

## Chapitre III. Propriétés physico-chimiques des corps gras

### I. Propriétés des acides gras

Les acides gras se distinguent par leur longueur de chaîne (nombre d'atomes de carbone), leur

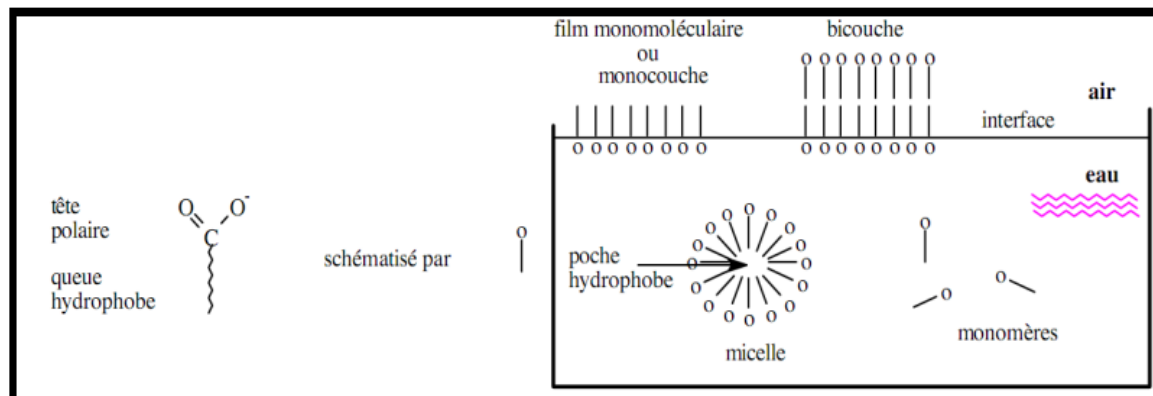
nombre de doubles liaisons (aucune pour les AGS, une pour les AGMI, de deux à plus pour les AGPI), la position sur la chaîne hydrocarbonée et la configuration spatiale (ou géométrie) de ces insaturations (isomères *cis*, *trans*); les principales propriétés des acides gras sont liées à leur insaturation.

#### I.1. Propriétés physiques des acides gras

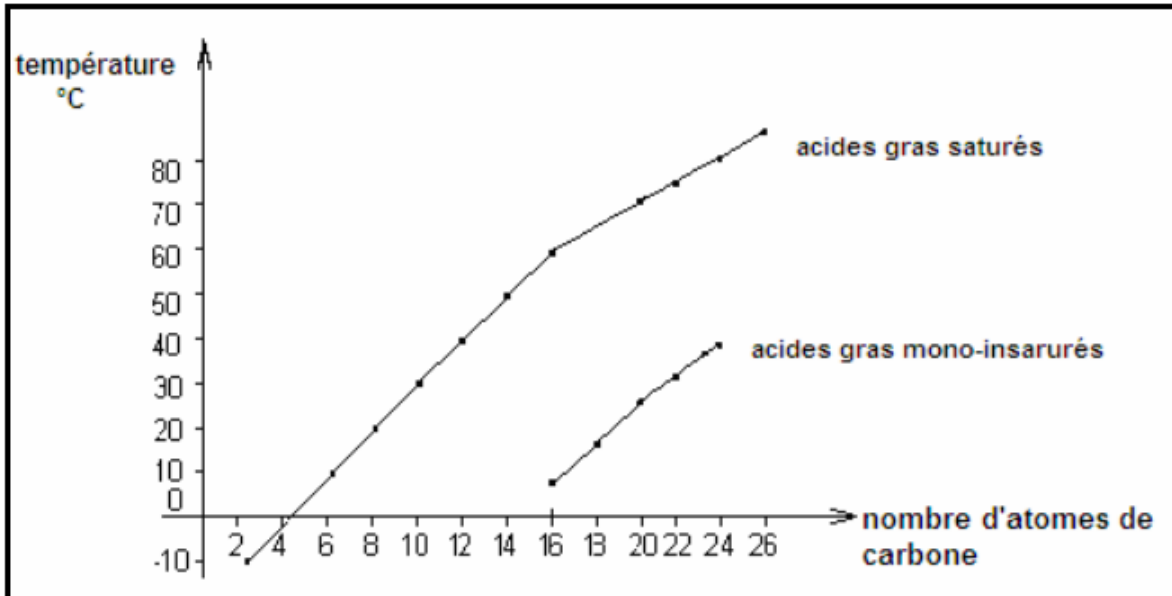
**I.1.1. Densité :** les acides gras possèdent un grand nombre d'atomes légers : hydrogène et carbone. Les molécules sont volumineuses mais peu denses, de sorte que la masse volumique des acides gras est inférieure à celle de l'eau : les lipides flottent sur l'eau.

