

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté : Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences Alimentaires

Constituants et Propriétés des Corps Gras

Réalisé par
Mme MADDI née SOUFI Ouahiba

Année Universitaire 2017/2018.

Sommaire

I. Introduction.....	2
----------------------	---

Chapitr I : Sources des corps gras

I. Production des corps gras	2
II. Origine et classification des corps gras	2
II.1. Corps gras d'origine animale.....	2
II.1.1. Description.....	2
II.1.2. Obtention	3
II.1.3. Principaux corps gras animaux	3
II.2. Corps gras d'origine végétale	7
II.2.1. Caractéristiques	7
II.2.2.Obtention	8
II.2.3. Principaux corps gras végétaux	8

Chapitre II : Constituants des huiles.

I. Constituants majeurs	16
I.1. Acides gras.....	16
I.1.1. Acides gras saturés.....	16
I.1.2. Acides gras insaturés.....	18
I.2. Glycérides	23
II. Constituants mineurs	24
II.1. Phospholipides.....	24
II.1.1. Glycérophospholipides	24
II.1.2. Sphingolipides	26
II.2. Cérides	26
II.3. Insaponifiable	26
II.3.1. Triterpènes et leurs dérivés.....	27
II.3.2. Vitamines liposolubles	28
II.2.3. Alcools gras	30
II.2.4. Hydrocarbures	30
II.2.5. Caroténoïdes	31

II.4. Chlorophylles et dérivés	31
II.5. Produits d'altération	31

Chapitre III. Propriétés physico-chimiques des corps gras

I. Propriétés des acides gras	32
I.1. Propriétés physiques des acides gras	32
I.1.1. Densité	32
I.1.2. Solubilité	32
I.1.3. Point de fusion	33
I.1.4. Propriétés spectrales.....	33
I.2. Propriétés chimiques des acides gras	33
I.2.1. Propriétés dues au groupement COOH.....	33
I.2.2. Propriétés dues aux doubles liaisons	34
II. Propriétés des triglycérides.....	35
II.1. Propriétés physiques des triglycérides.....	35
II.1.1. Disposition spatiale.....	35
II.1.2. Solubilité	35
II.1.3. Propriétés de fusion	35
II.2. Propriétés chimiques des triglycérides	36
II.2.1. Hydrolyse et saponification	36
II.2.2. Hydrogénation catalytique.....	37
II.2.3. Interestérisation.....	38
III. Propriétés des glycérophospholipides	38
III.1. Stabilité et mouillabilité	38
III.2. Propriétés émulsifiantes et antioxydantes	39
IV. Propriétés du cholestérol	39
V. Propriétés des cérides	40

Chapitre IV : Propriétés nutritionnelles des corps gras

I. Acides gras.....	41
I.1. Acides gras saturés.....	41
I.2. Acides gras monoinsaturés	41
I.3. Acides gras polyinsaturés	41
I.3.1. Acides gras oméga 6	42
I.3.2. Acides gras oméga 3	42
II. Impacts physiologique et cellulaire des AGPI oméga 6 et oméga 3	43

III. Vitamines	44
III.1. Vitamine A	44
III.2. Vitamine D	44
III.3. Vitamine E.....	44
III.4. Vitamine K	45
IV. Phytostérols ou stérols végétaux	45
IV. Caroténoïdes.....	45
VI. Recommandations nutritionnelles	45

Références bibliographiques

Liste des figures

N°	Titre	Page
1	Diagramme de fabrication d'huile et de tourteau à partir de graines.	10
2	Configurations <i>cis</i> et <i>trans</i> des acides gras insaturés.	18
3	Acide 9c, 12c octadécadiénoïque.	20
4	Nomenclature des acides gras : exemple de l'acide linoléique.	21
5	Formation d'un triglycéride	23
6	Structure de l'Acide phosphatidique.	25
7	Structures de quelques phospholipides.	25
8	Formation d'un sphingolipide.	26
9	Formation d'un cériide.	26
10	Structures des tocophérols et tocotriénols.	29
11	Structure des vitamines D ₂ et D ₃ .	30
12	solubilité des acides gras	32
13	Variation du point de fusion avec la longueur de la chaîne et de saturation.	33
14	Réaction d'intérestérification.	38
15	Structure du cholestérol.	40
16	Principales voies de synthèse des acides gras polyinsaturés à longue chaîne.	44

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I	Composition moyenne en acides gras de quelques corps gras animaux (%)	5
II	Composition moyenne en acides gras de quelques huiles marines (%)	7
IIIa	Composition moyenne en acides gras des huiles d'olive et de palme (%)	14
IIIb	Composition moyenne en acides gras des huiles laurique et myristique (%)	14
IIIc	Composition moyenne en acides gras des huiles riches en acides palmitique et stéarique	15
IIId	Composition moyenne en acides gras des huiles riches en acide palmitique	15
IIIe	Composition moyenne en acides gras des huiles riches en acides oléique, linoléique et faibles en acide palmitique	15
IV	Quelques acides gras saturés.	17
V	Quelques acides gras insaturés	20
VI	Composition en stérols majeurs des principales huiles végétales (g/kg).	28
VII	Teneurs en tocophérols ou tocotriénols totaux de quelques huiles végétales et pouvoir vitaminique E global (en α -tocophérol équivalent).	29

INTRODUCTION

Introduction

Les corps gras (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 et solubles dans les solvants organiques apolaires comme l'hexane, le benzène, le chloroforme et l'éther.

Ces corps gras (huiles et graisses), sont très largement distribués dans le monde vivant, que ce soit dans le règne animal ou végétal, ils ont des propriétés physiques, chimiques et physiologiques qui leur confèrent un rôle important aussi bien dans la nutrition de l'homme que dans la technologie alimentaire. Certaines plantes oléagineuses sont exclusivement cultivées pour leur huile, mais d'autres sont également consommées en tant que telles (comme le soja ou les olives). D'autres graisses entrent dans la composition des savons, des lubrifiants et de nombreux produits cosmétiques.

Les huiles sont majoritairement constituées de triglycérides ou triacylglycérols (95 à 99% d'huile), contenant les acides gras. La fraction restante (1 à 5%) renferme des composés dits « mineurs » en raison de leur faible teneur; tels que des hydrocarbures, des alcools aliphatiques et triterpéniques, des tocophérols et des stérols.

L'impact nutritionnel des huiles et graisses a toujours fait l'objet de beaucoup d'attention. Les matières grasses constituent en effet l'une des sources énergétiques principales en alimentation humaine. À côté de l'aspect énergétique, les corps gras sont aussi vecteurs de vitamines liposolubles, d'acides gras essentiels et autres constituants mineurs bénéfiques pour la santé.

Chapitre I

Sources des Corps Gras

Chapitre I : Sources des Corps gras**I. Production des corps gras**

Le marché mondial des huiles et graisses comestibles est segmenté en Amérique du Nord, Europe, Asie Pacifique et reste du monde (RDM). Asie-Pacifique à la part de marché importante suivie d'Europe.

Durant la campagne 2017/2018, les surfaces en oléagineux ont progressé de 10 MnHa (plus de 3,5%) à 289 MnHa. La sole mondiale a atteint 128 MnHa en soja, 34 MnHa en coton et en colza, 28 MnHa en tournesol et 27 MnHa en arachide. Mais les conditions climatiques ont été défavorables au soja en Argentine et la production mondiale d'oléagineux s'est à peine maintenue, à 561 MnT. En effet, la production en huile de colza a atteint 63 MnT, celle en tournesol 51 MnT tandis que l'huile de palme, sa production estimée à 72 MnT.

En début de campagne 2018/2019 les stocks mondiaux de graines de tournesol sont en légère baisse. Toutefois, on prévoit une nouvelle hausse de la production mondiale d'oléagineux en fin de campagne qui pourrait atteindre 584 MnT (plus de 4%), dont 358 MnT de soja (plus de 6%), 67 MnT de colza (plus de 1%) et 51 MnT de tournesol (plus de 4%).

II. Origine et classification des corps gras

Les matières grasses alimentaires regroupent les huiles et graisses d'origine animale ou végétale. La distinction entre huiles et graisses repose sur leur point de fusion; les premières sont fluides à la température ambiante, les secondes sont concrètes.

II.1. Corps gras d'origine animale**II.1.1. Description**

Les graisses animales sont constituées de graisses de couverture des animaux terrestres et marins. La composition lipidique de ces graisses est influencée par plusieurs facteurs : la race de l'animal et son alimentation qualitative et quantitative.

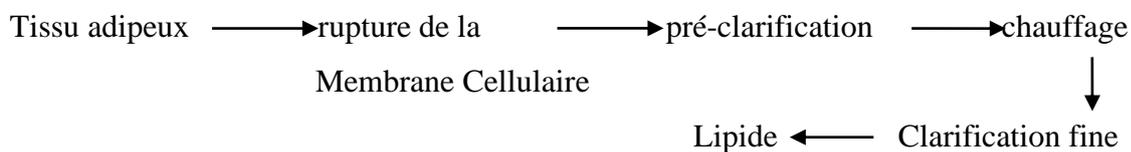
Les graisses des animaux terrestres sont très riches en acides gras saturés à chaîne longue (environ 50%), alors que les huiles et les graisses des mammifères marins et poissons sont riches en acides gras polyinsaturés de la série n-3.

Certaines graisses sont commercialisées pour utilisation culinaire (suif, saindoux, graisse d'oie ou de canard), mais l'essentiel est recyclé dans les industries de la savonnerie et la cosmétique.

II.1.2. Obtention

Les tissus animaux riches en graisses sont récupérés dans les abattoirs. Les tissus lipidiques sont hachés puis soumis à la cuisson par voie humide ou sèche. Dans le procédé humide, la vapeur est injectée dans les tissus hachés à la température de 100 °C. Le mélange liquide est ensuite décanté et centrifugé.

Dans le procédé à sec, le produit est chauffé par circulation externe de vapeur. A la sortie, le mélange est transféré dans une presse à vis. Ce procédé est également utilisé pour extraire les huiles de poissons.



Dans le domaine de la production de corps gras animaux, les points critiques sont :

- La spécificité de la matière première d'origine organique utilisée, subissant une dégradation biologique et pouvant être altérée avant la réception ;
- La spécificité du process utilisé (traitement thermique, notamment le séchage, produisant un gaz chaud et humide).

