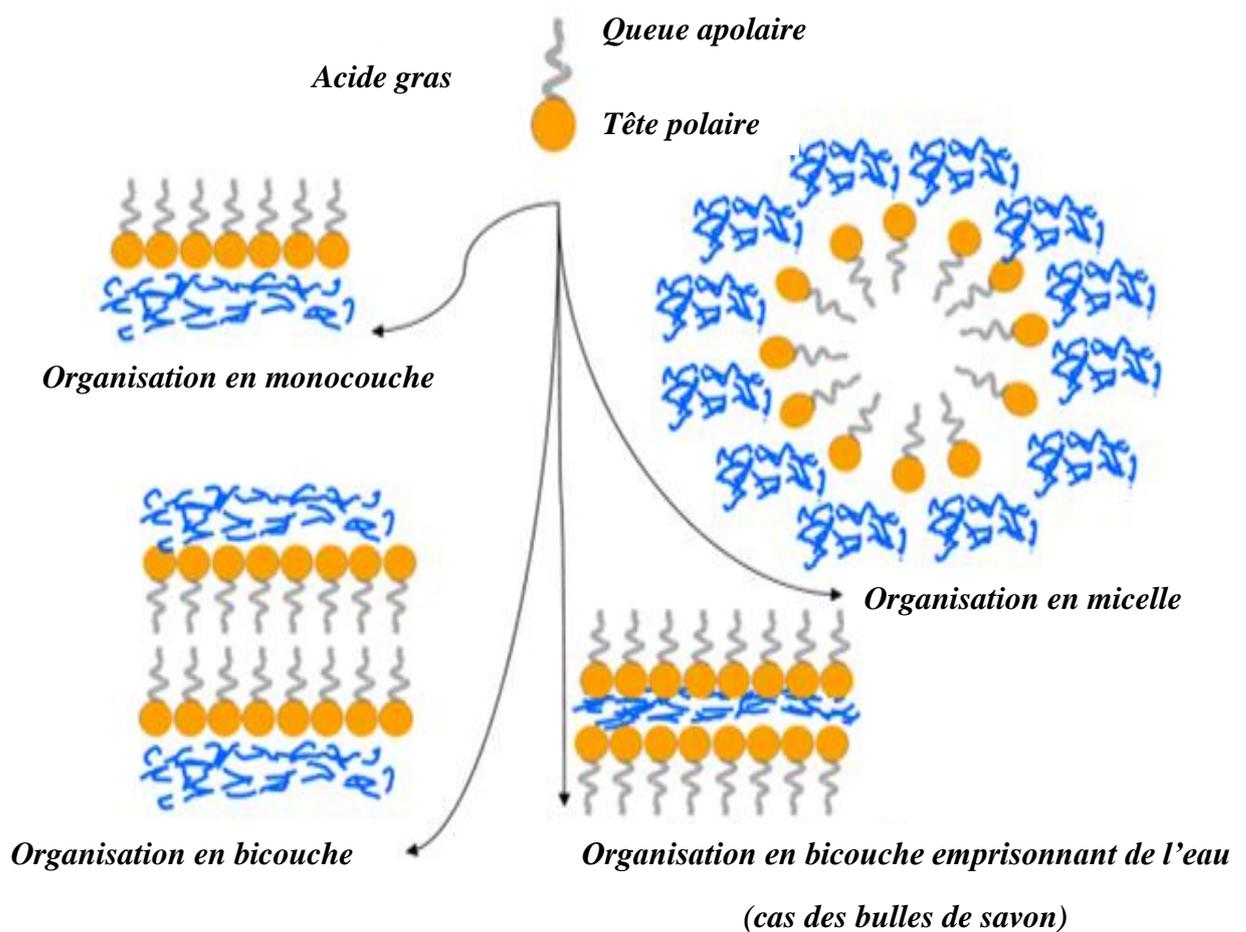


Figure 36: Caractère amphiphile d'un acide gras et son organisation [53].

IV.3.1.4.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des acides gras dépendent de deux paramètres:

a) Propriétés chimiques dues à la présence de carboxyle

• **Indice d'acidité:** le pKa de ce groupe est d'environ 4,8. L'acidité de ces acides gras est donc dosable, c'est l'*indice d'acidité* (I_a) qui est la masse de potasse (KOH) exprimé en mg nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g d'échantillon [56, 57].

• **Formation des sels ou Saponification:** les sels de sodium et de potassium des acides gras sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes beaucoup plus hydrophiles que les acides gras. Dans l'eau, les savons se dissocient en Na^+ et R-COO^- obtenus par un traitement alcalin des lipides: *la saponification* qui est une réaction chimique transformant un ester et un alcool en un ion carboxylate (Figure 37) [53]:

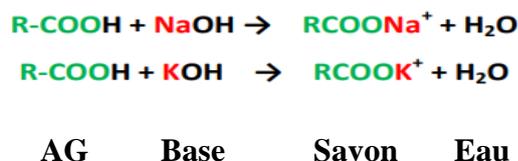


Figure 37: Réaction de saponification [53].

L'*indice de saponification* (I_s) correspond à la quantité de KOH (ou une autre base) exprimée en mg nécessaire pour saponifier 1g d'acide gras ou de lipide [53].

• **Formation d'esters ou Estérification:** c'est la condensation d'une fonction carboxylique avec une fonction alcool selon la réaction illustrée dans la Figure 38.



Figure 38: Réaction d'estérification [58].

Dans les industries agro-alimentaires, la réaction d'estérification est utilisée pour déterminer la composition en acides gras des huiles végétales et des graisses animales dans le but de déterminer les mélanges frauduleux (mélange avec d'autres huiles de nature différente). La réaction inverse de l'estérification est utilisée pour la production d'alcools à partir de matières grasses [50].

b) Propriétés chimiques dues à la présence de double liaison

• **Addition d'halogènes:** c'est un procédé d'évaluation de l'insaturation d'un acide gras par addition d'iode par la méthode de WIJS selon la réaction ci-dessous. La détermination de la quantité d'iode fixée permettra de connaître le nombre de doubles liaisons selon la réaction suivante. L'*indice d'iode* (I_i) égale à la masse d'iode (exprimée en g) capable de se fixer sur les insaturations des AG de 100 g de corps gras. L' I_i étant nulle, il s'agit d'un acide gras saturé [53, 55, 59].

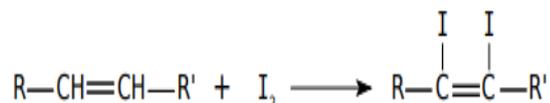


Figure 39: Réaction d'addition d'iode [58].

• **Réaction d'isomérisation (hydrogénation):** les acides gras ont des doubles liaisons qui se trouvent le plus souvent en position *Cis*, il existe un procédé technique pour passer de la forme *Cis* à *Trans*. Ce procédé qui est l'hydrogénation est utilisé pour transformer des huiles comestibles d'acides gras insaturés en margarine qui est composée d'acides gras saturés (Figure 40) qui sont solides à la température ambiante et qui de plus ne s'oxydent pas. Cependant, les acides gras *Trans* accroissent les risques de maladies cardio-vasculaires [53, 60].

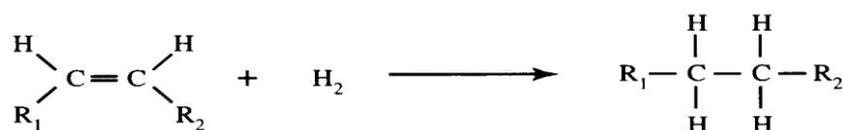


Figure 40: Réaction d'hydrogénation [41].

• **Oxydation chimique:** les oxydants puissants sont l'ozone, le MnO_4 à chaud. Ils provoquent la scission d'une molécule d'acides gras insaturés en mono- et diacide (Figure 41) [55].

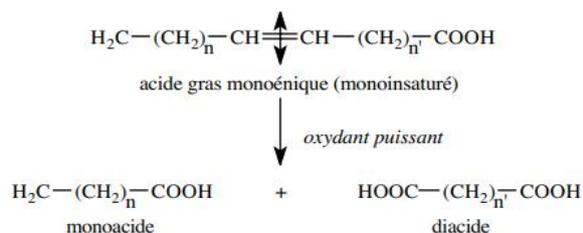


Figure 41: Réaction d'oxydation chimique puissante [41].

L'auto-oxydation des huiles et des graisses à l'air libre a pour résultat:

✓ **Le rancissement:** ils produisent des aldéhydes (mauvaises odeur) et des acides toxiques. Dans le corps humains, le taux d'oxydation d'acide gras est limité essentiellement par la vitamine E.

✓ **La siccativité:** des huiles poly-insaturées (huiles de lin) par fixation d'O₂, se polymérise en vernis solide est imperméable. Cette caractéristique est utilisée pour permettre un séchage plus rapide des peintures [53, 55].

• **Oxydation biologique:** dans les cellules, l'oxydation des lipides peut être d'origine physiologique ou physiopathologique. En effet, les oxygénations enzymatiques (oxygénases) de l'acide arachidonique conduisent à la formation de plusieurs molécules informationnelles telles que les prostaglandines, leucotriènes et tromboxanes. Cependant, l'oxydation par l'irradiation ultra-violette et les espèces réactives de l'oxygène peut avoir un effet négatif en affectant les lipides insaturés des membranes cellulaires [53, 55, 59].

IV.3.2. Lipides simples

Les *lipides simples* ou *homolipides* sont les lipides qui ne contiennent que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Ce sont des esters d'acide gras que l'on classe en trois groupes en fonction de l'alcool qui a été estérifié: *les glycérides*, *les cérides* et *les stérides*.

- 1- Si l'alcool est un glycérol, on obtient des acides glycérols ou glycérides.
- 2- Si l'alcool a une longue chaînes ont obtient des cérides.
- 3- Si l'alcool est un stérol, on obtient des stérides [5, 53, 55].

IV.3.2.1. Glycérides (acyglycérols)

Les glycérides, ou acylglycérols également appelé glycérides ou glycérolipides dans la nomenclature internationale sont des esters d'acides gras et de glycérol et ils sont majoritairement présents dans le tissu adipeux (90 %) [52, 54].

a) Structure

Le glycérol, ou glycéline, est un composé chimique de formule HOH₂C–CHOH–CH₂OH. C'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré et faiblement toxique, utilisé dans de nombreuses compositions pharmaceutiques. Le glycérol est un triol, selon le

nombre d'acides gras combinés au glycérol, on distingue *les monoglycérides*, *les diglycérides* et *les triglycérides*.

- **Les monoglycérides:** la liaison ester est établie soit sur l'une des fonctions alcool primaire (monoacylglycérol α) soit sur l'alcool secondaire (monoacylglycérol β).

- **Les diglycérides:** on parlera d'(α ; α') diacylglycérol ou de (α ; β) diacylglycérol.