**I.1.2. Solubilité :** les acides gras comportent deux zones (Une chaîne carbonée hydrophobe et un groupement carboxylique terminal polaire, ionisé et hydrophile). Selon la proportion relative de chaque zone, la molécule est soluble ou non dans l'eau. L'acide butyrique à 4C est soluble dans l'eau, puis la solubilité des acides gras baisse progressivement et ils sont insolubles à partir de 10C ; ces acides gras s'organisent :

- soit en film moléculaire (mono ou bicouche, ou multicouche) à l'interface eau-air
- soit en micelles (émulsion)



**I.1.3. Point de fusion:** le point de fusion augmente avec la longueur de la chaîne et diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente. A température ordinaire (20° C) les acides gras sont liquides si  $n < 10$  C et solides si  $n = 10$  C.



La géométrie des insaturations influence également le comportement à la fusion : à longueur de chaîne équivalente, un isomère **trans** d'acide gras aura ainsi un point de fusion ( $P_F$ ) intermédiaire entre ceux de son isomère **cis** et de l'acide gras saturé correspondant (acide stéarique, C18:0,  $P_F \approx 70$  °C; acide oléique, C18:1 **cis**,  $P_F = 13$  °C; acide élaïdique, C18:1 **trans**,  $P_F = 45$  °C).

**I.1.4. Propriétés spectrales :** les acides gras sont incolores. Dans les milieux naturels, par exemple les huiles, la couleur ambrée provient de constituants liposolubles comme les carotènes. Les acides gras à doubles liaisons maloniques n'ont pas de spectre U.V., mais par chauffage en milieu alcalin on peut les isomériser en doubles liaisons conjuguées qui absorbent entre 316 et 232nm.

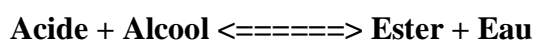
**I.2. Propriétés chimiques des acides gras :** Les acides gras ont deux ensembles de propriétés : celles de la fonction acide et celles de la double liaison.

**I.2.1. Propriétés dues au groupement  $-\text{COOH}$  :** La présence du groupement carboxyle des lipides est rarement libre. Les acides gras qui constituent les corps gras peuvent par un traitement alcalin former des sels de sodium ou de potassium (saponification).

**I.2.1.1. Formation de sels :** les sels de métaux alcalins sont les savons dont la propriété essentielle est d'abaisser la tension superficielle de l'eau. Les savons sont des sels d'acides gras à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes:



**I.2.1.1. Formation d'esters :** la fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour former un ester d'acide gras. Les principaux alcools sont le glycérol et le cholestérol. La réaction inverse de l'estérification est l'hydrolyse.



En industries agroalimentaires (IAA), 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.

Pour la séparation analytique des acides gras par chromatographie en phase gazeuse ou par distillation fractionnée (distillation en plusieurs étapes), on les transforme à l'état d'esters méthylique ou éthylique.

**I.2.2. Propriétés dues aux doubles liaisons :** les doubles liaisons s'oxydent et s'isomérisent surtout à chaud.

**a) Réaction des acides gras avec les halogènes :** les acides gras insaturés fixent les halogènes par une réaction d'addition.



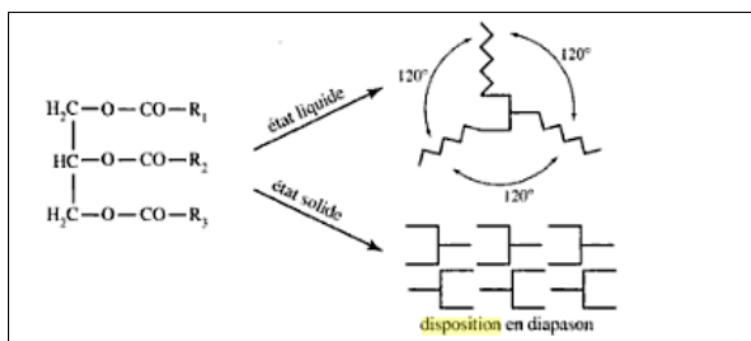
Type d'huile	Indice d'iode	Exemple
Siccative	> 150	L'huile de lin
Semi-siccative	110 à 150	L'huile de soja
Non siccative	0 à 110	L'huile de ricin

## II. Propriétés des triglycérides

### II.1. Propriétés physiques des triglycérides

#### II.1.1. Disposition spatiale

A température ordinaire, une matière grasse solide se présente sous forme de cristaux solides mélangés à une phase liquide.