Les sources d'émission identifiées sont : la réception des matières premières (tissus adipeux), le lavage des camions de réception des matières, la fonte de ces matières premières, l'unité de traitement des effluents aqueux, l'unité de traitement des effluents gazeux (quand celle-ci subit des dysfonctionnements) et éventuellement le raffinage de la graisse.

II.1.3. Principaux corps gras animaux

II.1.3.1. Corps gras d'animaux terrestres

Les lipides de réserve et ceux des organes d'animaux domestiques (ruminants), et les lipides du lait sont les sources animales les plus importantes. Ces graisses renferment des teneurs élevées en acides stéarique et palmitique. Parmi les acides gras insaturés, l'acide oléique est prédominant. La proportion d'acides gras polyinsaturés dépend de l'espèce animale, de l'état du bétail et de l'alimentation qu'il reçoit. Cette dernière est particulièrement

déterminante. Les représentants typiques de ce groupe sont le suif de bœuf, le saindoux, le suif de mouton et la graisse de volailles (Tableau I).

a) Suifs

Ils sont extraits essentiellement du tissu adipeux des bovins (entourant la cavité abdominale, les reins, le cœur et d'autres compartiments). Ces corps gras présentent une consistance fragile et une température de fusion entre 45 et 50°C. Ils sont caractérisés par un goût et une odeur typique du bœuf. Ces lipides sont de couleur légèrement jaunâtre attribuée aux caroténoïdes issus de l'alimentation de l'animal. La teneur en acides gras libres ne doit pas dépasser 1,5%. La composition en acides gras des suifs dépend pour une large part de la localisation des tissus adipeux. Les graisses sous-cutanées sont plus insaturées que les graisses internes. Elle dépend aussi du sexe, de l'âge, de la race et de la nourriture. Les teneurs en acide linoléique sont faibles et celles en linoléique très faibles, par conséquent ces produits sont résistants à la friture profonde.

Remarque : Il faut cependant, remarquer que les bovins étant des ruminants, les graisses sont en partie hydrogénées dans le rumen de l'animal ce qui diminue l'influence de l'alimentation. Par contre la composition de la graisse d'un veau qui n'est pas encore un ruminant sera beaucoup plus influencée par l'alimentation.

• Utilisation

- Parmi les produits alimentaires préparés à partir des lipides bovins (*prime beef fat*). fonte des lipides dans l'eau chauffée à 50 – 55°C. La valeur d'acidité résultante ne dépassant pas 1,3% (correspondant à 0,65% d'acides gras libres).
- Lorsque les lipides bovins sont chauffés à 30 – 34°C, deux fractions résultent :
 - Oléomargarine (liquide) : lipide doux ayant une consistance similaire à celle du beurre fondu utilisé en boulangerie et dans la fabrication des margarines.
 - Oléostéarine (solide) : suif pressé à une température de fusion élevée de 50 à 56°C et utilisé dans la préparation des graisses émulsionnables (shortening).

Les suifs provenant du mouton présentent une odeur désagréable qui est difficile à éliminer. Par conséquent, ils ne sont pas utilisés comme lipides comestibles, mais ils servent de matière première pour l'industrie des détergents, savonneries, etc.

b) Saindoux

C'est la graisse obtenue à partir des tissus adipeux du porc et fondue à une température ne dépassant pas 80°C. L'acidité doit être inférieure à 0,5%. Les lipides du porc sont obtenus à partir du tissu lipidique (entourant le ventre et les autres parties du corps). Ce sont des lipides neutres qui possèdent une flaveur douce, une couleur blanche et une valeur d'acidité

n'excédant pas 0,8%. La consistance est influencée par la race et l'alimentation du porc. Le saindoux employé pour la friture et en pâtisserie. Contrairement à la composition des triglycérides des lipides bovins, les lipides du porc renferment peu de triglycérides de type SSS et une quantité importante de type SUU, USU et UUU. Par conséquent, les lipides du porc ont une température de fusion basse et une durée de stockage limitée.

Remarque : En comparaison avec le bœuf, les lipides du porc renferment principalement les acides gras saturés en position 2. Cette différence peut être utilisée pour la détection de la viande porcine (le contrôle des produits exportés pour les pays musulmans)

c) Lipides des volailles

Parmi lesquels on cite : la graisse de poulet, de canard, d'oie, de dinde ou le plus souvent des mélanges. Cependant, les lipides d'oie sont considérés comme les plus importants des produits de volaille (les lipides variant de 3% (poulet) à 15% (oie)). Ce sont des lipides très délicats, leur production est non significative. Dans ces graisses, les acides gras monoinsaturés sont prédominants (tableau I). Néanmoins, d'autres acides gras sont présents en petite quantité tel que l'acide myristoléique et d'acides à nombre impair de carbone.

Tableau I : Composition moyenne en acides gras de quelques corps gras animaux (%)

Acide gras	Suif de bœuf	suif de mouton	Saindoux du porc	Graisse de poule
C12 : 0	0	0,5	0	0
C14 : 0	3	2	2	0,5
C14 : 1 (9)	0,5	0,5	0,5	0
C16 : 0	26	21	24	21
C16 : 1 (9)	3,5	3	4	2,5
C18 : 0	19,5	28	14	6,5
C18 : 1 (9)	40	37	43	58
C18 : 2 (9, 12)	4,5	4	9	9,5
C18 : 3 (9, 12, 15)	0	0	1	2
C20 : 0	0	0,5	0,5	0
C20 : } 1				–
C20 : } 2	0	0,5	2	
Autres	3	3	0	0

III.1.3.2. Les huiles marines

A ce groupe appartiennent toutes les huiles de poisson ainsi que les graisses corporelles des mammifères marins. Les sources les plus importantes de ces lipides sont : les mammifères marins, la baleine, phoque et les poissons de la famille des harengs. Ces huiles sont caractérisées par une grande diversité d'acides gras insaturés dont la longueur de chaîne comprend 16 à 24 atomes de carbone et jusqu'à 5 à 6 doubles liaisons tels que 18:4 (6,9,12,15) ; 20 :5 (5,8,11,14,17) ; 22 :5 (7,10,13,16,19) et 22 :6 (4,7,10,13,16,19), acide clupanodonique (C22:5 Δ 7, 10, 13, 16, 19 ou C22:5 ω -3)) (tableau II). Etant donné leurs richesses en acides gras insaturés, les huiles marines sont sensibles à l'oxydation, de ce fait, elles ne sont pas utilisées directement comme huiles comestibles mais seulement après hydrogénation des doubles liaisons et raffinage.

a) Huile de baleine

Chez la baleine, la couche de graisse atteint une épaisseur de 30 cm sous la peau. Les huiles des baleines ne diffèrent pas considérablement dans leur composition en acides gras. La baleine bleue qui pèse approximativement 130 tonnes donne 25 à 28 tonnes d'huiles. Les huiles obtenues à partir des baleines peuvent être hydrogénées pour la préparation des margarines, des savons, des bougies, et certains produits cosmétiques.

b) Huile de phoque

La composition des huiles de phoque est similaire à celle des baleines.

c) Huiles de poissons

Les sources les plus importantes de ces huiles sont : hareng, sardines, sprat, anchois, menhaden. Les poissons ont des teneurs en lipides très variable : 1 à 2% pour les poissons maigres (truite), 8 à 10% pour les poissons semi-gras (saumon, sardine, anchois) et jusqu'à 15% pour les poissons gras (hareng). Les huiles de poissons ont une composition en acides gras caractéristique ; elles contiennent des polyinsaturés à longue chaîne comme les acides eicosapentaénoïque (C20 :5 n-3) (EPA), l'acide docosahexanoïque (C22 :6 n-3) (DHA) et clupanodonique, qui influent sur deux taux de lipides sanguins ; ils provoquent l'abaissement du taux de cholestérol accompagné de l'abaissement du taux des triglycérides.

II.1.3.3. Graisses de lait (matière grasse laitière)

Ce groupe comprend les graisses des laits d'animaux d'élevage. La matière grasse du lait est composée, de lipides simples (triglycérides, mono et diglycérides), lipides complexes (phospholipides) et substances associées (cholestérol, vitamine A). Outre les acides oléique, palmitique et stéarique (acides gras majeurs du lait), les graisses de lait contiennent

généralement un certain nombre d'acides gras à chaînes hydrocarbonées courtes (C4 à C8) ou moyennes (C10 à C14). Des acides gras à chaînes ramifiées et à nombres impairs d'atomes de carbone se trouvent en proportions plus faibles. Le représentant principal au sein de ce groupe est la graisse de beurre.

Tableau II : Composition moyenne en acides gras de quelques huiles marines (%)

Acide gras	Baleine bleue	Phoque	Hareng	Sardine	Menhaden
C14 : 0	5	4	7,5	7,5	8
C16 : 0	8	7	18	16	29
C16 : 1	9	16	8	9	8
C18 : 0	2	1	2	3,5	4
C18 : 1	29	28	17	11	13
C18 : 2	2	1	1,5	1	1
C18 : 3	0,5	-	0,5	1	1
C18 : 4	0,4	-	3	2	2
C20 : 1	22	12	9,5	3	1
C20 : 4	0,5	-	0,5	1,5	1
C20 : 5	2,5	5	9	17	10
C22 : 1	14	7	11	4	2
C22 : 5	1,5	3	1,5	2,5	1,5
C22 : 6	3	6	7,5	13	13

II.2. Corps gras d'origine végétale

II.2.1. Caractéristiques

Ces corps gras appelés huiles à cause de leur fluidité à température ambiante, sont extraites soit des graines (arachide, tournesol, colza, soja) ou des fruits dits « oléagineux » (olive, noix, amande). Pour une même espèce de plantes oléagineuses, la composition de la graisse varie beaucoup avec les conditions de culture (tel que la localisation géographique et climatique), la variété, l'année de la récolte. Les huiles sont consommées comme huiles pures ou sont utilisées comme mélanges d'huiles pour les fritures, huile de table...

II.2.2. Obtention

Les techniques de production artisanale ou industrielle d'huile à partir de fruits ou de graines sont basées sur le même principe. Elles comprennent essentiellement la trituration, l'extraction et selon le cas, le raffinage. La trituration, regroupe les opérations mécaniques et/ou chimiques qui vont conduire au déshuilage en optimisant le rendement et la qualité de l'huile obtenue. Si le process n'emploie que des opérations mécaniques (pression), les huiles peuvent être qualifiées de vierges; elles peuvent aussi être ultérieurement raffinées partiellement (par exemple, désodorisées) ou totalement (huiles de pression raffinées).