- **Les triglycérides:** quand les trois radicaux acyl sont identiques, on dit que le triglycéride est *homogène* et dans le cas contraire il est dit *mixte* (Figure 42) [41, 55].

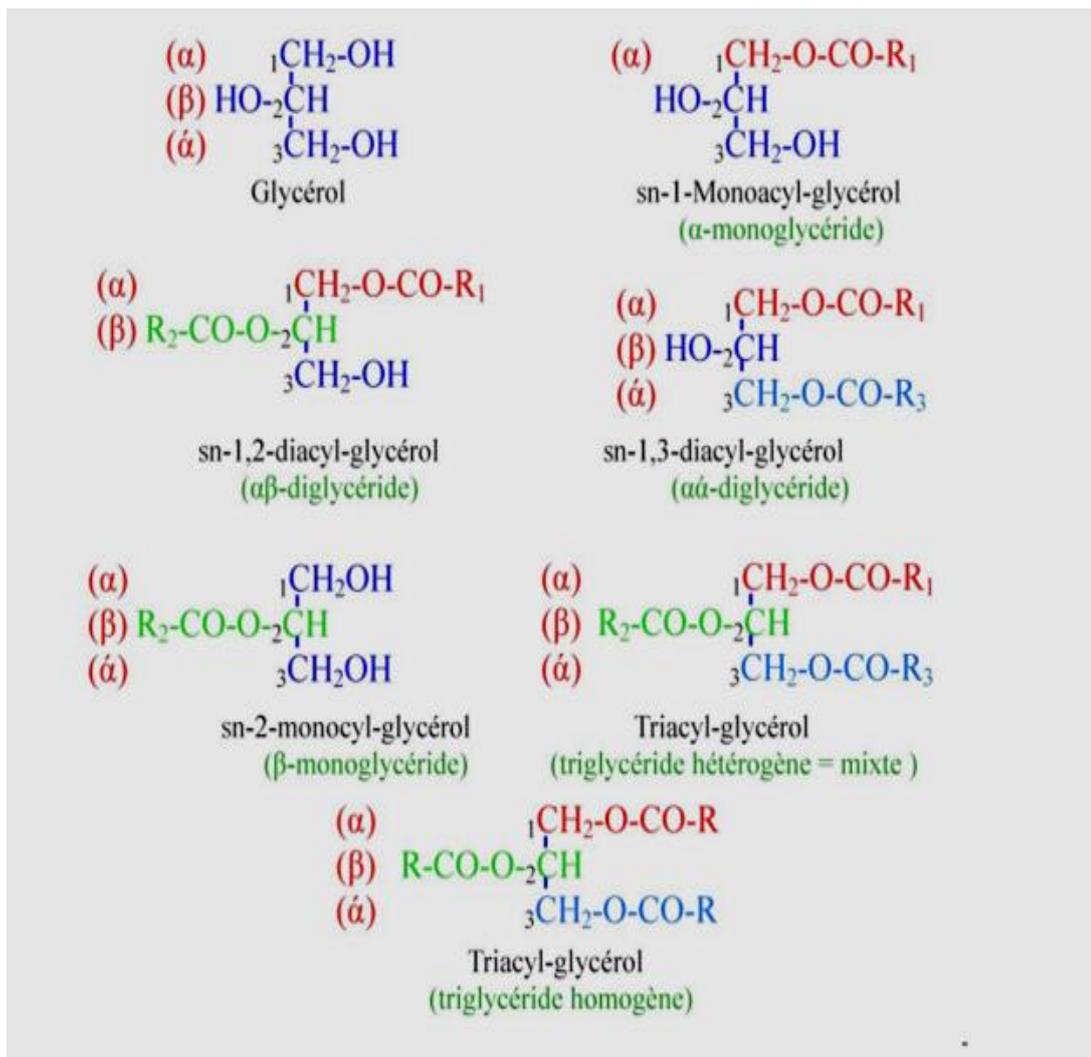


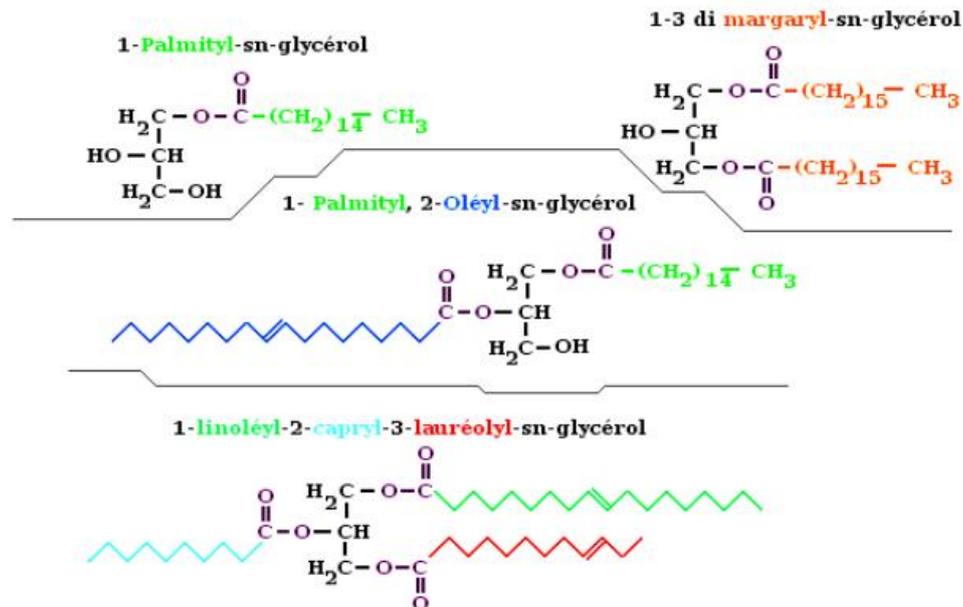
Figure 42: Structure des glycérides [53].

Dans l'organisme, les lipides sont stockés essentiellement sous forme de triglycérides. Les lipides provenant de l'alimentation sont lipolysés au niveau des intestins en acides gras et en glycérol. Ces derniers sont absorbés et sont de nouveau reconstitués dans l'organisme pour former les triglycérides adipeux [50].

b) Nomenclature

Les noms officiels des glycérides sont basés sur le principe que les radicaux acyl sont les substituants du glycérol. On indique sur quelle fonction alcool du glycérol a lieu l'estérification par chaque type d'acide gras en précisant à l'aide des numéros des atomes de carbone: **1-R1**, **2-R2**, **3-R3**, **sn-glycérol** [41].

Exemples de glycérides [53]:



c) Rôle biologique

Les acylglycérols servent principalement de réserve chez les animaux et les végétaux. Leur catabolisme par oxydation libère une énergie deux fois plus forte que celle du glycogène.

Les glycérides servent aussi d'isolants thermiques dans les tissus adipeux sous-cutanés, d'émulsifiants et de messagers [41, 55].

d) Propriétés physiques

- **Solubilité:** la propriété physique dominante est le caractère complètement apolaire des acylglycérols naturels, essentiellement des triacylglycérols. Les groupes polaires (hydroxyle ou carboxyle) disparaissent dans les liaisons esters. Ils sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants apolaires comme (éther, benzène, chloroforme), l'alcool chaud ou encore dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides [61].

- **Point de fusion:** il dépend de la nature des AG, il est abaissé lorsque la quantité des AGIS augmente [54].

- **Activité optique:** le pouvoir rotatoire, également appelé activité optique, est la propriété qu'ont certains milieux de faire tourner le vecteur lumineux d'un faisceau lumineux les traversant. Un carbone asymétrique (c'est à dire dont les 4 substituants sont différents) confère à la molécule un pouvoir rotatoire. Les 1-monoglycérides, les 1,2-diglycérides et les glycérides mixtes possèdent un carbone asymétrique (le carbone central du glycérol). Ils sont donc optiquement actifs [58].

e) Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des glycérides sont celles des chaînes d'acides gras et celles des esters:

- **Hydrolyse chimique:** le traitement acide (H₂SO₄ à 5%) provoque la rupture des liaisons ester et libère les constituants: les acides gras et le glycérol (Figure 43), mais en général de façon incomplète [41].

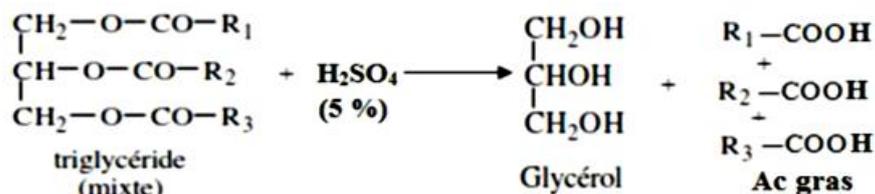


Figure 43: Hydrolyse chimique des triglycérides [41].

- **Hydrolyse enzymatique:** la lipase agit sur les triacylglycérols alimentaires dans l'intestin. Elle catalyse l'hydrolyse des triacylglycérols en position 1 et 3 pour donner des 1,2-diacylglycérols puis des 2- monoacylglycérols (Figure 44). Cependant les triglycérides hydrophobes sont inaccessibles à la lipase qui est en solution aqueuse; c'est pourquoi ils sont émulsifiés par les sels biliaires sécrétés par la bile, formant des micelles dans lesquelles les liaisons esters sont orientées en surface [53].

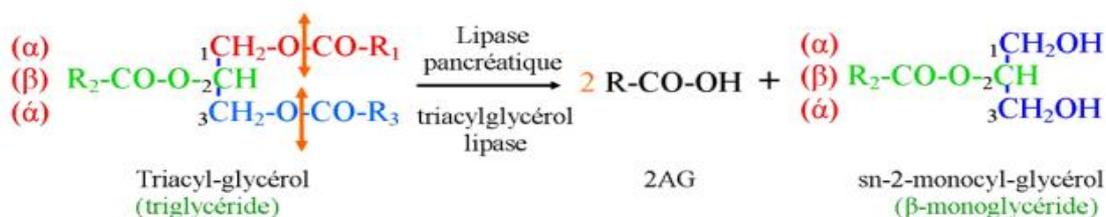


Figure 44: Réaction d'hydrolyse enzymatique des triglycérides [53].

• **Saponification:** Les bases en solution alcoolique (hydroxyde de sodium ou de potassium) et à chaud coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous leurs formes de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous) (Figure 45). Cette réaction peut aussi servir à :

- Doser la fraction non saponifiable d'un extrait lipidique qui contient les lipides non acides et non esters (hydrocarbures, isoprénoides...);
- Déduire un indice de saponification (I_s) défini comme la masse de KOH (en mg) nécessaire pour saponifier une masse de 1g de corps gras [55].