L'évaluation de la consistance (comportement rhéologique) se fait par définition de l'indice de fermeté (IF).

$$\text{IF} = \% \text{ de triglycérides à l'état solide} / \% \text{ triglycérides à l'état liquide.}$$

**II.1.2. Solubilité :** la propriété physique dominante est le caractère complètement apolaire des triacylglycérols. Ils sont tous insolubles dans l'eau même ceux en acides gras constitutifs sont en C4 ou C6 (car le groupe ester ne comporte plus de liaison suffisamment polarisée) et très solubles dans les solvants les plus apolaires. Agités dans l'eau, ils forment des émulsions très instables. Les tensioactifs, comme les savons, les dispersent et stabilisent ces émulsions où les triglycérides se mettent en suspension sous forme de micelles.

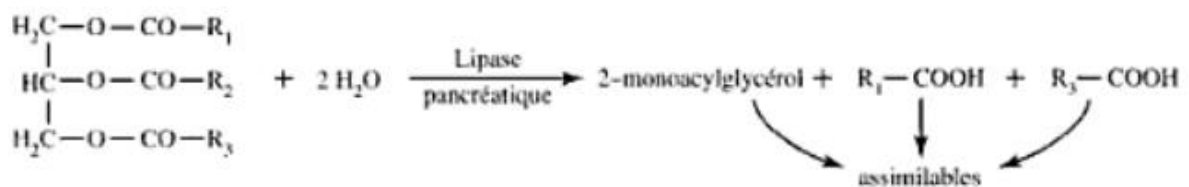
**II.1.3. Propriétés de fusion :** le point de fusion est un critère important de classification des corps gras alimentaires puisqu'on distingue selon l'état physique à température ordinaire, les graisses solides, les huiles liquides. Les corps gras naturels sont des mélanges de triglycérides hétérogènes, de sorte qu'ils n'ont pas un point de fusion net, mais une zone de fusion, dont la valeur est liée à la nature des acides gras constitutifs ainsi que leur répartition. La présence d'acides gras à chaînes courtes ou d'acides gras insaturés, abaisse le point de fusion. Ce qui donne des triglycérides liquides à température ordinaire.

**Exemple :** le beurre renferme entre 200 et 300 triglycérides différents dont la plage de fusion s'étend de -50°C à +40°C. La plage -50°C à +10°C est représentative des acides gras polyinsaturés ou à chaîne carbonée courte. La plage de +10°C à 20°C est due aux acides gras monoinsaturés et la plage +20°C à 40°C est due à la présence des acides gras saturés.

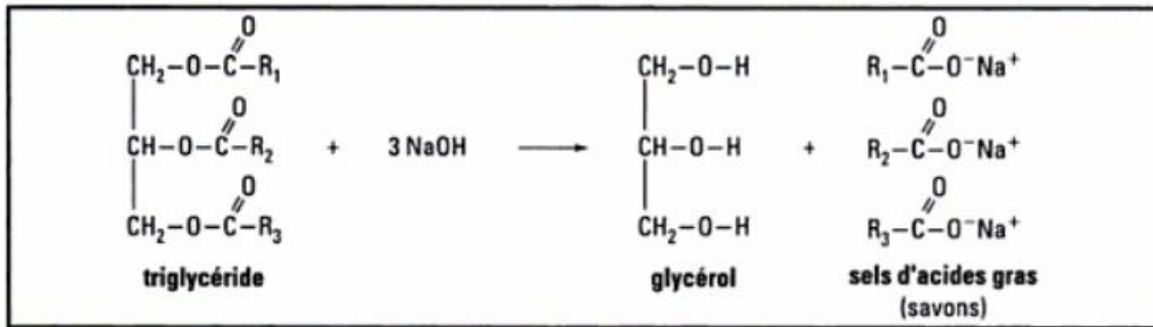
## II.2. Propriétés chimiques des triglycérides

### II.2.1. Hydrolyse et saponification

L'hydrolyse des triglycérides libère un ou plusieurs acides gras. La réaction peut se faire par voie chimique au moyen de l'acide sulfurique ou par voie enzymatique.