II.2.3. Principaux corps gras végétaux**II.2.3.1. Les huiles issues des fruits oléagineux**

La composition en acides gras de ces huiles est résumée dans le tableau III (a). L'activité enzymatique élevée dans les pulpes des fruits particulièrement celle des lipases limite la durée de stockage de ces huiles. La qualité de la matière première en entrée de process est essentielle pour pouvoir garantir la qualité de l'huile produite. Les oléagineux issus des fruits doivent donc être stockés le moins longtemps possible (à cause de leur teneur en eau qui limite la conservation) dans de bonnes conditions (température, humidité faible, aération) pour éviter hydrolyse et oxydation.

a) L'huile d'olive

Elle est extraite à partir de la pulpe de l'olive (*Olea europea*). Plus de 90% de la production provient des régions méditerranéennes (Espagne, Italie). En plus des conditions sous lesquelles l'huile est extraite, la qualité de l'huile peut être affectée par la maturité du fruit et les conditions du stockage. L'huile d'olive est une source essentielle d'acides gras mono insaturés (70 à 80 % des acides gras totaux) alors que sa teneur en acides gras saturés et polyinsaturés est faible (14 et 6% respectivement) (tableau IIIa). L'insaponifiable de l'huile d'olive comprend de nombreux composés mineurs à fonctions diverses : hydrocarbures, alcools, aldéhydes, cétones, esters. etc. Ces composés jouent un rôle dans l'arôme de l'huile vierge. Dans les huiles vierges, il y'a une relation entre les propriétés sensorielles et la teneur en acides gras libres.

Exemple : Extra vierge : flaveur aromatique agréable, AG libres <1%

Huile courante : flaveur moins aromatique avec AG libres jusqu'à 3%.

L'huile d'olive extra vierge peut être adultérée avec des huiles raffinées (lampantes). Dans ce cas, la concentration des impuretés (ester de stérol, triterpènes...) sont utilisés comme outils analytiques de différenciation.

b) L'huile de palme

La culture de palme est localisée dans l'ouest de Malaisie, Indonésie (et pays voisins). Les fruits fournissent deux types d'huile différente (à partir de la graine et l'autre du fruit). Les fruits sont d'abord traités pour inactiver l'activité élevée de lipase et séparer ainsi la pulpe de la graine. Les acides palmitique et oléique sont les acides gras les plus abondants. Environ 7 à 10% de triglycérides saturés (tableau IIIa). L'huile de palme est de couleur rouge-orange due aux carotènes présents, ces derniers contribuent avec les tocophérols à la stabilité et à la valeur nutritionnelle de cette huile. Elles sont pourtant utilisées dans l'industrie agroalimentaire pour maîtriser la texture des produits (comme par exemple dans les matières grasses à tartiner). Elles sont de bons composants pour la margarine, les biscuits ainsi que les fritures.

III.2.3.2. Les huiles des graines oléagineuses

Les graines broyées sont chauffées à la vapeur au environ 90°C pour faciliter l'extraction de l'huile. Ce traitement rompt toutes les cellules et dénature partiellement les protéines et inactive la plupart des enzymes. Les graines sont broyées afin d'augmenter la surface de contact avec le solvant pour assurer une bonne diffusion, ensuite le solvant est éliminé par distillation (figure 1). L'huile brute obtenue par pression ou solvant contient des débris de plantes, protéines et substances muqueuses qui seront éliminés par filtration.

Les graines récoltées sont souvent accompagnées de poussières et de débris divers qu'il convient d'éliminer par tamisage ou lavage. Ainsi nettoyées les graines sont décortiquées, puis broyées. L'huile est ensuite récupérée par pression en utilisant des presses continues à vis. Le tourteau contient encore quelques pour-cent d'huile. Cette huile résiduelle peut être éliminée par extraction avec un solvant. Ce dernier produit des huiles plus riches en composés mineurs (stérols, tocophérols) et en phospholipides. La très grande majorité des huiles produites suit un processus comportant en plus une étape d'extraction par solvant à partir du résidu de pression, appelé tourteau de pression. Pour certaines graines considérées comme peu riches en huile (< 25 %), telles que le soja ou le coton, l'étape de pré-pression mécanique n'est pas nécessaire; l'huile produite ainsi par extraction au solvant doit systématiquement être raffinée.

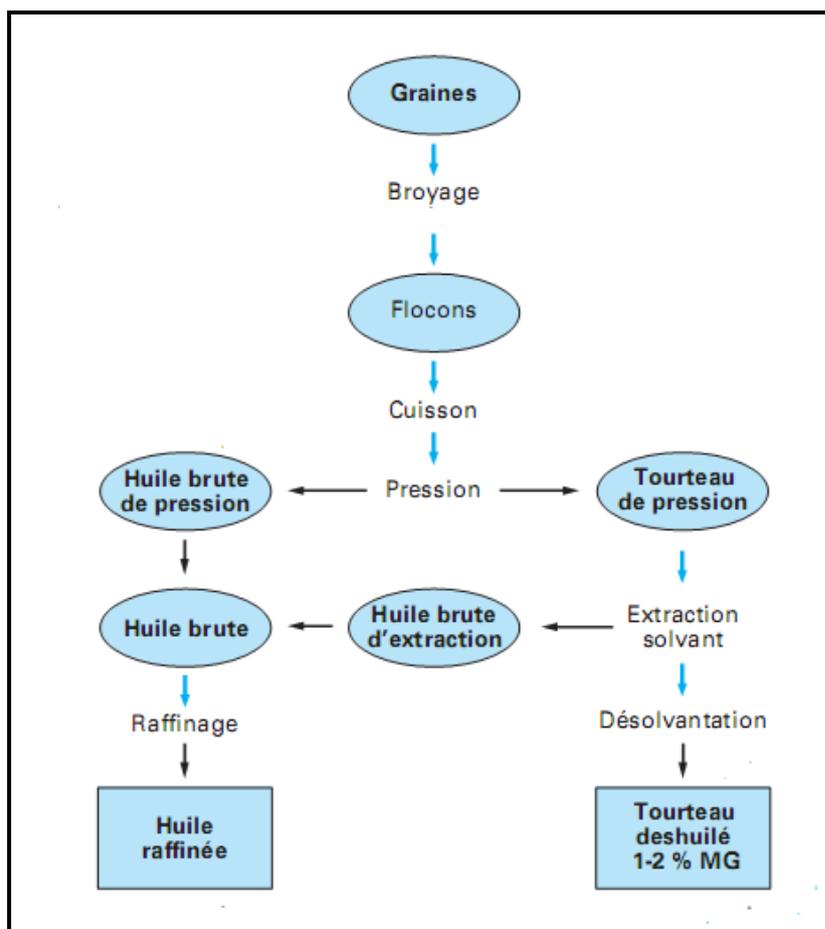


Figure 1 : Diagramme de fabrication d'huile et de tourteau à partir de graines.

Au niveau industriel, les huiles sont soumises à des techniques destinées à les rendre aussi douces et incolores que possible. Les méthodes de raffinage consistent en une démulcination par action de l'eau, puis neutralisation par la soude, décoloration et désodorisation.

Du point de vue de leur composition, les huiles végétales peuvent être classées;

a) Huiles riches en acides laurique et myristique

Les sources les plus importantes de ces huiles sont : la noix de coco, graines du palmier, babassu. La stabilité de ces huiles vis-à-vis de l'oxydation est liée à sa composition en acides gras (tableau IIIb). Du point de vue nutritionnel, ces huiles ne sont pas recherchées puisque les acides laurique et myristique sont connus comme étant les acides les plus hypercholestérolémiants, elles sont pourtant utilisées comme ingrédients importants des margarines végétales.

b) Huiles riches en acides palmitique et stéarique

Le beurre de cacao et ses sous produits sont les sources les plus importantes de ces huiles. Ces lipides sont caractérisés par une consistance dure et peuvent se cristalliser sous diverses formes polymorphiques. Leur point de fusion se situe entre 30 et 40°C. Ces lipides sont utilisés préférentiellement dans la fabrication du chocolat, confiseries, sucrerie.

Le beurre de cacao est le corps gras provenant des grains de cacao qui renferme une teneur entre 50 à 58% des lipides. Ce produit est légèrement jaune et présente une odeur agréable.

Parmi les produits commercialisés :

- **Le beurre de Karité** : est un produit obtenu à partir des graines du cacaoyer dans l'Ouest d'Afrique et dans d'autres régions. La teneur élevée en matières insaponifiables jusqu'à 11% présente un intérêt majeur.
- **Le beurre d'Illipé** : est un produit obtenu à partir des graines des plantes natives de l'Inde, Philippines. Il est considéré comme un corps gras comestible ayant une valeur dans les régions tropicales.

c) Huiles riches en acide palmitique

Les huiles appartenant à ce groupe renferment plus de 10% d'acide palmitique (tableau IIIId).

- **L'huile de coton** : elle est obtenue à partir des graines de plusieurs variétés de coton. L'huile brute est caractérisée par une couleur sombre (dû au gossypol et de ses dérivés), généralement rouge foncé avec une odeur distincte, elle renferme certaines substances nuisibles (gossypol) qui sont éliminées par raffinage et hydrogénation. A température +8°C, l'huile de coton devient trouble (ceci est dû à la cristallisation des triglycérides ayant un point de fusion élevé).

L'huile de coton est très riche en acide linoléique, indispensable pour l'alimentation humaine avec un taux de 50%, suivi des acides palmitique et oléique. Les acides gras insaturés sont largement majoritaires. L'huile de coton brute présente la particularité de contenir deux acides caractéristiques l'acide malvalique (C18) et l'acide sterculique (C19) (à dose élevée, ces acides peuvent entraîner des problèmes de toxicité (le raffinage réduit le taux de ces composés).

La fraction insaponifiable est de 0,6 à 1,5% (stérol, hydrocarbures, tocophérols, alcools triterpéniques). On a remarqué que le raffinage et la désodorisation font disparaître une quantité importante de stérol et de tocophérols.

Application

L'huile de coton est utilisée dans les recettes culinaires, dans les bains de friture (beignets, croquettes) et dans la pâtisserie traditionnelle. Les sous-produits de l'huilerie de coton entrent dans la fabrication du savon (soapstock) et des aliments pour le bétail.