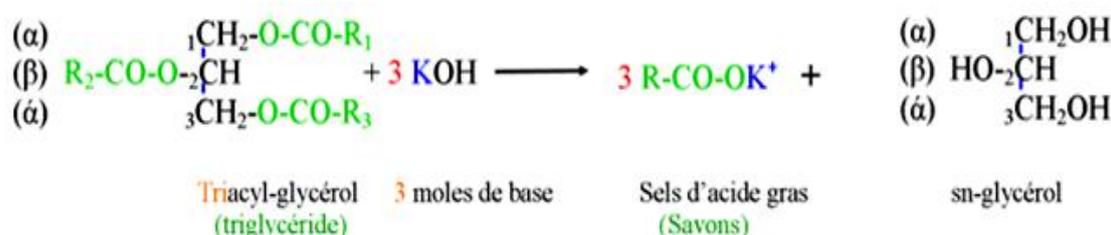


Figure 45: Réaction de saponification des triglycérides [53].

• **Intérestérisation:** correspond à la modification de la structure glycéridique des corps gras par réarrangement moléculaire des acides gras sur le glycérol selon la réaction illustrée dans la Figure 46.



Figure 46: Réaction d'intérestérisation [50].

La réaction d'intérestérisation peut être *chimique* ou *enzymatique*:

• **Intérestérisation chimique:** se fait spontanément par chauffage au dessus de la température de fusion du triglycéride. Elle est plus facile et plus rapide en présence des catalyseurs métalliques tels que les oxydes de métaux (oxyde de zinc, oxyde de fer... etc) ou les alcalis (NaOH, KOH, LiOH). L'intérestérisation chimique est relativement économique et est utilisée à l'échelle industrielle pour produire des graisses plastiques saturées à teneur nulle ou faible en gras *Trans* [50].

• **Intérestérisation enzymatique:** offre une meilleure maîtrise des produits générés au cours de la réaction. Les enzymes sont très spécifiques et peuvent être sélectionnées pour cliver des liaisons esters précises, c'est-à-dire occupant une position particulière sur la molécule. Comme l'intérestérisation enzymatique peut se faire à des températures plus basses que l'intérestérisation chimique, il y a moins de dégradations [50].

IV.3.2.2. Cérides

Les cérides sont des monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne qui sont en général des alcools primaires, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés: les alcools gras (Figure 47) [55].

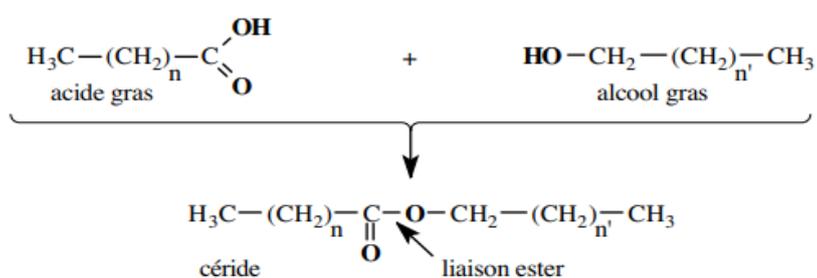


Figure 47: Structure d'un cérède [55].

Exemple: Palmitate de cétyle

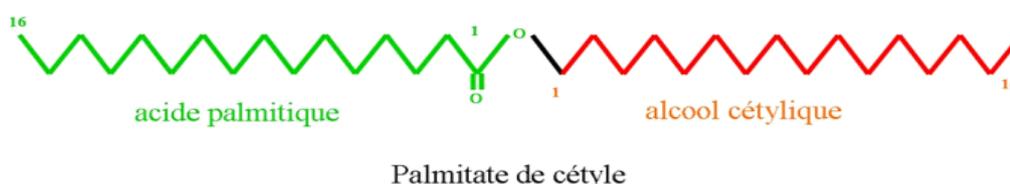


Figure 48: Molécule palmitate de cétyle [53].

a) Propriétés physico-chimiques: l'association de la chaîne carbonée de l'alcool avec celle de l'acide gras dans la formation des cérides incolores permet à ces derniers d'avoir un caractère très apolaire (solubles seulement à chaud dans les solvants organiques) et une température de fusion élevée (60 à 100°C) lui conférant ainsi un état solide à température ordinaire. Chimiquement, les cérides sont inertes et résistent aux acides et à la plupart des réactifs et sont difficilement saponifiables. Les cérides sont des molécules essentielles des

« revêtements » de protection des organismes vivants et constituent la majeure partie des cires [53].

b) Rôles biologique: elles se trouvent aussi bien chez les végétaux que chez les animaux.

- Chez les vertébrés, elles ont une fonction de protection, de lubrification et d'imperméabilisation des cheveux, laines, fourrures, plumes... etc.

- Chez les végétaux, elles sont représentés par une cuticule plus au moins imperméable à la surface des feuilles et des fruits et jouent un rôle protecteur. Elles constituent des réserves chez le plancton ou elles ont une importance alimentaire [50, 53].

IV.3.2.3. Stérides

Les stérides résultent de l'estérification d'acides gras par des stérols. Ces derniers dérivent du noyau stéroïde produit de la condensation de 4 cycles ayant une fonction alcool secondaire toujours au même endroit et le plus représentatif est le cholestérol (Figure 49) [50].

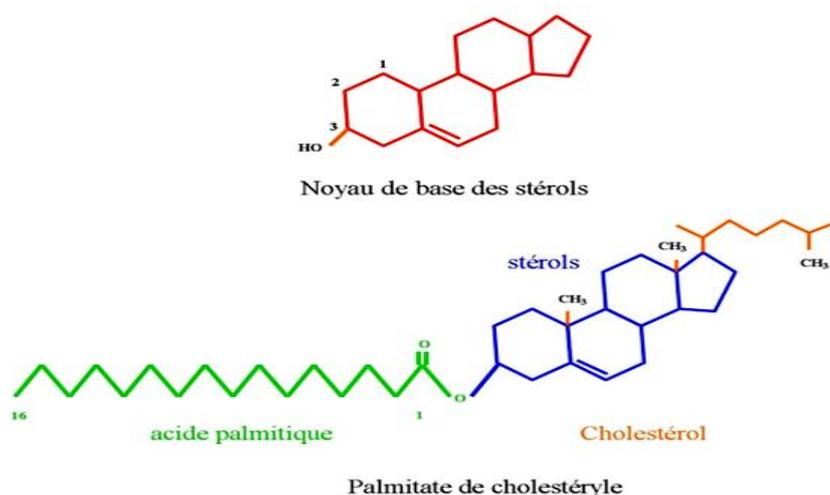


Figure 49: Structure du cholestérol [53].

Le cholestérol est très rare dans le règne végétal ou dans les bactéries hormis les mycoplasmes. Chez les animaux, on le trouve en tant que constituant membranaire et comme précurseur de molécules biologiques comme les acides biliaires, hormones stéroïdes (cortisol, testostérone...) et vitamine D₃. C'est un lipide amphiphile, un constituant structural essentiel des membranes et de la couche externe des lipoprotéines

plasmatiques. Sur ce modèle, des stérols variés, se distinguant par l'insaturation et la nature des substituants, sont répertoriés [54, 55]. Voici quelques exemples:

- **Ergostérol**: le plus insaturé que l'on trouve dans l'ergot de seigle (maladie due à un champignon ascomycète) dans des champignons et des levures.
- **Lanostérol et Agnostérol**: composants de la graisse de la laine de mouton.
- **Stigmastérol**: on le trouve dans les lipides de plantes supérieures.
- **Fucostérol**: synthétisé par les algues [55].

Le cholestérol est présent sous deux formes dans l'organisme: le *bon cholestérol* et le *mauvais cholestérol*. Le bon cholestérol (**HDL: High Density Lipoproteins**) est celui qui, uni aux acides gras essentiels des huiles vierges, est assimilable par l'organisme. Le mauvais cholestérol (**LDL: Low Density Lipoproteins**) est celui qui ne faisant qu'accompagner les graisses et se dépose n'importe où [50].

IV.3.3. Lipides complexes

Les lipides complexes sont des lipides qui contiennent en plus des constituants des lipides simples (C, O, H), des groupes phosphate, sulfate, ou glucidique. Suivant la nature de l'hétéroatome, on distingue: les lipides phosphorés, les lipides azotés et les lipides soufrés [50, 53, 61]. Ils sont classés également par rapport à la molécule qui fixe les acides gras soit:

- Le glycérol qui se distingue des acylglycérols par l'hétérogroupe et qui sont subdivisés en:
 - *Glycérophospholipides*
 - *Glycéroglycolipides*
- Une base sphingoïde (dialcool aminé) qui définit les *sphingolipides* (Figure 50) [55].

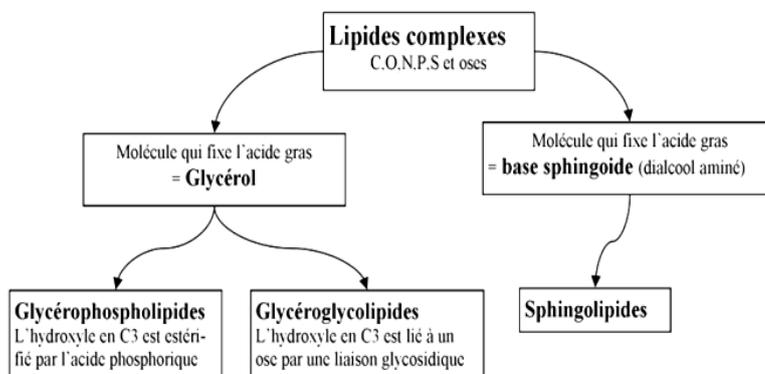


Figure 50: Classification des lipides complexes [53].

Les lipides complexes sont les constituants essentiels des membranes biologiques, par leur imperméabilité ils permettent de délimiter les différents compartiments des cellules [41].

IV.3.3.1. Glycérophospholipides (GPL)

Les glycérophospholipides, également appelés *phosphoglycérides* ou *phosphoacylglycérols*, sont les lipides les plus nombreux et les plus représentés [58]. Ils sont constitués d'une molécule de glycérol sur laquelle sont estérifiés deux acides gras. La troisième fonction alcool est estérifiée par une molécule d'acide phosphorique. Cet ensemble forme l'acide phosphatidique (= diacylglycérolphosphate) (Figure 51), molécule commune aux différents glycérophospholipides [41].

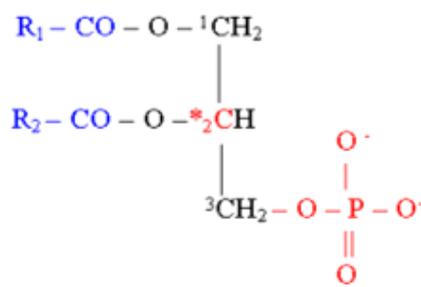


Figure 51: Acide phosphatidique (sn-glycérol 3 phosphate) [52].