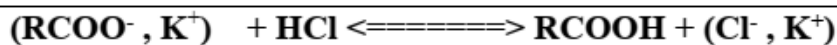


❖ **Indice de Saponification (I.S) :** est la masse en mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et pour saponifier les acides gras estérifiés contenus dans un gramme de matière lipidique.



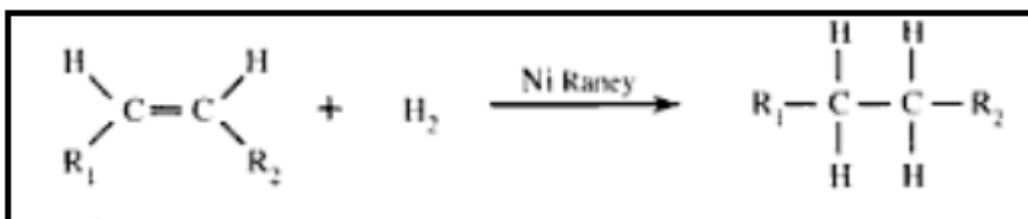
En industries agroalimentaires, la réaction de saponification est utilisée pour éliminer l'excès d'acidité des huiles alimentaires brutes (opération de neutralisation) et pour la production du savon.

Les savons les plus connus sont les savons de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous). Les acides gras peuvent être régénérés à partir du savon et ceux en présence d'un acide comme l'acide chlorhydrique (HCl) selon la réaction suivante



## II.2.2. Hydrogénation catalytique

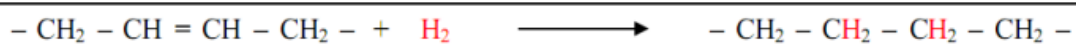
En présence d'hydrogène et d'un catalyseur. Les doubles liaisons des acides gras insaturés des triglycérides sont saturées. Le point de fusion du produit s'élève et les huiles deviennent solides.



L'hydrogénation des lipides est un procédé visant à :

- Rendre les huiles solides ou semi-solides (margarines)
- Obtenir des graisses saturées moins sensibles à l'oxydation (rancissement) pour une conservation longue.

L'hydrogénation des acides gras insaturés se fait en employant l'hydrogène (H<sub>2</sub>) sous une pression de 100 à 200 bars, une température de 200 à 400 °C et en présence de catalyseurs (platine, nickel, zinc ...). Dans ces conditions, les acides gras insaturés fixent l'hydrogène pour donner des acides gras saturés. L'hydrogénation peut être partielle ou totale.



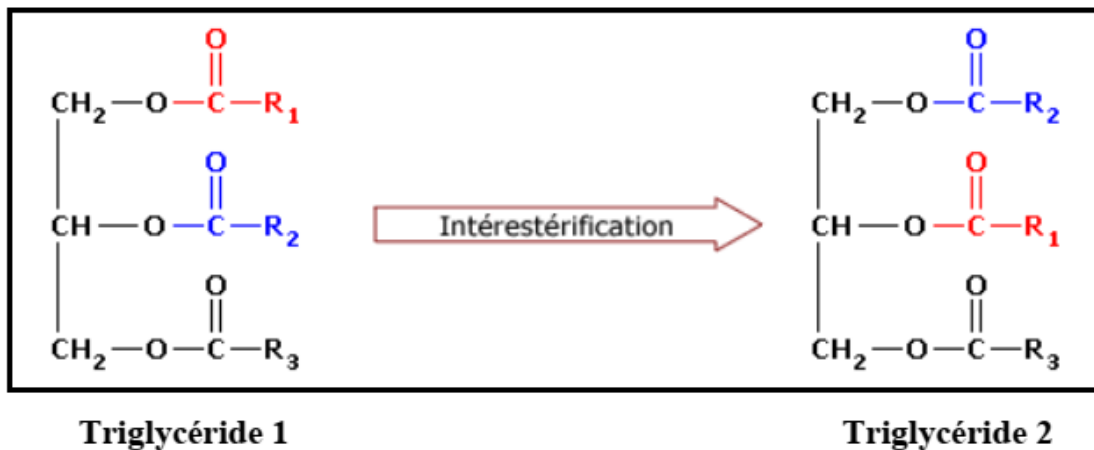
**Exemple** : l'huile de coton contient plus de 2% d'un triglycéride de l'acide linoléique. L'hydrogénation de la linoléine par le dihydrogène répond à l'équation suivante : L'hydrogénation d'un mélange d'acides gras peut être sélective ou non selon les conditions réactionnelles. La sélectivité de la réaction est en rapport avec le degré d'insaturation de l'acide gras ou du lipide. L'acide gras le plus insaturé est hydrogéné en premier. Par exemple, dans un mélange d'acide oléique (1 double liaison), acide linoléique (2 doubles liaisons) et acide linoléinique (3 doubles liaisons), l'acide linoléinique est saturé en premier, puis l'acide linoléique et enfin l'acide oléique.