- **Les huiles des céréales** : tous les céréales renferment des quantités importantes d'huile dans leur germe. Parmi lesquels on cite :
 - **L'huile de maïs** : cette huile est la plus importante ; elle est extraite à partir du germe collecté comme sous produit par pression et/ou extraction par solvant, puis cette huile brute est raffinée afin d'éliminer certains débris cellulaires. Cette huile est adaptée à la fabrication des margarines et mayonnaise mais utilisée préférentiellement comme huile pour assaisonnement et cuisson.

d) Huiles riches en acides oléique et linoléique, pauvres en acide palmitique

Plusieurs huiles appartiennent à cette catégorie (tableau IIIe).

- **L'huile de tournesol** : c'est l'huile issue des graines cultivés surtout en Europe. La pression des graines produit une huile légèrement jaune qui a une saveur douce. L'huile est adaptée à la consommation une fois clarifiée. Elle est utilisée en quantité importante dans l'assaisonnement, huile de friture ou comme matière première pour la fabrication des margarines. La composition en insaponifiable de l'huile de tournesol (0,5 à 1,5%) est de nature diverses : cires, glucides, stérols et antioxydants. Deux fractions sont importantes ; les stérols et les tocophérols.
- **L'huile de soja** : l'huile raffinée est légèrement jaune et présente une saveur douce. Cette huile renferme de faibles teneurs en acides gras ramifiés qui sont sensibles à l'oxydation par la lumière.

Certaines huiles sont utilisées comme matières premières pour la fabrication de margarine et des graisses émulsionnables.

- **L'huile d'arachide** : Les acides suivants : arachidonique (20:0), eïcosanoïque (20 :1), béhénique (22 :0), érucique (22 :1) et lignocérique (24 : 0) sont caractéristiques de ces huiles. Leur glycérol se cristallise au dessous de +8°C. Cette huile est composée de 47

% d'acides gras mono-insaturés, 32 % d'acides gras polyinsaturés et enfin 17 % d'acides gras saturés. Alors que la fraction insaponifiable est de 0,6 à 0,9% (stérol, hydrocarbures (squalène), tocophérol). L'huile d'arachide est utilisée en cuisine car elle est très stable, et résiste bien à la cuisson, même à haute température.

- **L'huile de colza :** cette huile est produite à partir des graines de deux espèces *Brasica napus* (Argentine) et *Brasica campestris* (Europe). Cette dernière produit légèrement moins d'huile et mûrit plus rapidement. Ces huiles renferment des teneurs élevées en acide érucique (45 et 50%).

L'huile de colza est utilisée comme huile comestible ; elle est sensible à l'autoxydation. Elle est saturée par hydrogénation et présente un point de fusion 32 et 34°C. Les acides gras monoinsaturés à longue chaîne carbonée, l'acide eicosénoïque (C20 :1) et l'acide érucique (C22 :1) caractérisent l'huile de colza et représentent presque la moitié des acides gras totaux de l'huile, cependant, la teneur totale en stérols et la proportion relative des différents stérols sont assez variables, où le β sitostérol et le campestérol constituent la plus grande partie des stérols (85 à 90% du total) et l' α et γ tocophérols, la quasi-totalité des tocophérols.

- **L'huile de sésame :** elle est obtenue à partir des graines de la plante (*Sesamum indicum L*) qui est largement cultivée en Inde, chine etc. Sous sa forme raffinée, l'huile est claire et résistante à l'oxydation stable grâce à la présence d'antioxygènes naturels spécifiques est utilisée pour la friture et l'assaisonnement.

L'huile de sésame renferme des quantités équivalentes d'acides oléique et linoléique ; cependant la quantité d'acide linoléique est faible. La teneur en insaponifiable est assez élevée : de 1 à 1,5% ou plus. L'insaponifiable contient une classe de produits spécifiques au sésame : la sésamine (300mg/100g) et la sésamoline (270mg/100g) qui conduit à la formation du sésamol et de sésaminol (antioxygènes puissants) au cours du raffinage (passage sur terre décolorantes) ou de l'hydrogénation : le sésamol disparaît au cours de la désodorisation. Dans certains pays, l'ajout de cette huile dans la margarine est requis afin d'identifier le produit comme margarine.

- **L'huile de lin :** Le lin oléagineux issu des graines donne de 30 à 40% de son poids en huile. Etant donné sa teneur élevée en acide linoléique, l'huile peut s'oxyder rapidement puisque l'oxydation implique la réaction de polymérisation, l'huile se solidifie, par

conséquent, elle est utilisée comme une base dans la fabrication de peinture et vernis, de toile cirée, d'encre d'imprimerie, de savon. Une quantité négligeable est utilisée comme une huile comestible. Cette huile renferme des composés de nature insaponifiable tels que (hydrocarbures, tocophérols, stérols...)

Remarque : la composition a de l'importance en ce qui concerne la stabilité thermique de l'huile. Les huiles contenant plus de 2% d'acide linoléique ne peuvent pas être employées pour la friture, car ce composant s'oxyde facilement en donnant des produits suspects (irritants et cancérigènes) ; elles ne doivent servir qu'à l'assaisonnement (colza, soja), ou aux cuissons légères à moins de 150°C (tournesol, maïs).

Tableau III : Composition moyenne en acides gras de quelques huiles végétales (%)

a) Huiles d'olive et de palme

Acide gras	Huile d'olive	Huile de palme
C14 : 0	0	1
C16 : 0	11,5	43,8
C16 : 1	1,5	0,5
C18 : 0	2,5	5
C18 : 1 (9)	75,5	39
C18 : 2 (9, 12)	7,5	10
C18 : 3 (9, 12, 15)	1	0,2
C20 : 0	0,5	0,5

b) Huiles riches en acides laurique et myristique (%)

	Palme (graine)	Noix de coco	Babassu
C8 : 0	6	8	4,5
C10 : 0	4	6	7
C12 : 0	47	47	45
C14 : 0	16	18	16
C16 : 0	8	9	7
C18 : 0	2,5	2,5	4
C18 : 1 (9)	14	7	14
C18 : 2 (9, 12)	2,5	2,5	2,5

c) Huiles riches en acides palmitique et stéarique

	Beurre de cacao	Beurre d'illipé	Beurre de karité
C16 : 0	25	28	7
C18 : 0	37	14	38
C18 : 1 (9)	34	49	50
C18 : 2 (9, 12)	3	9	5

d) Huiles riches en acide palmitique

	Grain de coton	Germe de maïs	Germe de blé
C14 : 0	1,5	0	0
C16 : 0	22	10,5	17
C18 : 0	5	2,5	1
C20 : 0	1	0,5	0
C16 : 1 (9)	1,5	0,5	0
C18 : 1 (9)	16	32,5	20
C18 : 2 (9, 12)	55	52	52
C18 : 3 (9, 12, 15)	0	0	10

e) Huiles riches en acides oléique, linoléique et faibles en acide palmitique

	Tournesol	Soja	Arachide	Colza	Sésame	Lin
C16 : 0	6,5	10	10	4	8,5	6,5
C18 : 0	5	5	3	1,5	4,5	3,5
C20 : 0	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	0
C22 : 0	0	0	3	0	0	0
C18 : 1 (9)	23	21	41	63	42	18
C18 : 2 (9, 12)	63	53	35,5	20	44,5	14
C18 : 3 (9, 12, 15)	<0,5	8	0	9	0	58
C20 : 1 } C20 : 2 }	1	3,5	1	1	0	0
C22 : 1 (13)	0	0	-	0,5	0	0

Chapitre II

Constituants des huiles

Chapitre II : Constituants des huiles.**I. Constituants majeurs**

Les huiles sont des mélanges complexes constitués de:

- 97 à 99 % de triglycérides ou acylglycérols ;
- 1 à 2 % d'acides gras libres, de phospholipides, mono et diglycérides ;
- 0,5 à 1 % de composés mineurs : pigments, hydrocarbures, stérols, vitamines, alcools.

I.1. Acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques aliphatiques à chaîne carbonée plus ou moins longue. Un acide gras est constitué d'atomes de carbone (C) formant la chaîne carbonée, d'atomes d'hydrogène (H) saturant les liaisons autour du carbone et d'oxygène (O) en bout de chaîne (groupement carboxyle COOH). Les acides gras sont linéaires, à nombre pair de carbone, soit saturés, ou insaturés. L'autre extrémité de la chaîne se termine par un groupe méthyl CH₃. Les acides gras se distinguent par :

- a) Le nombre d'atomes de carbone : il varie de 4 à 34. Ce nombre est le plus souvent pair (règne végétal), parfois impair (règne animal).
- b) l'insaturation (Δ) ou nombre de doubles liaisons (C=C). On trouve à l'état naturel entre 0 et 6 doubles liaisons.
- c) La position des doubles liaisons (isomérisation de position)
- d) La forme des doubles liaisons (isomérisation géométrique) : dans le règne végétal, les doubles liaisons sont de la forme cis (courbure à la molécule). Les acides gras trans sont rarement présents.

I.1.1. Acides gras saturés

Un acide gras saturé est un acide gras totalement saturé en hydrogène : toutes les liaisons entre les carbones sont simples (pas de liaisons doubles). Les acides gras saturés ont pour formule chimique générale : **H₃C — (CH₂)_n — COOH**

a) Acides gras à nombre pair de carbone

C'est le groupe le plus important : les acides les plus abondants sont 12, 14, 16, 18 : on distingue dans les huiles :

- Acides courts (C4-C8): l'huile de palme contient de fortes proportions de ces acides
- Acides moyens (C8-C12) : constituants majeurs des huiles « lauriques »

- Acides long (C14-C18): tel que l'acide palmitique qui est prédominant dans les huiles végétales
- Acides très long (à partir de C20): sont présents en faible prortion dans les huiles végétales.