Les acides phosphatidiques n'existent que très rarement à l'état naturel et leur estérification au niveau de son groupement phosphorique par un alcool donne naissance aux *glycérophospholipides* [41, 55]. Selon le type d'alcool (Figure 52), on distingue le *phosphatidylcholine* (alcool = choline), le *phosphatidyléthanolamine* (alcool = éthanolamine), le *phosphatidylsérine* (alcool = sérine) et le *phosphatidylinositol* (alcool = inositol) [50].

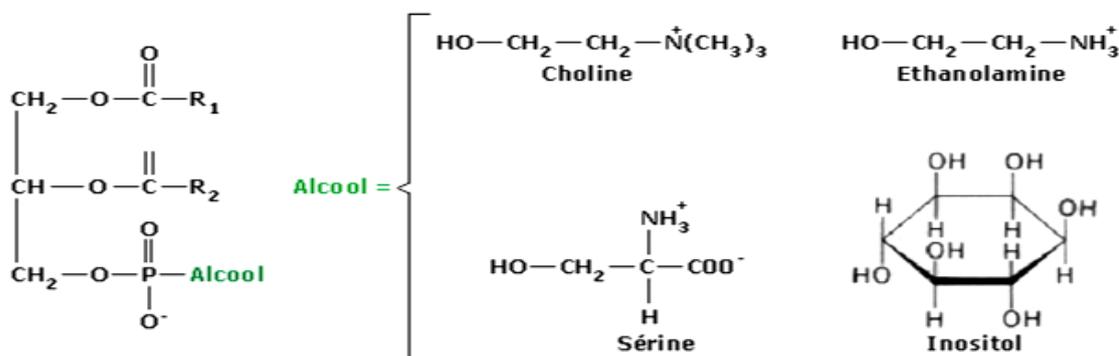


Figure 52: Structure des glycérophospholipides [50].

Les phosphatidylcholines sont connues sous le nom de "lécithines" (Figure 53). Ce composé est présent dans tous les tissus vivants, en particulier dans les tissus nerveux, le foie et les globules rouges du sang. Ils se trouvent également dans les végétaux et le jaune d'œuf. La lécithine est utilisée comme émulsifiant dans la margarine et dans d'autres préparations alimentaires et les lécithines commerciales sont produites principalement à partir de soja [50].

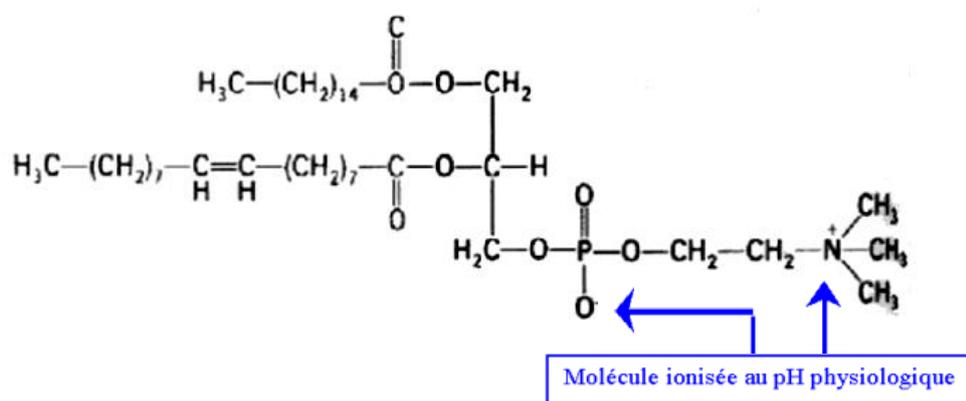


Figure 53: Phosphatidylecholine ou lécithine (1-palmitoyl-2-oléoyl-phosphatidylecholine) [50, 52].

a) Propriétés physiques

- **Solubilité:** les GLP sont solubles dans les solvants organiques sauf l'acétone, ce qui permet de les séparer des autres phospholipides.

- **Ionisation:** les GLP sont des corps ionisés à pH physiologique (pH du sang).

- **Propriétés amphiphiles:** les GLP sont des molécules amphiphiles car elles présentent 2 pôles: l'un hydrophobe dû aux acides gras; l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique. Un phosphoacylglycérol est habituellement représenté avec une boule (pour la tête polaire) et deux pattes (pour les deux queues hydrophobes).

- **Propriétés amphotères:** certains GLP sont amphotères car ils possèdent à la fois:
 - Une fonction acide apportée par le groupement phosphate (H_3PO_4);
 - Une fonction basique apportée par la sérine, l'éthanolamine ou par la choline.

- **Aspect:** purs, les GLP sont des solides blanc-jaune cireux qui s'oxydent en devenant brunâtre et se polymérisent à l'air [55, 58].

b) Propriétés chimiques

• **Hydrolyse enzymatique:** les phospholipases sont des enzymes hydrolysant les liaisons esters des phospholipides. Il existe quatre liaisons ester dans un phospholipide. On distingue donc plusieurs enzymes selon leur site d'action sur la molécule (Figure 54).

- **Phospholipase A1:** enlève l'acide gras lié à la fonction alcool primaire du glycérol.

- **Phospholipase A2:** enlève l'acide gras lié à la fonction alcool secondaire du glycérol, libérant l'acide gras estérifié sur le carbone β du glycérol et un monoacylglycérophospholipide, encore appelé lysolecithine (ou lysophosphoglycéride) en raison de son action hémolytique et cytolytiques (ils détruisent les hématies et les cellules par désorganisation des membranes en s'y incluant), ce qui en fait des composés toxiques à forte concentration. Cette phospholipase est présente dans le foie, le pancréas et dans les venins (serpents, abeilles...).

- **Phospholipase C:** intervient sur la fonction ester liant le glycérol et le phosphate, libérant un diglycéride et un phosphoalcool.

- **Phospholipase D:** hydrolyse la fonction ester entre la fonction acide du phosphate et l'alcool, libérant un phosphatidate et un alcool [41, 55, 58].

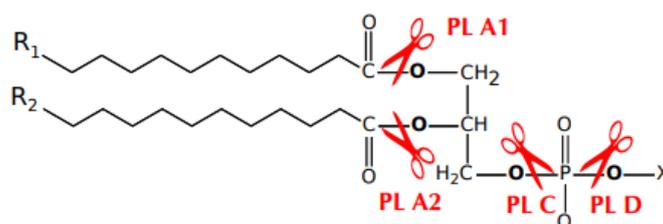


Figure 54: Action des différents groupes de phosphatases sur les phospholipides [58].

IV.3.3.2. Glycéroglycolipides (GGL)

Les alcools des carbones C1 et C2 du glycérol sont estérifiés par des AG. L'alcool du carbone C3 à la différence des acylglycérols n'est pas estérifié mais lié à un ose par une liaison osidique. Ces lipides sont très rares dans le monde animal mais constituent par contre la moitié des lipides des thylacoïdes des chloroplastes de végétaux verts: ce sont les 1, 2- diacyl-3-galactosyl-sn-glycérol (Figure 55). Ils sont également présent chez certaines bactéries [53, 58].

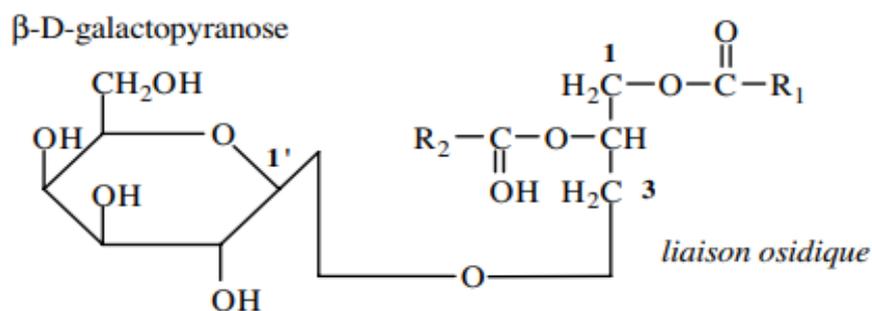


Figure 55: Glycéroglycolipide (1, 2-diacyl-[β-D-galactosyl-1'-3]-sn-glycérol) [55].

IV.3.3.3. Sphingolipides

Les sphingophospholipides sont des lipides membranaires ne contenant pas de glycérol. Dans ce groupe, le glycérol est remplacé par la *sphingosine*, aminodiol à 18 atomes de carbone possédant une double liaison; l'AG est uni à la sphingosine par une liaison amide et non par une liaison ester (Figure 56). Les sphingolipides sont particulièrement abondants dans le tissu nerveux, certains d'entre eux s'accumulant au cours de diverses maladies [41, 50].

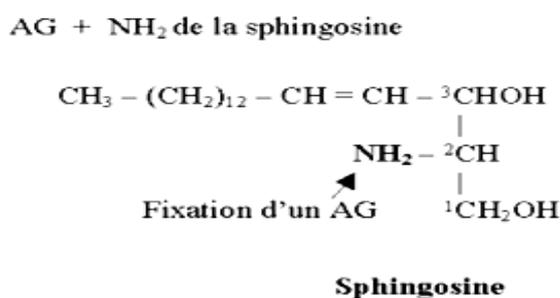


Figure 56: Structure de Sphingosine [52].

a) Céréamides ou Acylsphingosine

Les céramides sont dérivées des sphingosines par fixation (acylation) d'un acide gras sur le groupe amine (Figure 57). Les acides gras entrant dans la composition des ces molécules sont à nombre pair de carbones (16 à 24 C), saturés ou monoinsaturés et souvent α-hydroxylés (OH en C2) [55].

Les céramides ont d'abord été isolés du cerveau, d'où leur nom, et l'on a cru un moment, que ces substances lui étaient spécifiques, mais plus tard, ces composés ont été trouvés dans d'autres organes [58].

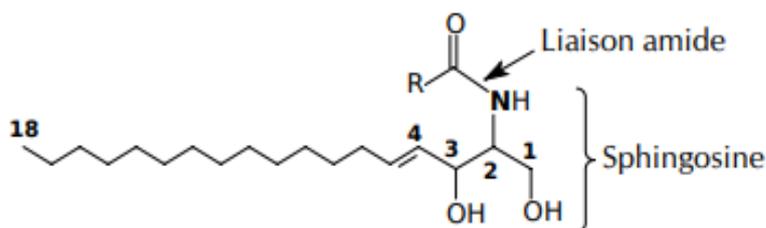


Figure 57: Structure des céramides [58].

R- : Groupement acyl d'un acide gras.

b) Les sphingomyélines

Les sphingomyélines sont des sphingolipides contenant du phosphate. Elles doivent leur nom à leur première mise en évidence dans la gaine des axones myélinisée. Dans ce groupe, l'alcool primaire de la sphingosine est estérifié par la partie phosphate de la phosphocholine et l'AG qui s'attache à la sphingosine est généralement l'acide lignocérique saturé à 24 carbones (Figure 58). En dehors de leur participation aux structures membranaires, on a trouvé que certaines sphingomyélines avaient un rôle dans la transduction (transmission d'un signal extracellulaire en messager intracellulaire) [55, 58].