**Remarque** : la réaction d'hydrogénation présente des inconvénients, surtout quand elle est partielle. Il s'agit de la formation d'isomères géométriques Cis et Trans. Ces derniers sont moins digestibles que les isomères Cis et sont impliqués dans des certaines maladies telle que l'athérosclérose.

### II.2.3. Interestérisation

Elle correspond à la modification de la structure glycéridique des corps gras par réarrangement moléculaire des acides gras sur le glycérol; le procédé peut être conduit par voie chimique (dans ce cas, la redistribution des acides gras se fait au hasard ou partiellement dirigée) ou enzymatique (la spécificité des lipases permettant de ne redistribuer que les positions externes des triglycérides en préservant l'acide gras en position sn-2). Cette modification de structure permet d'obtenir un produit interestérisé de même composition en acide gras que le corps gras de départ (sauf si l'interestérisation est menée entre deux huiles différentes) mais avec un ratio solide/liquide modifié.

**Exemple** : production des margarines enrichies en acides gras polyinsaturés, à partir de margarines hydrogénées et de corps gras polyinsaturés.

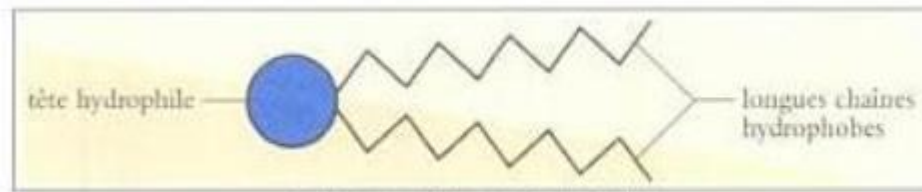


### III. Propriétés des glycérophospholipides

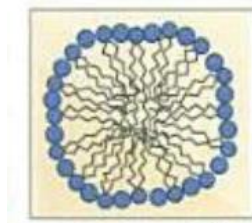
Ces composés sont des corps amphiphiles constitués d'une tête polaire et d'une queue apolaire. Ils sont hydrolysables du fait de la rupture des liaisons ester par traitement chimique (hydrolyse acide et saponification) ou traitement enzymatique (phospholipases). Les lécithines, substances jaunâtres et onctueuses, se séparent des extraits lipidiques grâce à leur insolubilité dans l'acétone.

### III.1. Stabilité et mouillabilité

Les phospholipides qui sont des triglycérides complexes portent d'une part une liaison OH sur le groupe phosphorique et d'autre part une fonction amine. Ces deux parties confèrent aux phospholipides un caractère hydrophile qui se superpose au caractère hydrophobe du reste de la molécule.



Ces molécules sont solubles dans des mélanges de solvants organiques (chloroforme (apolaire) ,méthanol (plus polaire)), mais insolubles dans l'acétone. - leur solubilité dans l'eau est très limitée, ils s'organisent en micelles ou en couches (bicouche lipidique sphérique) dont la face externe est hydrophile ainsi que la face interne. L'agitation par ultrasons d'un mélange de glycérophospholipide et d'eau donne des sphères emprisonnant de l'eau : les liposomes. Les phospholipides forment dans l'eau des solutions colloïdales de micelles.

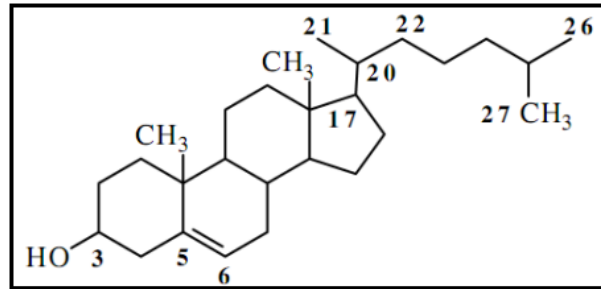


### III.2. Propriétés émulsifiantes et antioxydantes

Grâce à leur amphiphilie, les phospholipides sont de bons agents émulsifiants. Le pôle hydrophile de la molécule s'hydrate, gonfle dans l'eau et favorise le foisonnement et l'émulsification. Les applications sont nombreuses : fabrication des mayonnaises avec des lécithines du jaune d'œuf, addition de lécithine de soja aux margarines et au chocolat comme agent de texture. Ajoutés à la pâte à pain, les lipides polaires comme les lécithines (du soja) et les glycolipides retiennent l'eau, augmentent le volume du pain. En raison de leur grande richesse en acide linoléique, les lipides polaires du soja sont des antioxydants (additif E322).