Nomenclature : les acides gras saturés sont désignés soit par un nom usuel en rapport avec leur origine, soit par la nomenclature officielle des acides carboxyliques (tableau IV). Le nom systématique s'écrit : n-[nc] an oïque

- n : indique que l'acide gras est normal (chaîne non ramifiée)
- [nc] : le nombre de carbone
- an : indique que la chaîne est saturée

Tableau IV: Quelques acides gras saturés.

nC	Nom systématique	Nom usuel
4	n-butanoïque	butyrique
6	n-hexanoïque	caproïque
8	n-octanoïque	caprylique
10	n-décanoïque	caprique
12	n-dodécanoïque	laurique
14	n-tétradécanoïque	myristique
16	n-hexadécanoïque	palmitique
18	n-octadécanoïque	stéarique
20	n-eïcosanoïque	arachidique
22	n-docosanoïque	béhénique
24	n-tétracosanoïque	lignocérique
26	n-hexacosanoïque	cérotique

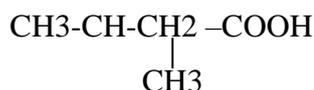
b) Acides gras à nombre impair de carbone

Ils sont peu répandus, quelques uns présents dans certaines huiles : acide margarique (C17) présent dans les huiles d'olive et d'arachide, l'acide pentadécylique (C15) présent dans le beurre.

c) Acides gras ramifiés

Ils sont caractérisés par la présence d'un groupement méthyl fixé sur l'avant dernier carbone (n-1) désigné par le préfixe « iso » ou (n-2) antéiso, ils sont rencontrés dans certaines huiles marines....

Exemple : acide isovalérique : acide méthyl3butanoïque : présent dans les huiles de poissons et de mammifères marins



I.1.2. Acides gras insaturés

Un acide gras insaturé est un acide gras contenant une ou plusieurs insaturations (présence de doubles liaisons carbone=carbone). Il est monoinsaturé s'il contient une seule double liaison carbone=carbone et polyinsaturé s'il contient deux ou plusieurs doubles liaisons carbone=carbone. La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérisie cis – trans (figure 2). Cependant les acides gras naturels sont généralement de configuration cis.



Figure 2: Configurations *cis* et *trans* des acides gras insaturés.

I.1.2.1. Acides gras monoéniques (monoinsaturés) (AGMI)

Ce sont des acides gras qui contiennent une seule double liaison. Ils présentent une formule générale semi-développée : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_x - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_y - \text{COOH}$ où $x+y=n-4$.

Pour une même formule chimique, il peut donc exister un grand nombre d'isomères, en fonction de la position de la double liaison, mais aussi en fonction de la configuration cis ou trans. Ainsi, lorsque des isomères sont pourvus d'une double liaison dont la position n'est pas identique, ils sont appelés des isomères de structure ou isomères constitutionnels.

Les principaux acides gras peuvent être regroupés en deux séries selon que la double liaison est en position 9 ou (n-9)

a) **Acides monoéniques à double liaison en 9** : les acides les abondants sont généralement pairs, ils renferment 12 à 24 atomes de carbone.

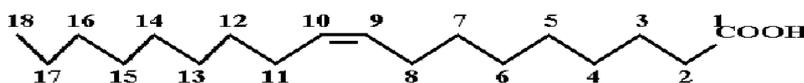
Exemple : acide myristoléique C14 :1 (n-5) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

Acide palmitoléique C16 :1(n-7) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

b) **Acides monoéniques à double liaison en n-9** : ces acides sont la conséquence d'un allongement ou d'un raccourcissement de la chaîne oléique (biosynthèse).

Exemple 1 : l'acide oléique C18 : 1 ω9. C'est un acide gras très abondant dans les huiles végétales et animales; l'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (ω9) ce qui s'écrit C18 :1 ω9.

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$



Exemple 2: Acide érucique C22:1 (n-9) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{COOH}$

Acide nervonique C24:1(n-9) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{13} - \text{COOH}$

c) Isomères de position de l'acide oléique

Les huiles végétales et en particulier les huiles de pulpe renferment une proportion importante d'acide octadécénoïque (C18 :1 (n-7)), il s'agit d'un isomère de l'acide oléique.

Exemple : dans les huiles hydrogénées, on trouve divers acides octadécéniques provenant de l'hydrogénation partielle des acides polyéniques présents dans ces huiles avant hydrogénation.

I.1.2.2. Acides gras polyéniques (polyinsaturés) (AGPI)

Ils contiennent deux ou plusieurs doubles liaisons carbone=carbone. Les acides gras polyinsaturés à plus de 4 doubles liaisons, tels que l'acide eicosapentaénoïque (C20:5 (5,8,11,14,17)), l'acide docosapentaénoïque (C22:5 (4,8,12,15,19)) et l'acide docosahexaénoïque (C22:6 (4,7,10,13,16,19)), sont présents dans les huiles marines. En effet, les acides eicosapentaénoïque et docosahexaénoïque peuvent être isolés à partir de l'huile de hareng ou de foie de morue, où leurs teneurs atteignent 9%, tandis que l'acide docosapentaénoïque se rencontre dans presque toutes les huiles d'origine marine.

- **Nomenclature:** ces acides gras possèdent un nom commun lié à leur origine et un nom systématique décrivant leur structure. Un acide gras est dénommé à partir du nom du radical alkyle correspondant complété par le suffixe oïque. Le nom du radical se terminant par an, én, dién, trién, yn... selon qu'il s'agit d'un acide saturé, monoénique, diénique, triénique ou acétylénique... La position de toute double liaison est définie devant le nom du radical et du suffixe, le numéro du rang du premier atome de carbone de la liaison multiple considérée (figure 3).

La forme géométrique de toute liaison éthylénique est définie par les termes cis (c) ou trans (t). Le chiffre et la lettre repères doivent être placés après le nom du radical et dans cet ordre. Un substituant ou une fonction secondaire sont pris en compte en plaçant, avant le nom du radical, l'indication nécessaire suivie du rang de l'atome de carbone auquel il ou elle est lié. Les acides gras insaturés sont désignés selon les mêmes règles qui précisent en outre la nature de l'isomère cis-trans (tableau V).

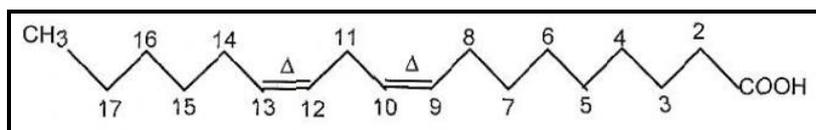


Figure 3: Acide 9c, 12c octadécadiénoïque.

Tableau V : Quelques acides gras insaturés

Nom systématique	Nom usuel	Symbole	Série
cis-9-hexadécénoïque	Palmitoléique	C16 :1(9)	ω 7
cis-9-octadécénoïque	Oléique	C18 :1(9)	ω 9
Cis-9-12 octadécadiénoïque	Linoléique	C18:2(9,12)	ω 6
Cis-9-12-15octadécatriénoïque	Linoléinique	C18 :3(9,12,15)	ω 3
Cis-5-8-11-14 eïcosatétraénoïque	Arachidonique	C20 :4(5,8,11,14)	ω 6
Cis-5-8-11-14-17eïcosapentaénoïque	Eicosapentaénoïque	C20 :5(5,8,11,14,17)	ω 3

Nomenclature symbolique : Il est fréquemment commode de remplacer le nom d'un acide gras par un symbole (figure 4). Ces acides répondent à la formule générale : $Ca:x (n-y)$,

a : nombre d'atomes de carbone ;

x : nombre de doubles liaisons ;

n : Carbone du méthyle (CH₃) terminal ;

y : Premier carbone engagé dans une double liaison en comptant à partir du carbone n.

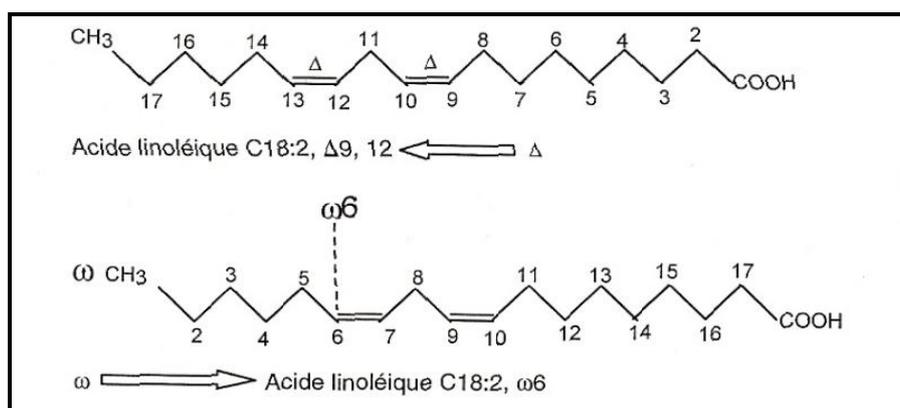


Figure 4 : Nomenclature des acides gras : exemple de l'acide linoléique.

Les acides gras polyinsaturés peuvent être répartis en groupes comme suit :

a) Acides polyéniques à méthylènes centraux : ils sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs diènes 1-4 (-CH=CH-CH₂-CH=CH-). Chaque double liaison est séparée de la double liaison la plus proche par un seul méthylène, les acides gras majeurs sont :

Acide linoléique C18 :2 (n-6) : abondant dans certaines huiles végétales (soja, tournesol, mais..) CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

Acide α-linolénique C18 :3 (n-3) : présent en quantités importantes dans certaines huiles végétales (coton, colza) CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂) - CH=CH-CH₂-COOH

b) Autres acides gras polyinsaturés : on distingue

- **Acides gras à double liaison conjuguée :** acide éléostéarique C18 :3 (9,11,13), il s'agit d'un isomère conjugué de l'acide linoléique, présent dans certaines huiles tropicales;

Formule chimique : CH₃-(CH₂)₃-CH=CH -CH=CH-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

- **Acides gras à double liaison écartée :** ces acides sont rencontrés dans les huiles de poisson; on cite l'acide hiragonique : acide hexadécatriène 6, 10, 14oïque

Formule chimique: CH₃-CH=CH-(CH₂)₂-CH=CH-(CH₂)₂-CH=CH-(CH₂)₄-COOH

I.1.2.3. Acides cycliques: certains sont présent à l'état de traces dans l'huile de coton.