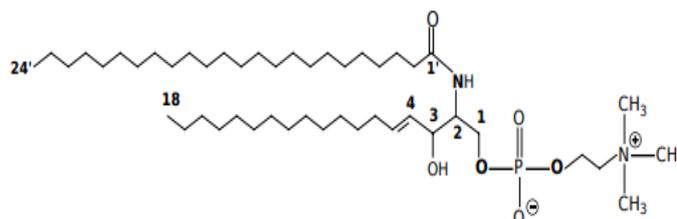


Figure 58: Structure des sphingomyélines [58].

c) Cérébroside

Les cérébrosides sont des glycosphingolipides. Ils sont dépourvus de phosphate et sont constitués d'une céramide liée par une liaison osidique à un ose (Figure 59). Ces oses peuvent être le galactose (galactosylcéramide), le glucose (glucosylcéramide) ou le lactose (lactosylcéramide). Il existe des cérébrosides dans les lipides du cerveau mais on en trouve également dans la plupart des cellules [58].

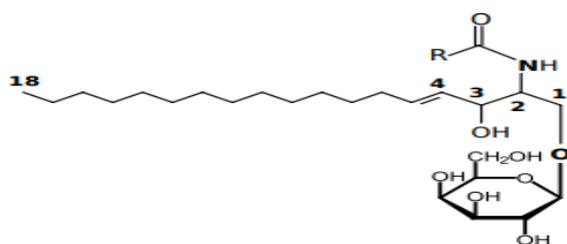


Figure 59: Structure des cérébrosides [58].

d) Ganglioside

Les gangliosides sont des glycolipides acides beaucoup plus complexes que les cérebrosides. Dérivant des céramides, ils contiennent la sphingosine, un groupement acyl dérivé d'un acide gras (souvent en C 24) et une chaîne glucidique attachée sur l'alcool primaire, formée de galactose, de glucose et d'acide sialique (en abrégé NANA : N-Acetyl-Neuraminic Acid). Leur nom est dû au fait qu'ils furent identifiés dans les membranes des cellules ganglionnaires du système nerveux. Ces gangliosides sont répandus dans le tissu nerveux. Ils se trouvent aussi à la surface externe de la membrane plasmique de nombreux types cellulaires où ils peuvent jouer le rôle de récepteurs [58, 62].

La nomenclature des gangliosides est représentée par deux lettres et un chiffre: exemple GM1.

- Le **G** = ganglioside.
- La deuxième lettre est **M, D, T** ou **Q** selon qu'il existe **1, 2, 3** ou **4** résidus d'acide sialique dans l'oligosaccharide.
- Le chiffre enfin est **3, 2** ou **1** selon qu'il y a **2, 3** ou **4** résidus d'oses dans la chaîne.

Donc un ganglioside **GM1** contient un chaînon oligosaccharidique de 4 sucres plus un acide sialique (Figure 60) [62].

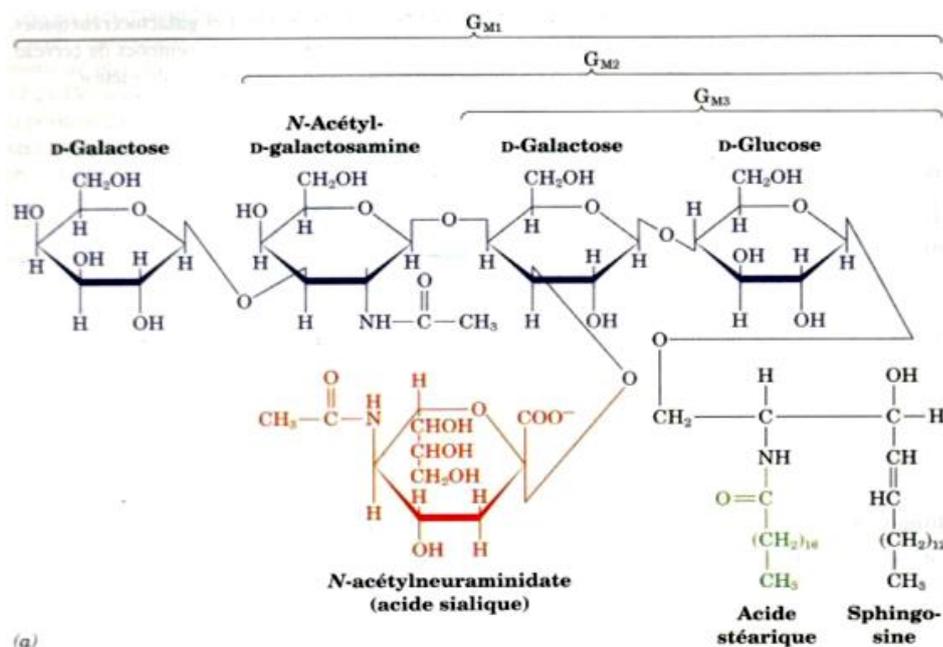
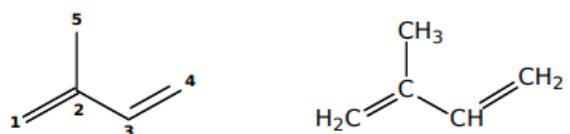


Figure 60: Structure d'un ganglioside [62].

IV.4. Lipides à base d'isoprène (lipides insaponifiables)

Les lipides polyisopréniques sont des lipides à base d'*isoprène* qui jouent un rôle biologique fondamental (hormones et vitamines). Ces lipides sont aussi appelés *lipides insaponifiables*, par opposition aux lipides étudiés précédemment qui sont dits saponifiables, en raison de la présence d'acides gras [50].

• **Isoprène:** c'est le précurseur commun de ces lipides. Il s'agit d'un hydrocarbure en C₅, son nom chimique est le 2-méthyl buta-1,3-diène (Figure 61).



Représentation simplifiée

Figure 61: Structure chimique de l'isoprène [58].

Les lipides polyisopréniques sont divisés en quatre catégories: *les terpénoïdes*, *les caroténoïdes* (Carotènes (*pigment rouge-orangé*), xanthophylles (*pigment jaune*) et vitamine A), *les quinones à chaîne isoprénique* (vitamine E, vitamine K, ubiquinones et plastoquinones) et *les stéroïdes* regroupent les stérols, les acides biliaires, les hormones stéroïdes (prégnane, androstane et oestrane) et la vitamine D dont ces trois derniers sont des dérivés des stérols (Figure 62) [50].

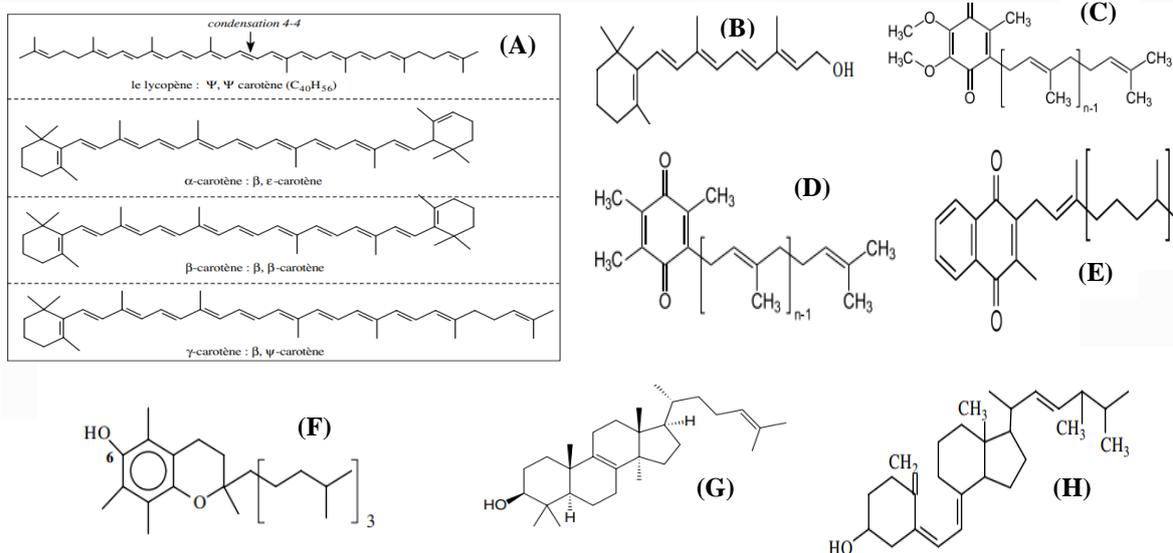


Figure 62: Structure de quelques lipides polyisopréniques [55, 58].

(A): Caroténoïdes; (B): Vitamine A; (C): Ubiquinones; (D): Plastoquinones; (E): Vitamine E; (F): Vitamine K; (G): Lantostérol et (H): Vitamine D.

IV.5. Propriétés fonctionnelles de certains corps gras

En plus de leurs rôles métaboliques, les lipides sont modifiés ou préparés, en vue de l'obtention de propriétés particulières:

1. Huiles à fritures (Cuisson jusqu'à 200°C) doivent être préparé de façon à résister à l'oxydation et à la polymérisation. Elles présentent les caractéristiques suivantes:

- Huile raffinée;
- Très pauvre en acide linoléique;
- Ne contenant ni acide gras libres, ni mono- ou diglycérides.

Une huile correctement raffinée a un point de fumé >200°C.

2. Autres préparations

- Les huiles végétales hydrogénées sont utilisées comme matière première pour la fabrication de la margarine et de "*Shortening*" lui conférant une consistance appropriée. La consistance dépend de:

- La taille, du nombre et de la forme des particules solides;
- La viscosité de la phase liquide et la taille;
- Nombre des gouttelettes d'eau ou des bulles d'air.

Tout ces paramètres affectant la consistance dépendent de: la vitesse de cristallisation de la margarine, de l'agitation pendant ou après le refroidissement ainsi que la température et de la durée d'entreposage. En outre, les huiles végétales hydrogénées sont également utilisées comme ingrédients dans d'autres préparations comme les biscuits.

- Certains lipides comme la lécithine sont utilisés comme émulsifiants dans, les margarines les mayonnaises et autres préparations.

- Les lipides sont également utilisés pour la fabrication des savons. Dans les huileries, le savon est un sous produit qui provient de la neutralisation des huiles alimentaires brutes [12, 50].