### IV. Propriétés du cholestérol

Le cholestérol possède un groupe hydroxyle OH sur le carbone 3. Ce groupement chimique constitue la tête polaire du cholestérol qui peut être estérifié par un acide gras qui rend la molécule totalement insoluble dans l'eau. Dans les milieux biologiques, il existe à l'état libre et estérifié. Les stérides sont plus hydrophobes que le cholestérol. Sur sa double liaison, le cholestérol fixe l'iode (indice d'iode) ou l'hydrogène. La réduction se fait par des bactéries choliques.



## V. Propriétés des cérides

Les cérides comportent deux longues chaînes carbonées saturées qui confèrent les propriétés physicochimiques suivantes :

- Points de fusion élevés, donc solides à température ambiante.
- Très apolaires donc très forte insolubilité dans l'eau
- Solubles qu'à chaud dans les solvants organiques
- Inertes chimiquement : résistants aux acides, difficilement saponifiables



## **Propriétés nutritionnelles des corps gras**

### **I. Acides gras**

Les acides gras jouent de multiples fonctions biologiques, en tant que lipides de structure des membranes et précurseurs de molécules de signalisation cellulaire.

#### **I.1. Acides gras saturés (AGS)**

Les acides gras saturés exercent un effet hypercholestérolémiant. Une consommation excessive en ces acides gras fait augmenter les taux de cholestérol total et de lipides sanguins ; elle accroît en outre l'agrégation plaquettaire. Parmi ces acides gras, les acides laurique et myristique sont les plus hypercholestérolémiants. La réduction de leur consommation abaisse donc le cholestérol plasmatique, surtout lorsqu'en même temps on augmente la consommation d'acide linoléique, le principal acide gras à effet hypocholestérolémiant.

#### **I.2. Acides gras monoinsaturés (AGMI)**

L'acide oléique est l'acide gras majoritaire de nombreuses huiles végétales, en particulier des huiles d'olive et de colza. Il présente un effet neutre ou légèrement positif vis-à-vis du cholestérol total et du LDL-cholestérol.

Les acides gras monoinsaturés (AGMI) pourraient jouer un rôle dans la prévention des dyslipidémie et de l'athérosclérose. L'acide oléique conduit à une diminution du LDLcholestérol et conjointement à une augmentation du HDL-cholestérol ce qui diminue le risque d'athérogenèse.

#### **I.3. Acides gras polyinsaturés (AGPI)**

Certains acides gras ont une place essentielle et pour deux d'entre eux, indispensable sur le plan biologique et que l'organisme est incapable de les synthétiser : l'acide linoléique C18:2 ( $\omega$ 6) et l'acide  $\alpha$ -linoléique C18:3 ( $\omega$ 3). Ces derniers apportés par l'alimentation sont métabolisés par désaturation et allongement de la chaîne carbonée pour former des dérivés d'AGE à chaîne plus longue et plus insaturée (20 et 22 atomes de carbone et à 3, 4, 5 et 6 doubles liaisons) aboutissant à deux familles  $\omega$  6 et  $\omega$  3.

##### **I.3.1. Acides gras oméga 6**

Ce sont des constituants des phospholipides membranaires, qui forment couramment de 30 à 40% de la masse d'une membrane biologique ; l'acide arachidonique est l'AGPI le plus abondant dans les membranes chez les animaux terrestres. La structure particulière en n-6 est susceptible d'influencer l'activité des protéines intégrales d'une membrane, enzymes, transporteurs et récepteurs hormonaux et d'autres fonctions parmi lesquelles on cite :

- **La régulation de la lipémie** : les APGI n-6 ont un effet hypocholestérolémiant et un effet hypotriglycéridémiant.
- **La fonction plaquettaire** : la carence en acide linoléique provoque chez le rat un dysfonctionnement plaquettaire responsable d'hémorragies...