L'acide malvalique: CH₃-(CH₂)₇-C=C-(CH₂)₆-COOH



L'acide sterculique: CH₃-(CH₂)₇-C=C-(CH₂)₇-COOH

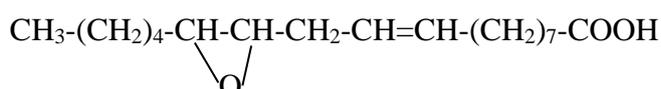


I.1.2.4. Acides à fonction secondaire: les fonctions secondaires présentes dans certains acides gras naturels sont des fonctions oxygénée, alcool, cétone....

a) Hydroxyacides: l'acide ricinoléique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Cet acide est caractéristique de l'huile de ricin constituant environ 90% des acides gras totaux. Ainsi il peut servir comme indicateur de la présence de cette huile dans les mélanges d'huiles comestibles.

b) Epoxyacides : tel que l'acide vernolique : acide époxy12-octadécène9oïque

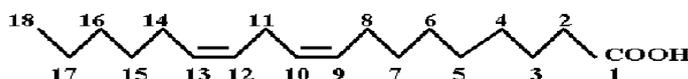


En diététique, les acides gras insaturés sont classés par série et non par la chaîne, deux familles principales

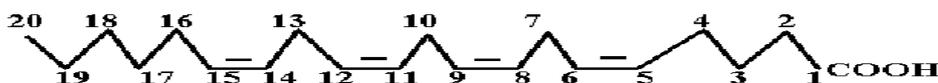
1. Famille linoléique ($\omega 6$)

Exemple 1: Acide linoléique C18 : 2 $\omega 6$

L'acide linoléique est un acide gras indispensable. C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons ω en positions 6 et 9.

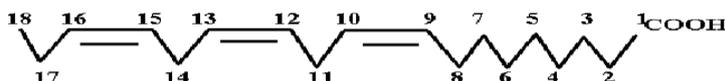


Exemple 2: Acide arachidonique C20 : 4 $\omega 6$. Cet acide possède 4 doubles liaisons ω en positions 6, 9, 12, et 15. Dans l'organisme, cet acide provient de l'acide linoléique. En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide arachidonique devient indispensable.



2. Famille linoléique ($\omega 3$)

Exemple : Acide α linoléique C18 : 3 $\omega 3$: cet acide possède 3 doubles liaisons ω en positions 3, 6, et 9.



Les compositions qualitatives des huiles sont rarement significatives ; les différentes huiles renferment un nombre important de constituants identiques. Cependant, la présence d'acides gras particuliers (acide ricinoléique de l'huile de ricin) ou plus fréquemment de groupe d'acides gras (moyen, long, très long) permet parfois une identification qui reste le

plus souvent globale, donc les compositions quantitatives sont beaucoup plus caractéristiques et spécifiques.

I.2. Glycérides : les huiles sont constituées de mélanges d'esters appelés mono-, di- ou triacylglycérols (mono-, di- ou triglycérides). Ce sont des lipides neutres.

a) Triglycérides : un triglycéride est constitué d'une molécule de glycérol estérifié par trois molécules d'acides gras semblables ou différents (figure 5). On distingue les triglycérides homogènes ou mixtes ; le triglycéride dit homogène lorsqu'il est formé d'une molécule de glycérol liée à trois molécules d'un même acide gras ($R_1=R_2=R_3$). Dans le cas contraire, le glycéride est dit mixte.

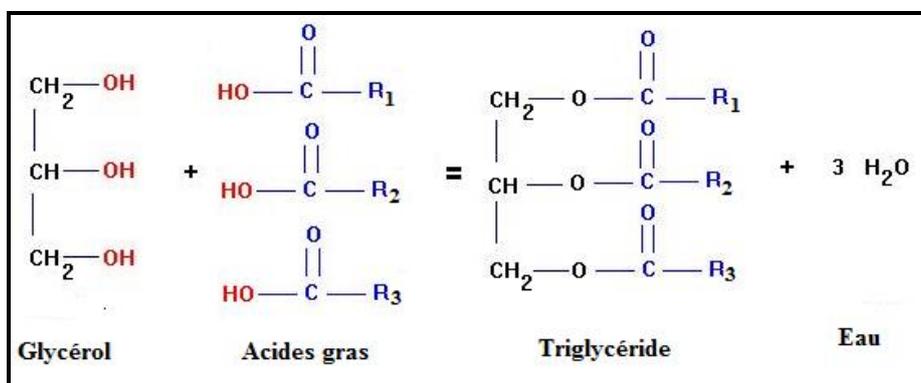
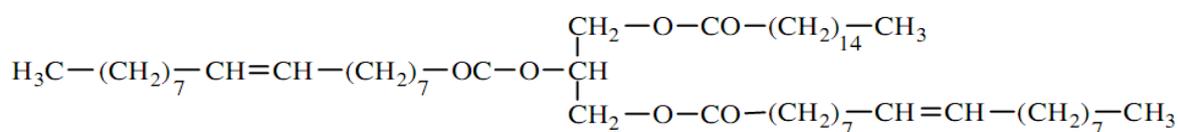


Figure 5: Formation d'un triglycéride

La distribution des acides gras sur la molécule de glycérol ne se fait pas au hasard. Pour certaines graisses, il ya préférence pour certains acides gras quant aux positions α , β et $\acute{\alpha}$. Dans les huiles végétales, l'acide linoléique occupe la position β du glycérol avec des proportions de 70% suivi de l'acide oléique. Cependant, les acides gras saturés se situent en position α et $\acute{\alpha}$ (positions externes).

Nomenclature : elle est basée sur le principe que les radicaux acyl substituent le glycérol. Le nom systématique du radical correspondant à chaque acide gras étant suivi du numéro de carbone auquel il est rattaché. Si une même chaîne est présente plusieurs fois, le nom de son radical est précédé par de di, tri....Suivi du numéro des carbones auxquels ce type de chaîne est rattaché :

Exemple : 1-palmityl-2,3-dioléyl-sn-glycérol



Numérotation symbolique : les abréviations sont placées à la suite les unes des autres dans l'ordre de la numérotation de la chaîne:

Exemples : Palmito 1, Oléo2 , Stéarine3 : POS; Dipalmito 1,3 Oléine 2 : POP.

La lettre **Z** donne le nombre possible des différents triglycérides qui peuvent exister dans une huile, où le **n** est le nombre des différents acides gras identifiés dans cette huile.

$$Z = (n^3 + n^2) / 2$$

Exemple : Pour $n=3$, le nombre possible des triglycérides est égal à 18. Cependant, le cas où l'huile contient seulement 3 acides gras est rarement présent dans la nature. Naturellement, la valeur **Z** tient en compte également du nombre possible d'isomères de position à l'intérieur d'une molécule.

a) Glycéride partiels : l'acylation du glycérol par un ou deux acides gras conduit aux glycérides partiels : monoacylglycéride, diglycéride ; ces molécules sont dotées de propriétés émulsifiantes et sont utilisées en technologie alimentaire. Cependant leur présence dans les huiles comestibles est très faible ; en effet, leur teneur peut augmenter par action des hydrolases durant le stockage ou transformation.

II. Constituants mineurs

Les huiles renferment, en plus des triglycérides qui en sont les constituants lipidiques largement majoritaires, des quantités parfois importantes de différents composés appelés constituants mineurs, représentés par les phosphatides, les cérides, les constituants de l'insaponifiable, les chlorophylles et les produits d'altération.

II.1. Phospholipides

Ce sont des esters de glycérol dont une fonction alcool est naturellement estérifiée par une molécule d'acide phosphorique. Ces molécules sont dites amphiphiles car elles possèdent un pôle hydrophile et un pôle lipophile et ont donc des propriétés émulsifiantes. Elles sont réparties en deux familles :

II.1.1. Glycérophospholipides

a) Phosphatidyl-aminoalcools : ils sont des dérivés de l'acide phosphatidique (figure 6); en effet, l'acylation du phosphoryl3-glycérol par deux molécules d'acides gras conduit aux acides phosphatidique (figure 5). Ces derniers ne sont pas normalement présents dans les

comprennent principalement des hydrocarbures aliphatiques (saturés et insaturés), des hydrocarbures triterpéniques ou tétraterpéniques, des alcools triterpéniques, penta- ou tétracycliques, des 4-méthylstérols, des carotènes, des xanthophylles, des alcools gras (produits de saponification des cires), et des vitamines (A, D et E).

II.3.1. Triterpènes et leurs dérivés : Il s'agit d'alcool triterpéniques, ainsi que des produits d'évolution de certains d'entre eux, les 4-méthylstérols (minoritaires) et les stérols (entre 1 à 3%) représentant 30 à 70% de l'insaponifiable. En effet, les lipides isopréniques dérivent tous d'un précurseur commun : l'isoprène (ou 2 méthyl-butan-1,3-diène). On distingue : les stéroïdes et les terpènes.

- a) **Alcools triterpéniques :** dans le règne végétal, les alcools triterpéniques rencontrés le plus fréquemment sont le cycloarténol, le 24-méthylène-cycloartanol, les α et β -amyrines. L'huile de pépin de raisin et l'huile d'olive contiennent des diols rarement rencontrés ailleurs, l'érythrodiol et l'uvaol.
- b) **Les 4-méthylstérols :** ils sont en faible quantité dans la fraction triterpénique d'un corps gras : ils représentent le plus souvent de 1 à 5% de l'insaponifiable.
- c) **Stérols :** Ce sont des molécules à plusieurs cycles (tétracycliques le plus souvent 27, 28 ou 29 atomes de carbone), de poids moléculaire élevé, avec une fonction alcool : on les trouve à l'état libre ou estérifié par un acide gras. Dans le règne animal, le principal stérol est le cholestérol ; dans le règne végétal, on parle de phytostérols dont le principal est le β -sitostérol. Ils représentent 30 à 60% de l'insaponifiable.

La majorité des huiles végétales contiennent 1 à 5g de stérols/kg d'huile, soit 100 à 500mg/100g d'huile (tableau VI). La classe de stérols majoritairement représentée dans les huiles végétales correspond à celle des déméthylstérols. Leur proportion atteint 85% pour la plupart des huiles végétales. Les huiles végétales contiennent des phytostérols et leurs dérivés hydrogénés.

Le stérol le plus abondant dans le règne végétal est le sitostérol (appelé avant β -sitostérol), suivi du campestérol, du stigmastérol... (rencontrés dans plusieurs huiles végétales).

Dans les huiles de poisson, le cholestérol peut être soit exclusif, soit fortement majoritaire. La détermination de la composition stérolique d'une huile végétale constitue un critère d'identification de son origine botanique.