IV.6. Conservation et altération

IV.6.1. Altérations des lipides

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

IV.6.1.1. Altérations biologiques

Les huiles végétales sont peu altérées par les micro-organismes, dans la mesure où leur activité d'eau est pratiquement nulle. Des micro-organismes sont généralement introduits par l'atmosphère ambiante, par l'appareillage de traitement non stérilisé, par les emballages, par le contact humain et par les insectes. L'action de ces micro-organismes a pratiquement pour résultat la formation d'enzymes génératrices d'acides gras, de produits d'oxydation, d'aldéhydes et de cétones; ce qui se traduit par des modifications d'apparence, de texture, de saveur et aussi par l'apparition de produits toxiques. Le cas le plus généralement étudié est celui d'une altération par *Aspergillus flavus* [63].

IV.6.1.2. Altérations chimiques

IV.6.1.2.1. Hydrolyse (acidification)

Les lipides sont susceptibles de s'hydrolyser en glycérols et en acides gras libres en présence de lipases (soit endogènes ou exogènes). Cette hydrolyse entraîne une diminution du pH du corps gras induisant ainsi une acidification et le rancissement. Donc, l'hydrolyse s'accompagne généralement d'une oxydation car les acides gras s'oxydent facilement lorsqu'ils sont à l'état libre[64].

Il existe deux types d'hydrolyse:

- **Hydrolyse enzymatique:** cette réaction se déroule seulement dans les huiles brutes; au cours du stockage et du transport de la matière première. Les enzymes responsables de cette hydrolyse sont les lipases [65].

- **Hydrolyse spontanée:** elle a lieu au cours du stockage et du traitement thermique des huiles, elle est favorisée par la présence des acides gras libres et le taux d'humidité. Cette hydrolyse s'accompagne par une oxydation, car les acides gras libres s'oxydent 10 fois plus vite que les triglycérides [65].

IV.6.1.2.2. Isomérisation

Des produits de dégradation peuvent apparaître lorsque le corps gras est soumis à des conditions extrêmes, en particulier des températures élevées. Au-dessus de 200°C, les doubles liaisons des AGPI peuvent s'isomériser en formant le plus souvent des systèmes

conjugués. Les doubles liaisons qui ont migré prennent alors la configuration géométrique « *Trans* » (plus stable que la forme « *Cis* »). De telles réactions sont très communes lors des étapes de désodorisation des huiles au cours du raffinage. Les AGMI sont relativement stables, en revanche les systèmes diéniques (C18:2) et triéniques (C18:3) le sont moins [66].

IV.6.1.2.3. Polymérisation et cyclisation

Les acides gras à plusieurs doubles liaisons portés à température élevée, supérieure à 200°C-250°C, peuvent se cycliser et se polymériser. Des dimères ou même des oligomères peuvent apparaître à de plus faibles températures durant le processus d'oxydation. La toxicité des dimères cycliques a été démontrée chez les rats, donc ils sont dangereux pour la santé humaine. C'est une raison pour prendre certaines précautions lors de l'emploi en friture d'huiles riches en acides gras insaturés. La polymérisation est un critère pertinent pour suivre la détérioration des huiles de friture; elle peut être inhibée par les antioxydants, notamment les tocophérols (vitamine E) qui sont des antioxydants naturels [66, 67].

IV.6.1.3. Oxydation

IV.6.1.3.1. Mécanisme de l'oxydation des lipides

D'après Eymard [68], l'oxydation des lipides peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs:

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

1) Auto-oxydation

L'oxydation des lipides est une réaction auto-catalytique. Il s'agit d'un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant en trois étapes (Figure 63). Une première réaction produit un radical libre par élimination d'un hydrogène de l'acide gras (*initiation*). Puis les réactions s'enchaînent pour produire plusieurs radicaux libres (*propagation*) qui se combinent pour former des composés non radicalaires (*termination*) [68].

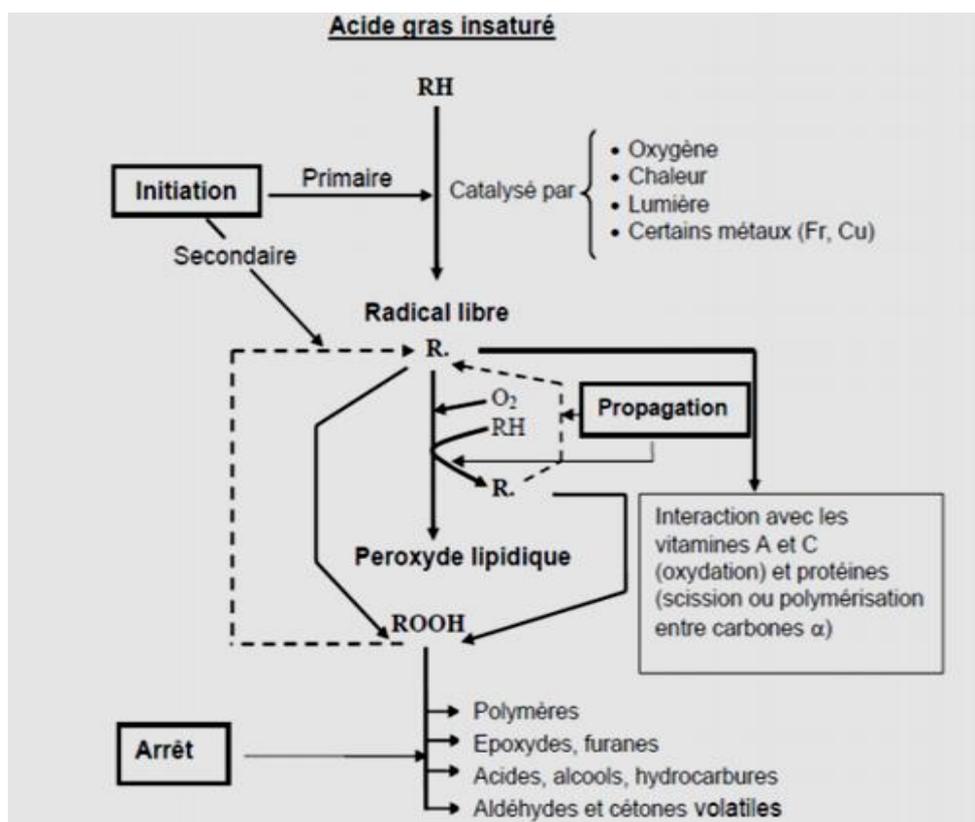
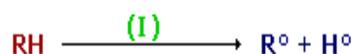
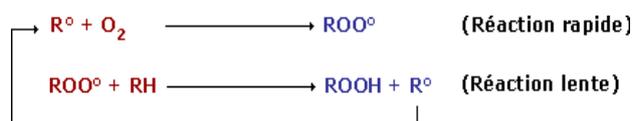


Figure 63: Schéma général des réactions d'oxydation des lipides [69].

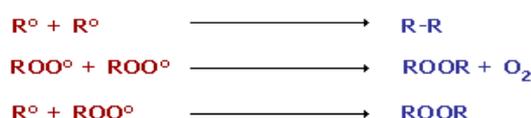
a) **Initiation:** en présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un proton (H°) pour former un radical libre de lipide (R°). L'arrachement du proton est facilité tant par la chaleur (agitation moléculaire) que par les rayonnements ou les catalyseurs (métaux tels que Cu, Fe, Co, Mn, Ni...) selon la réaction suivante:



b) **Propagation:** les radicaux libres formés (R°) fixent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux libres peroxydes instables (ROO°) qui peuvent réagir avec une nouvelle molécule d'acide gras (RH) pour former des hydroperoxydes (ROOH) selon les réactions suivantes:



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

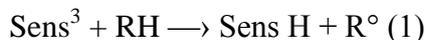


Les hydroperoxydes, les premiers produits de l'oxydation des lipides sont instables. Ils vont donc rentrer dans une série de réactions complexes qui vont aboutir à la formation de plusieurs composés tels que les aldéhydes et les hydrocarbures ayant des poids moléculaires variables. A ce stade, le goût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

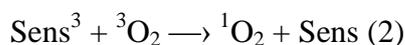
2) Photo-oxydation

La photo-oxydation est une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine [71]. Les photosensibilisateurs (Sens) absorbent l'énergie lumineuse et passent à l'état triplet excité (Sens³) [72]. Les photosensibilisateurs interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes:

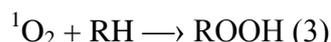
Les photosensibilisateurs de type I, telle que la riboflavine, agissent comme les radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, elles arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène (1).



Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité (Sens³) avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet (¹O₂).



L'oxygène singulet ainsi formé est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) formant ainsi un hydroperoxyde ROOH (3).



Par la suite interviennent les réactions radicalaires en chaîne de l'auto-oxydation. Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par auto-oxydation [70, 73].

3) Oxydation enzymatique

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés peut être d'origine enzymatique. Les deux enzymes principalement impliquées sont *la lipoxygénase* et *la cyclooxygénase* [72].

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

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

L'oxydation enzymatique se produit même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé, l'activité enzymatique est très faible. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, il semblerait que cette activité reprenne et s'accroisse [70, 73].

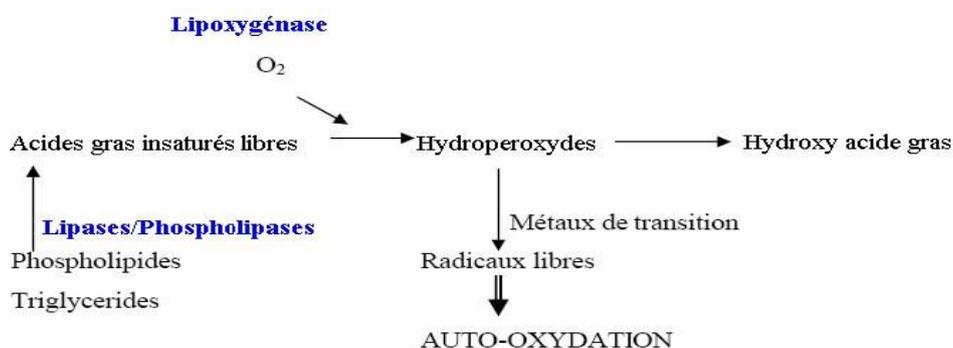


Figure 64: Mécanisme d'initiation de la peroxydation des lipides par l'activité lipoxygénasique [68].

IV.6.1.3.2. Facteurs influençant la détérioration oxydative

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

• **Teneur en oxygène:** la teneur en oxygène est le facteur prépondérant car la molécule initie les réactions d'oxydations. Pour assurer une bonne conservation des aliments riches en lipides, il faut les placer sous emballage non poreux ou en atmosphère pauvre en oxygène. En outre, la prévention de la pénétration de l'oxygène est très importante dans les produits extrudés où les lipides peuvent être protégés par encapsulation dans une « cage » de polysaccharides ou de protéines. L'amidon peut aussi protéger les lipides polyinsaturés et les caroténoïdes en rendant difficile la pénétration de l'oxygène. L'acide linoléique a été stabilisé par encapsulation dans des cyclodextrines [66].