• **La fonction rénale** : chez le rat, l'hypertension provoquée par le chlorure de sodium est modérée par l'acide linoléique de la ration. Celui-ci augmente l'excrétion de l'eau et du sodium.

**Remarque** : la carence en acide linoléique chez l'homme est très rare et ses signes les plus précoces sont des dermatites. Elle est plus fréquente chez les enfants nourris pendant plus d'un an exclusivement au lait de vache.

### I.3.2. Acides gras oméga 3

Les AGPI en n-3 sont des nutriments essentiels qui peuvent moduler favorablement plusieurs pathologies. Ils sont les composants structurels majoritaires des phospholipides membranaires de tissus comme la rétine, le cerveau dans lesquels l'acide docosahexaénoïque (DHA) constitue environ 36% des acides gras totaux. Les acides gras oméga-3 présentent les rôles suivants :

- Ils participent à la fluidité membranaire qui est essentielle pour un bon fonctionnement de ces tissus : dans la rétine, un déficit en n-3 entraîne une diminution de l'acuité visuelle ;
- Ils protègent contre l'apparition et la progression de certains cancers, où ils ont une fonction d'inhibiteur ;
- Ils contribuent aussi au développement du cerveau et des organes sensoriels du nourrisson ;
- Ils préviennent certains aspects des maladies cardiovasculaires, diverses maladies inflammatoires, ainsi que le diabète et l'ostéoporose.

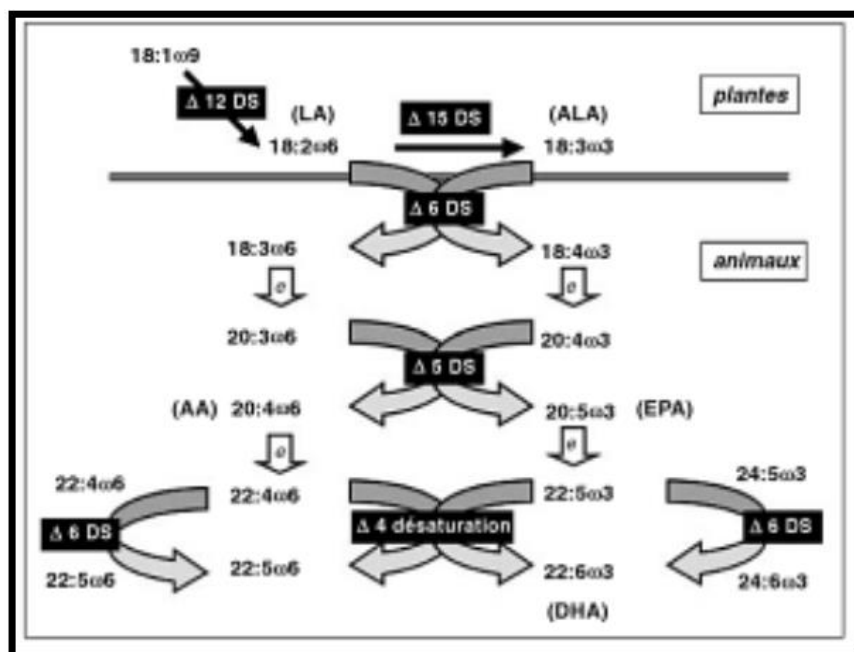
**Remarque** : une alimentation relativement déficitaire en oméga 3 est préjudiciable à la synthèse des AGPI à longue chaîne en oméga 3 (EPA et DHA) et à leur incorporation dans les membranes cellulaires.

## II. Impacts physiologique et cellulaire des AGPI oméga 6 et oméga 3

L'apport alimentaire en AGPI des familles oméga 6 et oméga 3 est le principal déterminant du niveau de biosynthèse et d'incorporation des AGPI dans les phospholipides des membranes cellulaires. Les AGPI précurseurs (acides linoléique et  $\alpha$ -linoléique) entrent tout d'abord en compétition pour les enzymes impliquées dans la biosynthèse des AGPI à longue chaîne, en particulier pour les désaturases. En conséquence, un apport alimentaire excessif d'acide linoléique (oméga 6) inhibe par compétition la bioconversion de l'acide  $\alpha$ -linoléique (oméga 3) en ses dérivés supérieurs (acides eicosapentaénoïque et docosahexaénoïque) ainsi que leur incorporation tissulaire, et ce d'autant plus si l'apport alimentaire direct en ces dérivés est faible. Ce déséquilibre provoque l'augmentation de l'incorporation de l'acide arachidonique dans les phospholipides membranaires, au détriment des dérivés supérieurs en oméga 3.