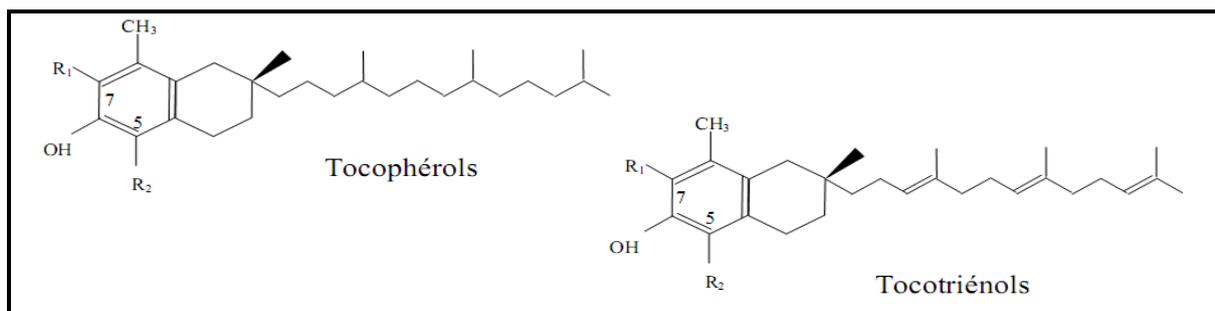
Tableau VI: Composition en stérols majeurs des principales huiles végétales (g/kg).

Huiles	Phytostérols totaux	β -sitostérol	Campestérol	Stigmastérol	$\Delta 5$ avénastérol
Colza	5,13-9,79	2,84-3,58	1,56-2,48	0,02-0,04	0,13-0,19
Tournesol	3,74-7,25	4,65	0,69	0,75	0,28
Soja	2,29-4,59	1,22-2,31	0,62-0,76	0,45-0,76	/
Olive	1,44-1,50	1,18-1,21	0,05	0,01	0,17-0,18
Palme	0,71-1,17	0,72	0,23	0,04	0,02

II.3.2. Vitamines liposolubles : les huiles peuvent renfermer une quantité plus au moins importante des vitamines A,D,E. Ce groupe de substances importantes au plan physiologique nutritionnel est représenté par les vitamines D et E. Les vitamines ou provitamines D2 et D3 (calciférol) qui, en réalité, appartiennent au groupe des stérols.

- **La vitamine E (tocophérols) :** les tocophérols et tocotriénols (ou tocots) regroupés sous le nom générique de vitamine E, sont deux grandes familles. Du point de vue structural, les tocophérols désignent un ensemble de molécules composées d'un noyau 6-OH chromane, et d'une chaîne latérale à 16 atomes de carbone. La chaîne carbonée existe sous deux formes: une forme comprenant trois insaturations: ce sont les tocotriénols; et la forme totalement saturée qui caractérise les tocophérols (figure 10).

Les tocophérols sont au nombre de quatre isomères (α , β , γ , δ) constitués d'une chaîne carbonée associée à un groupement quinone; ils ont essentiellement des propriétés antioxydantes (en particulier vis à vis des acides gras polyinsaturés) et se trouvent en quantité notable dans les huiles végétales (tournesol, maïs, soja, colza) ; ils possèdent également une activité vitaminique E, la plus forte étant celle de l' α -tocophérol (tableau VII). Les tocophérols et les tocotriénols représentent de 200 à 1200mg/Kg d'huile végétale non raffinée ; les huiles de poisson en contiennent de 500 à 600mg/Kg (poissons maigres) ou de 100 à 200mg/Kg (poissons gras). Le raffinage peut éliminer une forte proportion des tocophérols.



Forme	R1 (position 5)	R2 (position 7)
α	CH ₃	CH ₃
β	CH ₃	H
γ	H	CH ₃
δ	H	H

Figure 10 : Structures des tocophérols et tocotriénols.

Tableau VII : Teneurs en tocophérols ou tocotriénols totaux de quelques huiles végétales et pouvoir vitaminique E global (en α-tocophérol équivalent).

Huile/corps gras	Tocophérols totaux (mg/100 g d'huile)	Formes majoritaires	Pouvoir vitaminique E pour 100 g d'huile ...
Olive	5-15	α	5-10
Pépins de raisin	30-50	α, γ tocotriénols	10-30
Noisette	30-55	α	30-55
Noix	55-60	γ	5-10
Colza	60-90	γ	20-40
Palme	30-100	tocotriénols	10-30
Arachide	30-100	α	5-30
Tournesol	70-120	α, γ	45-110
Soja	80-170	γ, δ	10-40
Germe de maïs	110-185	γ	10-40
Germe de blé	300-350	α, β	135-225

- **La vitamine A:** est plutôt concentrée dans les corps gras d'origine animale (beurre, huile de poisson). La vitamine A1 présente dans l'huile de foie de morue (300mg/Kg), les huiles végétales sont dépourvues.
- **La vitamine K:** permet une coagulation normale et évite les hémorragies. L'huile de soja est une source de cette vitamine.

- **La vitamine D:** est contenue en grande quantité dans les poissons gras et les huiles de poisson (huile de foie de morue 2 à 3mg/Kg). Les deux substances naturelles abondantes que l'on trouve sont la vitamine D2 ou ergocalciférol, formée à partir de l'ergostérol (abondante dans l'huile de germe de blé), et la vitamine D3 ou cholécalciférol formée à partir du 7-déhydrocholestérol (huiles de poissons). (figure 11).

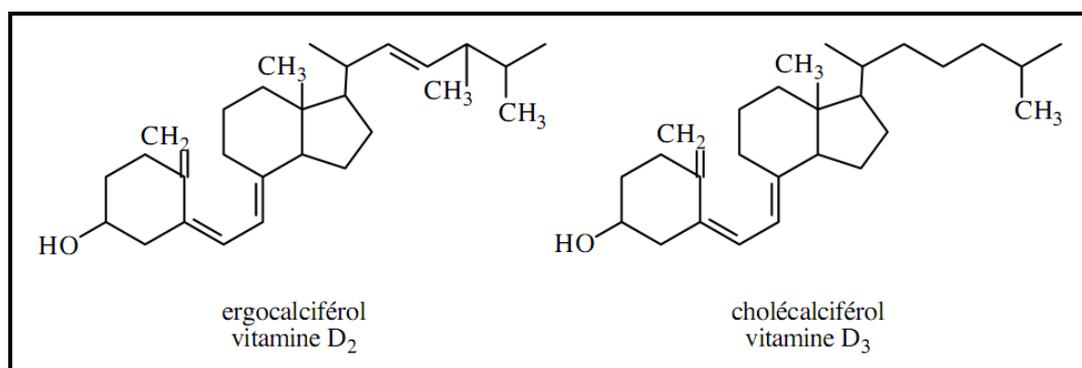


Figure 11 : Structure des vitamines D₂ et D₃.

II.2.3. Alcools gras : ces composés insolubles, proviennent le plus souvent de l'hydrolyse d'esters divers. Les alcools primaires aliphatiques, à longue chaîne linéaire, saturés ou monoinsaturés, peuvent être présents à l'état libre ou provenir de l'hydrolyse basique des cires. Le phytol provient de la saponification des chlorophylles.

II.2.4. Hydrocarbures : la quantité totale est de l'ordre de 10% de la fraction insaponifiable, sauf certains comme le beurre de karité, qui contient de 1 à 3% d'hydrocarbures polyisopréniques.

- **les hydrocarbures aliphatiques :** saturés ou insaturés, qui ont une condensation en carbone comprise entre 11 et 35, constitue notamment des cires et cutines de divers tissus végétaux. Ce sont des constituants des cires et cutines de divers tissus végétaux (huile d'olive)
- **Les hydrocarbures d'origine triterpénique :** exemple : le squalène, hydrocarbure hexa-insaturé à 30 atomes de carbone, précurseur des terpènes (huile de foie de poisson, huile d'olive, de riz... Comparativement aux végétaux et aux autres huiles végétales, l'huile d'olive contient des quantités élevées de squalène. Une fois absorbés, les squalènes sont convertis en cholestérol.

II.2.5. Caroténoïdes : les caroténoïdes sont des hydrocarbures fortement insaturés, formés d'unités isopréniques liées, ou leurs dérivés oxydés. Ils contribuent à la couleur des huiles ; ces pigments naturels sont éliminés en grande partie par le raffinage. A titre indicatif, l'huile de palme particulièrement riche en carotènes en contient de 500 à 800 mg/kg. Ce sont des tétraterpènes

- Les carotènes : ces composés sont toujours colorés, du fait de la présence de doubles liaisons conjuguées, et contribuent à la coloration des huiles végétales. Les principaux carotènes sont le β -carotène, le lycopène...
- Les xanthophylles : substances oxygénées également colorées qui sont des carotènes portant diverses fonctions oxygénées (alcools, cétones, époxydes...). Les principales rencontrées sont la zéaxanthine de l'huile de maïs et la lutéine.

II.4. Chlorophylles et dérivé : ce sont des pigments verts des végétaux. La perte de cation magnésium, qui intervient lors du chauffage en milieu légèrement acide (comme lors du traitement des huiles végétales), les transforment en phéophytines également lipophiles.

II.5. Produits d'altération: les huiles brutes obtenues industriellement à partir de matières premières stockées parfois pendant une longue période contiennent des AG libres, conséquence d'une dégradation biochimique des triglycérides et des produits d'oxydation dus à l'action de l'oxygène de l'air, pouvant engendrer des saveurs désagréables, des « acides oxydés ».

Chapitre III

Propriétés physico-chimiques des

Corps Gras

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) (figure 12).

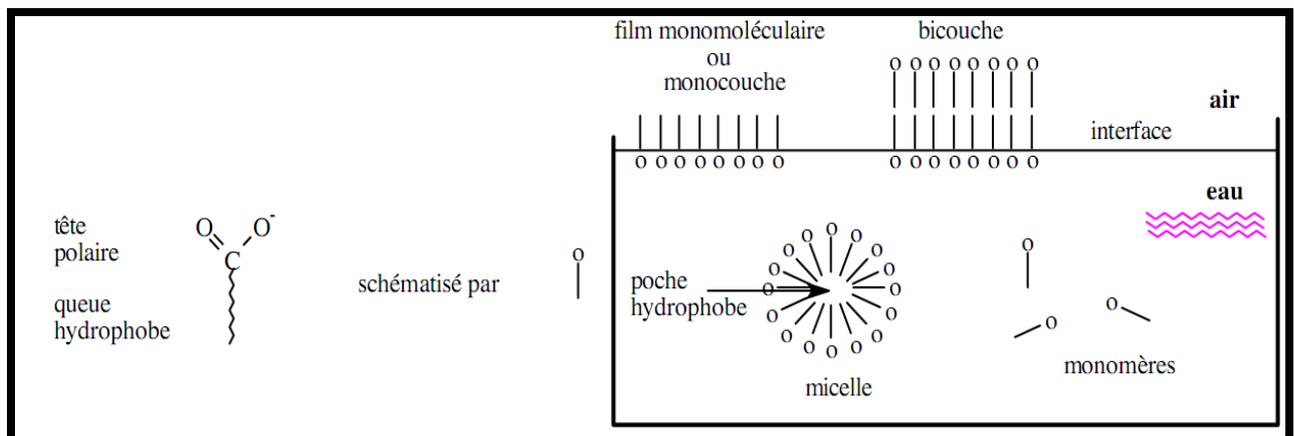


Figure 12: solubilité des acides gras

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 (figure 13). A température ordinaire (20° C) les acides gras sont liquides si $n < 10$ C et solides si $n = 10$ C.