• **Température:** une élévation de la température favorise l'oxydation des lipides. Cette dernière est d'autant plus rapide que la température est importante: l'abstraction des hydrogènes allyliques et la décomposition des hydroperoxydes en produits secondaires sont favorisés. L'effet de la température sur l'oxydation des lipides est complexe et dépend toutefois de la concentration en oxygène dans le milieu [1, 70].

• **Lumière (les ultraviolets):** joue le rôle d'accélérateur des cinétiques des réactions d'oxydation, les mécanismes chimiques restent les mêmes. Elle intervient dans la photo-oxxydation qui constitue une voie importante de production d'hydroperoxydes en présence d'oxygène, d'énergie lumineuse et de photosensibilisateurs tels que les hémoprotéines ou la riboflavine l'utilisation des emballages opaques aux UV constituent un moyen de lutte efficace [68].

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

• **Présence d'agent pro-oxxydant:** la présence des métaux activateurs des oxydations tels que le fer, cuivre et manganèse, peut accélérer la décomposition des lipides [74].

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

• **Activité de l'eau:** l'eau influence l'activité des antioxydants du fait que les antioxydants polaires très actifs dans les huiles seules sont extraits par la phase aqueuse ou concentrés aux interfaces dans le cas des moins polaires, alors que les antioxydants non polaires restent dans la phase grasse. Ces derniers gardent ainsi leur activité dans le produit final contenant de l'eau [66].

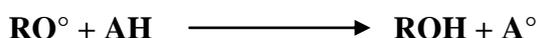
IV.6.1.3.3. Contrôle ou inhibition de l'oxydation des lipides

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

1- La maîtrise de ces paramètres: température, pH, activité de l'eau (A_w), concentration en oxygène. L'action sur plusieurs paramètres en même temps permet d'augmenter ou de réduire davantage la vitesse de l'oxydation [1].

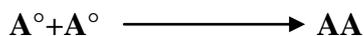
2- L'utilisation des antioxydants (tocophérols, polyphénols, flavonoïdes, vitamine E, vitamine C... etc) est souvent la méthode la plus courante en industries agroalimentaires pour inhiber l'oxydation des lipides. Les antioxydants sont des substances présentes à faibles concentrations par comparaison au substrat oxydable, sont capables de supprimer, retarder ou empêcher les processus d'oxydation et ses conséquences [1]. Les antioxydants sont classés en fonction de leurs mécanismes d'action:

a) Antioxydants de type I (antioxydants primaires ou antiradicalaires): sont des *agents de terminaison* qui bloquent la poursuite de la *phase de propagation* en réagissant avec les *radicaux libres* et les transformant en composés stables. Leur mécanisme consiste à interrompre la chaîne radicalaire en cédant un radical hydrogène à un radical libre lipidique [68]:



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

Les radicaux A° vont subir des réactions d'arrêt et donner des composés non radicalaires selon la réaction suivante [66]:



Les antioxydants primaires sont ceux qui sont le plus souvent retrouvés dans le domaine alimentaire. Bien souvent, il s'agit d'antioxydants synthétiques, tels que le BHT et BHA et l' α -tocophérol [60]. Donc cette catégorie d'antioxydants diminue le nombre de radicaux libres mais ils sont faiblement efficaces lorsque l'aliment contient des catalyseurs métalliques en quantité notable [5].

b) Antioxydants de type II (antioxydants secondaires ou préventifs): sont des *agents de prévention* qui bloquent la *phase d'initiation* en réagissant avec les *initiateurs* de la réaction (O_2 , lumière, métaux, ...) [60]. La classification de ces antioxydants se présente comme suit:

- **Les antioxydants secondaires synergistes:** sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants ce qui se traduit souvent par un accroissement de la période de protection. Parmi eux se trouvent: les acides lactiques, tartriques et orthophosphoriques et leurs sels de sodium, potassium ou calcium. L'efficacité des antioxydants peut être augmentée par l'utilisation d'un mélange d'antioxydant de type I et II. L'association de ces deux types d'antioxydants permet d'inhiber les phases d'initiation et de propagation de l'oxydation des lipides [73].

- **Les antioxydants secondaires chélateurs de métaux:** ils piègent les métaux pro-oxydants (fer et cuivre); c'est le cas de l'acide citrique et des lécithines qui présentent une efficacité pour des doses d'incorporation faibles, à partir de 50 ppm [60, 75].

- **Les antioxydants secondaires ayant un rôle spécifique et agissant sur l'oxygène:** le carotène est capable de piéger l'oxygène sous sa forme singulet et peut donc intervenir dans le cas d'une oxydation photo-sensibilisée [60, 75].

IV.6.1.3.4. Impact de l'oxydation des lipides

- **Impact nutritionnel et organoleptique:** dégradation des acides gras insaturés, changement de flaveur due au développement du goût de rance et changement de couleur [5, 64].

- **Impact sanitaire:** les composés secondaires d'oxydation montrent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas de l'acroléine et du malondialdéhyde qui semblent être cancérigènes), ou encore des effets cancérigènes, mutagènes et athérogènes (cas des monomères cycliques et oxystérols) [1, 64].

- **Impact économique:** perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit [1, 64].

IV.7. Besoins nutritionnels et sources d'apport des lipides

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

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

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

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

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

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

✓ **Les oméga 6** se trouvent dans les huiles de bourrage et d'onagre, dans la spiruline ou dans l'huile de cassis [76].

Conclusion

La biochimie renvoie à l'étude de la structure et de la composition de la matière vivante ainsi qu'à celle des réactions chimiques qui ont lieu dans l'organisme des êtres vivants. Elle trouve des applications dans différents domaines. En médecine, elle permet d'éclairer les causes des maladies et de proposer par conséquent des traitements innovants. Dans le secteur de l'agronomie, c'est grâce à la biochimie qu'on est capable d'optimiser le rendement des cultures ou de développer des engrais ciblés. Du côté de la diététique, la biochimie apporte une meilleure compréhension des effets des carences alimentaires; elle aide également à concevoir des régimes alimentaires plus sains.

L'objectif de ce cours de biochimie alimentaire est l'étude des quelques macromolécules alimentaires: eau, polysaccharides, protéines et lipides; de définir clairement les structures, les caractéristiques et les propriétés fonctionnelles de ces macromolécules intéressant notre discipline; de permettre ainsi aux étudiants de comprendre comment ces molécules biochimiques et leurs interactions fabriquent des structures (anabolisme) et initient les processus biologiques (métabolisme) observés au cœur des cellules et d'apprécier les progrès alimentaires et technologiques.

Les macromolécules sont des composants élémentaires contenus dans les aliments, ou issus de la nature ambiante. Ils sont utilisés par l'organisme pour assurer l'entretien, le fonctionnement métabolique et physiologique d'un individu, notamment de son développement et de sa croissance. L'homme est extraordinairement complexe, doté d'un métabolisme très élaboré, aux multiples transformations chimiques qui font appel à ces macromolécules de structures. Optimiser le métabolisme, et donc être en bonne santé, relève d'un équilibre soigneux et plus particulièrement alimentaire. De ce fait, les apports alimentaires sont les garants de la production d'énergie pour le bien être du consommateur. Les progrès récents sont focalisés dans le domaine de l'utilisation, de la modification chimique, physique ou enzymatique des propriétés fonctionnelles et nutritionnelles de ces macromolécules.

Pour terminer, il faut souligner que l'intention première de ce document est de donner une vue globale sur les propriétés fonctionnelles et nutritionnelles des macromolécules alimentaires. Le contenu de ce cours est assez peu académique et ne prétend pas de traiter toute la biochimie alimentaire. Il est présenté de manière à répondre au mieux possible aux questions pratiques ou théoriques qui se posent dans le domaine des disciplines de biochimie et de technologie alimentaires. Enfin, ce document constituera, sans doute, un support assez valorisant et profitable pour ceux qui auront à l'utiliser.

Alimentation et santé Nous vivons de plus en plus longtemps: c'est un constat que nul ne songerait à mettre en doute. Mais vit-on mieux pour autant? Pas toujours... Toutes sortes de petits « maux » (fatigue, irritabilité, troubles du transit intestinal, infections chroniques, etc.) viennent gâcher notre quotidien. Sans parler des véritables maladies, comme le cancer ou les maladies cardiovasculaires, qui jettent une ombre sinistre sur notre existence et celle de nos proches. La médecine, heureusement, enregistre jour après jour de nouveaux progrès, parfois spectaculaires. Mais la médecine ne peut pas tout. Et l'idéal reste, quand même, de ne pas tomber malade! C'est là que la nutrition intervient. En effet, une saine alimentation, adaptée à nos besoins, est le moyen le plus puissant dont nous disposions pour nous garantir une bonne santé.

(Les bienfaits du régime crétois par André Burckel)

*Références
bibliographiques*

- [1] Frénot, M. & Vierling, E. Biochimie des aliments: diététique du sujet bien portant. (2002). Ed. Doin (2^{ème} édition). p 304.
- [2] Les composants des denrées: Eau. www.epsic.ch/branches/chimie/denrees/21eau.pdf.
- [3] Jeantet, R. Science des aliments: biochimie, microbiologie, procédés, produits. (2006). Ed. Tec & Doc, Lavoisier, Paris. p 760.
- [4] Elhakmaoui, A. Chapitre I: L'eau dans les aliments. <https://www.yumpu.com/fr/document/view/16776812/chapitre-i/3>.
- [5] Alais, C., Linden, G. & Miclo, L. Biochimie alimentaire. (2004). Ed. Dunod (5^{ème} édition). p 264.
- [6] Nafti, Y. Biochimie alimentaire. (2011). Ed. Biohay. p 93.
- [7] Amrouche, A. Génie alimentaire: Activité de l'eau. (2015). <https://genie-alimentaire.com/spip.php?article17>.
- [8] Mostefaoui, L., Contribution à la description et à la compréhension de la solvatisation des biomolécules. (2011). *Thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen*.
- [9] Shelke, N. B., James, R., Laurencin, C. T., & Kumbar, S. G. Polysaccharide biomaterials for drug delivery and regenerative engineering. (2014). *Polymers for Advanced Technologies*, **25** (5): 448-460.
- [10] Laurienzo, P. Marine polysaccharides in pharmaceutical applications: an overview. (2010). *Marine drugs*, **8** (9): 2435-2465.
- [11] Moussard, C. Biochimie structurale et métabolique. (2006). Ed. De Boeck Université, Bruxelles, Belgique. p 356.
- [12] Chp 5-3: Structure des osides. http://biotech.spip.ac-rouen.fr /IMG/ pdf/ structure_osides.pdf.
- [13] Berrada, S. Les glucides: structure, propriétés et applications technologiques. (2009). http://disciplines.ac-montpellier.fr/lp-sbssa/sites/lp-sbssa/files/fichiers/les_enseignements/les_sciences_a/glucides_sbssa_1477-2.pdf.
- [14] Horton, H. R., Laurence A. M., Raymond, S. O., Rawn, J. D., & Scrimgeour, K. G. Principes de biochimie. (1994). Ed. De Boeck Wesmael, Bruxelles. p 720.
- [15] Sahore, A. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et des amidons d'igname (*Dioscorea*). (2011). Ed. Publibook. p 154.
- [16] Bouquelet, S. Les polysaccharides alimentaires. (2016). https://biochim-agro.univ-lille.fr/polysaccharides/co/Contenu_1_d.html.