Ce remplacement s'effectue dans l'ensemble des membranes tissulaires (cellules circulantes, foie, etc.), et en particulier dans le tissu nerveux pendant la période périnatale de développement cérébral.

Dans les membranes cérébrales, la diminution de la teneur en acide docosahexaénoïque s'accompagne de l'incorporation compensatrice de son analogue métabolique de la série oméga 6, l'acide docosapentaénoïque, dont la teneur élevée est un critère biochimique de déficit d'apport alimentaire en oméga 3.



### III. Vitamines

**III.1. Vitamine A :** c'est un facteur de croissance, elle comprend le rétinol (vitamine A1) et ses esters, l'aldéhyde (rétinal) et l'acide (Acide rétinoïque) correspondants, ainsi que le 3-déhydroxirétinol (vitamine A2). Les trois premiers ont l'activité biologique maximale.

L'acide rétinoïque est impliqué dans la biosynthèse des glycoprotéines, dans la réponse immunitaire, l'induction ou la répression de certains gènes.

**III.2. Vitamine D** (antirachitique): essentiel pour le métabolisme de l'os. Dans l'épithélium intestinal, la vitamine D accélère l'absorption du calcium d'origine alimentaire par double mécanisme. D'une part, elle provoque le transport transmembranaire de l'ion  $Ca^{2+}$ . D'autre part, elle induit la biosynthèse de protéines transportant le calcium.

**III.3. Vitamine E :** Au sein de l'organisme, l'alpha-tocophérol est un puissant antioxydant capable de neutraliser les radicaux libres, jouant ainsi un rôle significatif de protection des membranes cellulaires (système nerveux, muscle, myocarde), des globules rouges (longévité), des revêtements des vaisseaux sanguins, de la peau et des acides gras essentiels ou indispensables précurseurs des prostaglandines.

L'apport journalier recommandé (AJR) en vitamine E est de 12 mg ; au sens du règlement (CE) 1924/2006 et de la directive 90/496/CE, toutes les huiles végétales peuvent s'afficher «source de vitamine E » puisqu'elles contiennent au moins 1,8 mg/100 g (15 % de l'AJR) et la plupart sont « riches en vitamine E » (30 % de l'AJR pour 100g).

**III.4. Vitamine K** : les plus importantes sont la phylloquinone (K1), d'origine végétale et la ménaquinone (K2) d'origine microbienne. La vitamine K participe à la synthèse d'un certain nombre de protéines tels que certains facteurs de coagulation II (prothrombine), VII, IX et X synthétisés dans le foie. Les besoins de l'homme en vitamine K ont été estimés à environ 1µg/Kg de poids corporel et par jour.

#### **IV. Phytostérols ou stérols végétaux**

Ces composés sont naturellement présents dans les huiles (de 0,1 à 0,5%). L'apport journalier a été estimé à 0,5 g/j. Ces stérols végétaux sont recherchés pour leurs propriétés hypocholestérolémiantes. Toutefois, cet effet hypocholestérolémiant n'est observé que pour des consommations journalières comprises entre 2 et 3 g/j.

#### **V. Caroténoïdes**

Les caroténoïdes sont des pigments lipophiles sensibles à la lumière (rayonnement ultraviolet) et à la chaleur, précurseurs, tout particulièrement le trans-β-carotène, de la vitamine A (rétinol). Leur structure moléculaire leur confère dans certaines conditions (oxydation par photosensibilisation) un pouvoir anti-oxydant par désactivation de l'oxygène activé (forme singulet). Présents en forte quantité (1 à 2 g/kg) dans l'huile de palme rouge, les autres huiles végétales en contiennent quelques centaines de mg/kg ; ces pigments sont éliminés au raffinage.

#### **VI. Recommandations nutritionnelles**

Les apports nutritionnels conseillés recommandent actuellement que la part des lipides soit limitée à 33 % de l'énergie totale de la ration avec : 8 % d'acides gras saturés; seulement 5 % d'AGPI dont 4 % d'acide linoléique (quantité nécessaire et suffisante pour prévenir toute manifestation de carence), 0.8 % d'acide α-linolénique et 0.2 % d'AGPI à très longue chaîne (avec n-6/n-3- ~5) et 20 % d'AGMI. Globalement un apport quotidien de 0,5 à 1g d'acides gras à longue chaîne est recommandé.