- [17] Feillet, P. Le grain de blé: composition et utilisation. (2000). Ed. INRA, *Quae* (1^{ère} édition). p 312.
- [18] Boudreau, A. & Ménard, G. Le blé: éléments fondamentaux et transformation. (1992). Ed. Presses Université Laval. p 439.
- [19] Brett, C. T. Cellulose microfibrils in plants: biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall. (2000). *International Review of Cytology*, **199**: 161-199.
- [20] Quentin, F., Gallet, P. F., Guilloton, M. & Quintard, B. Biochimie en 84 fiches. (2015). Ed. Dunod (2^{ème} édition).
- [21] Doblin, M. S., Kurek, I., Jacob-Wilk, D. & Delmer, D. P. Cellulose biosynthesis in plants: from genes to rosettes. (2002). *Plant and cell physiology*, **43** (12): 1407-1420.
- [22] Aubre, E. Mécanismes de gélification des pectines. Centre de développement Alimentaire Baupre, Caretain. <https://doczz.fr/doc/163114/m%C3%A9canismes-de-g%C3%A9lification-des-pectines>.
- [23] Vincken, J. P., Schols, H. A., Oomen, R. J., McCann, M. C., Ulvskov, P., Voragen, A. G., & Visser, R. G. If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture. (2003). *Plant physiology*, **132** (4): 1781-1789.
- [24] May, C. D. Industrial pectins: sources, production and applications. (1990). *Carbohydrate polymers*, **12** (1): 79-99.
- [25] Béatrice, D. R. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. (2009). Ed. Tec & Doc, Lavoisier, Paris (4^{ème} édition). p 736.
- [26] Ronsin, C. L'histoire de la biologie moléculaire: pionniers & héros. (2005). Ed. De Boeck. p 106.
- [27] Branden, C. Introduction à la structure des protéines. (1996). Ed. De Boeck. p 320.
- [28] Les protéines. <https://docplayer.fr/amp/6014489-Classification-a-les-acides-amines-a-chaine-aliphatique-glycine-alanine-valine-leucine-isoleucine.html>.
- [29] Bourbonnais, G. Les molécules de la vie: les protéines. https://babel.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/proteines_1.html.
- [30] Berrada, S. Biochimie appliquée dans les filières SBSSA: Les protéines: Structure, propriétés et applications technologiques. (2009). <http://biotec.ac-dijon.fr/IMG/pdf/Proteines.pdf>. p 13.

- [31] Daroui-Mokaddem, H. Les protéines. http://univ.ency-education.com/uploads/1/3/1/0/13102001/bioch23_03-proteines.pdf. p 21.
- [32] Cours Protides 8: La structure primaire des protéines. <https://www.Coursdebio.fr/biochimie-structurale/partie-bs1-les-protides/prot8-structure-primaire-des-prot%C3%A9ines/>.
- [33] Les protéine: structures et propriétés. <http://fdanieau.free.fr/cours/bts/A1/biochimie/chapitre4/Proteines.pdf>.
- [34] Valentini, F. L'indispensable en biochimie. (2005). Ed. Bréal. p 112.
- [35] Weinman, S. & Méhul, P. Toute la Biochimie. (2013). Ed. Dunod. p 464.
- [36] Les Globules Rouges (Les Hématies ou les érythrocytes) et Leur Corollaire Tissulaire. (2017). <https://www.youtube.com/watch?v=2nhMklyCkds>
- [37] Audigié, C. & Zonszain, F. Biochimie structurale. (1991). Ed. Doin. p 264.
- [38] Robert, D. & Vian, B. Éléments de biologie cellulaire. (2013). Ed. Doin. p 446
- [39] Biochimie structurale: Les protides. <https://www.coursdebio.fr/biochimie-structurale/partie-bs1-les-protides/prot12-propri%C3%A9t%C3%A9s-desprot%C3%A9ines/>.
- [40] Fergani, I. Propriétés physico-chimiques des protéines. (2017). http://univ.ency-education.com/uploads/1/3/1/0/13102001/bioch1an_poly_proprietes_proteines2017/fergani.pdf. p 8.
- [41] Djarmouni, M. Cours de biochimie structurale. (2017). https://fsnv.univsetif.dz/telecharger/EDT2017/Biochimie_structurale.pdf.
- [42] Protéines: Techniques d'extractions et de caractérisations d'une protéine. <http://fdanieau.free.fr/cours/bts/A1/biochimie/chapitre4/ProteineTechniques.pdf>.
- [43] Gillet, S. Chapitre 4: La chromatographie et l'électrophorèse. (2008). <http://perso.latribu.com/shagar/steve/pdf/ch42BBM.pdf>.
- [44] Meharzy, M. *Electrophorèse*. <https://cours-examens.org/images/An-2018/Etudes-superieures/Veto/Physiologie/Constantine/4-electrophorese.pdf>.
- [45] Cheftel, J. & Lorient, D. Les propriétés fonctionnelles des protéines laitières et leur amélioration. In "Le lait". (1982). p 435-483.
- [46] Bouquelet, S. Protéines alimentaires. (2016). https://biochim-agro.univ-lille.fr/proteines/co/000_Proteines_web.html.
- [47] Louisot, P. Les protéines: Caractéristiques des différentes sources de protéines alimentaires. (1997). <https://alimentation-sante.org/wp-content/uploads/2011/07/dossier-scient-9bis.pdf>. p 91.

- [48] Linden, G. & Lorient, D. Biochimie agro-industrielle. (1994). *Ed. Masson*. p 367.
- [49] Thapon, J. & Bourgeois, C. L'oeuf et les ovoproducts. (1994). *Ed. Tec et Doc, Lavoisier Paris*. p 334.
- [50] El Atyqy, M. Lipides: Acides gras, lipides simples et complexes. (2018). <http://www.scientecal.com/cours/lipides-acides-gras-lipides-simples-et-complexes>.
- [51] Fanny, D. Les lipides. (2019). http://fdanieau.free.fr/cours/_bts/A1/biochimie/chapitre6/LesLipides.pdf.
- [52] Toutitou, Y. Biochimie: structure des glucides et lipides. (2005). <http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/SGLbioch/SGLbioch.pdf>. p 48.
- [53] Cours de biochimie: Les lipides. (2016-2017). https://ousmaal.puzl.com/files/1613847/download/les_lipides.pdf. p 26
- [54] Benchikh, N. Biochimie structurale: Les lipides. (2014-2015). <http://univ.ency-education.com/uploads/1/3/1/0/13102001/biochimie27-lipides.pdf>. p 53.
- [55] Biochimie structurale: Les lipides. <https://www.phpage.fr/bioenergies/doc/hvc-lipides.pdf>. p 37.
- [56] Weinman, S. & Méhul, P. Toute la biochimie. (2004). *Ed. Dunod*. p 452.
- [57] Beaumont, S. Biochimie UE1-PACES: Manuel, cours + QCM corrigés. (2015). *Ed. Ediscience. (4^{ème} édition)*.
- [58] Benchoucha, R. Biochimie. (2011). <https://eddirasa.com/wp-content/uploads/univ/medecine-dentaire/medecine-biochimie-1an.pdf>. p 107.
- [59] Zennouhi, A. Biochimie structurale: Lipides. (2013-2014). <https://f2school.com/wp-content/uploads/2019/12/Lipides-Cours-03.pdf>. p 10.
- [60] Bouquelet, S. La matière grasse alimentaire. (2016). <https://biochim-agro.univ-lille.fr/lipides/co/lipides.html>.
- [61] Borel, J. P., Maquart, F. X., Le Peuch, C., Randoux, A., Gillery, P., Bellon, G. & Monboisse, J. C. Biochimie dynamique. (1997). *Ed. De Boeck & Larcier s. a., Brussels, Belgium*. p 942
- [62] Belkacem, I. Structure et propriétés des lipides complexes. (2017). http://univ.ency-education.com/uploads/1/3/1/0/13102001/bioch1anlipides_complexes2017belkacem.pdf. p 8.
- [63] François, R. Les industries des corps gras: biochimie, extraction, raffinage, nuisances et réglementation. (1974). *Ed. Tec et Doc, Lavoisier Paris*. p 132.
- [64] Alais, C. & G. Linden. Abrégé de biochimie alimentaire. (1997). *Ed. Masson, Paris*. p 257.

- [65] Trémolières, J., Serville, Y., Jacquot, R. & Dupin, H. Manuel d'alimentation humaine (Tome II). (1984). Ed. ESF, Paris. p 553.
- [66] Pokorny, J. Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In "*Lipides et corps gras alimentaires*". (2003). Ed. Tec & Doc, Lavoisier, Paris. p 51-74.
- [67] Prior, E. Usage des corps gras alimentaires dans différents secteurs de la technologie alimentaire. In "*Lipides et corps gras alimentaires*". (2003). Ed. Tec & Doc, Lavoisier, Paris. p 147-179.
- [68] Eymard, S. Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (*Trachurus trachurus*): choix des procédés. (2003). *Thèse de Doctorat, Université de Nantes*. p 144.
- [69] Cheftel, J. C., Cheftel, H. Oxydation des lipides. In "*Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*". (1977). Ed. Tec et Doc, Lavoisier, Paris. p 303-310.
- [70] Altération des aliments: oxydation des lipides. https://elearn.univ-tlemcen.dz/pluginfile.php/116546/mod_resource/content/1/Cours%20Alt%C3%A9rations%20des%20aliments.pdf. p 17.
- [71] Hultin, H. O. Lipid oxidation in fish muscle. (1994). *Advances in seafood biochemistry composition and quality*, 99-122.
- [72] Hultin, H. O., Decker, E. A., Kelleher, S. D., & Osinchak, J. E. Control of lipid oxidation processes in minced fatty fish. (1992). *Seafood Science and Technology*, 93-100.
- [73] Frankel, E. Lipid Oxidation. (1998). Ed. Dundee: The Oily Press Ltd, Vol. 10.
- [74] Graille, J. Lipides et corps gras alimentaires. (2003). Ed. Tec & Doc, Lavoisier. p 469.
- [75] Rolland, Y. Antioxydants naturels végétaux. (2004). *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, **11**(6): 419-424.
- [76] Nutrition-Nutriments: Lipides. (2020). <https://sante.lefigaro.fr/mieux-etre/nutrition-nutriments/lipides/besoins-sources-dapport>.