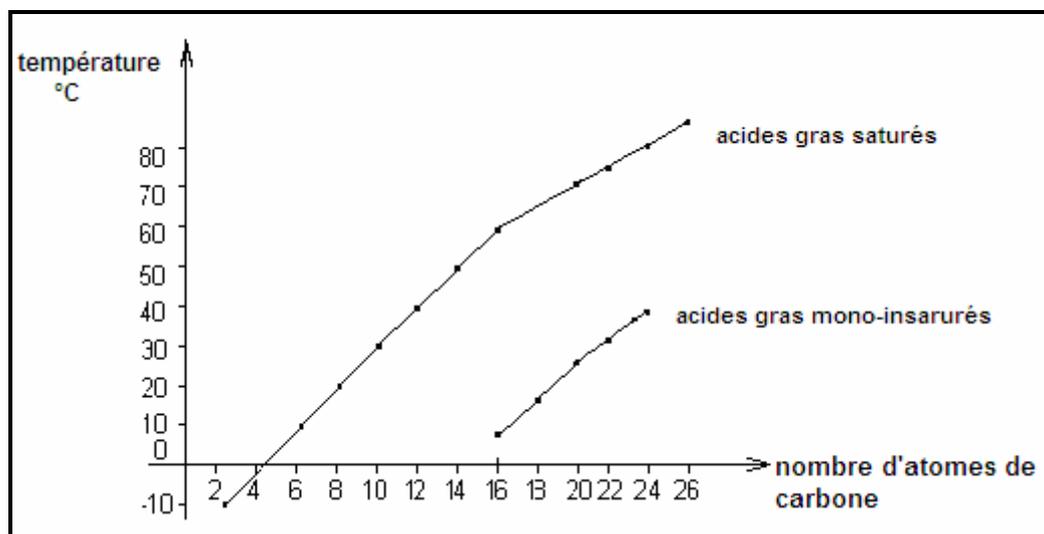


Figure 13: Variation du point de fusion avec la longueur de la chaîne et de saturation.

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).

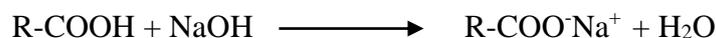
I.1.4. Propriétés spectrales : les acides gras sont incolores. Dans les milieux naturels, par exemple les huiles, la couleur ambrée provient de constituants liposolubles comme les carotènes. Les acides gras à doubles liaisons maloniques n'ont pas de spectre U.V., mais par chauffage en milieu alcalin 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 -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.



Cette réaction est surtout exploitée avec l'iode et le brome pour évaluer le degré d'insaturation des acides gras. Il s'agit en fait d'une évaluation de l'aptitude des acides gras à rancir : plus il y'a des insaturations sur l'acide gras, plus il serait sensible à l'O₂.

Selon l'indice d'iode, les huiles peuvent être classées : siccatives, semi-siccatives et non siccatives ;

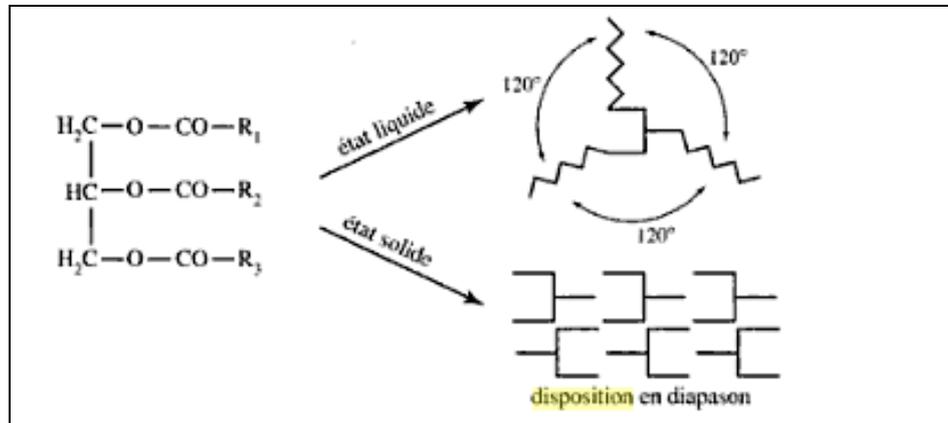
Type d'huile	Indice d'iode	Exemple
Siccative	> 150	L'huile de lin
Semi-siccative	110 à 150	L'huile de soja
Non siccative	0 à 110	L'huile de ricin

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.

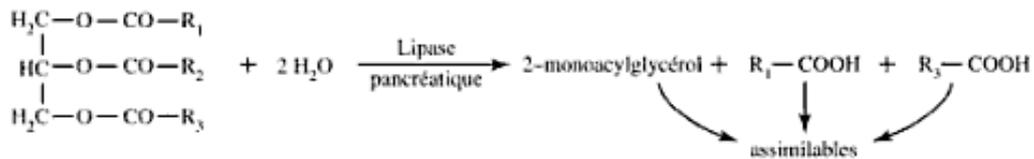
La présence d'acides gras à chaînes courtes ou d'acides gras insaturés, abaisse le point de fusion. Ce qui donne des triglycérides liquides à température ordinaire.

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.

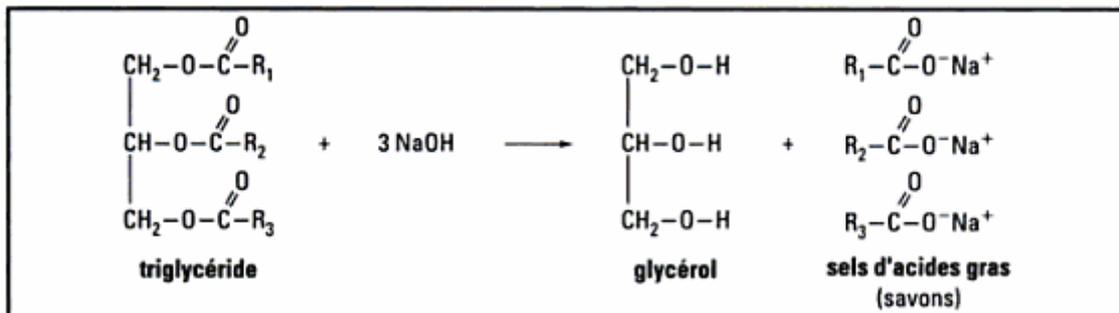
II.2. Propriétés chimiques des triglycérides

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.



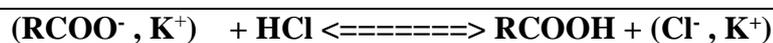
- ❖ **Indice de Saponification (I.S)** : est la masse en mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et pour saponifier les acides gras estérifiés contenus dans un gramme de matière lipidique.



Saponification d'un triglycéride

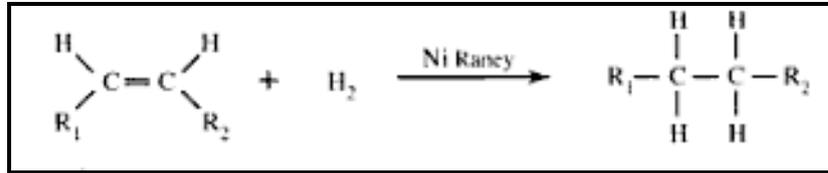
En industries agroalimentaires, la réaction de saponification est utilisée pour éliminer l'excès d'acidité des huiles alimentaires brutes (opération de neutralisation) et pour la production du savon.

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

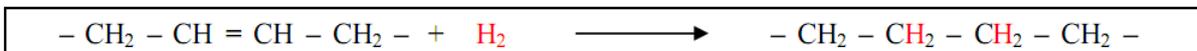
En présence d'hydrogène et d'un catalyseur. Les doubles liaisons des acides gras insaturés des triglycérides sont saturées. Le point de fusion du produit s'élève et les huiles deviennent solides.



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 (H₂) 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 linoléique (3 doubles liaisons), l'acide linoléique 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 (figure 14); 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.

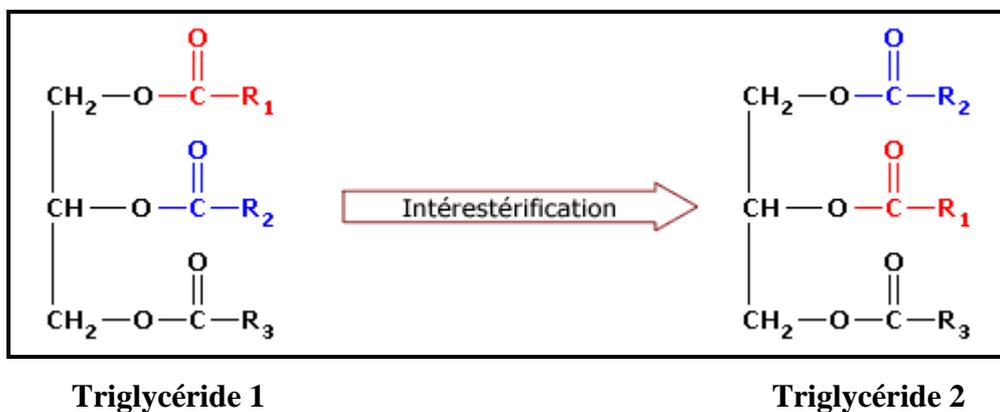


Figure 14 : Réaction d'interestérisation.

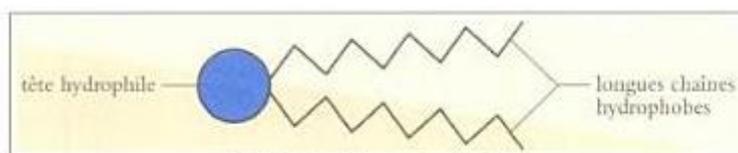
III. Propriétés des glycérophospholipides

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

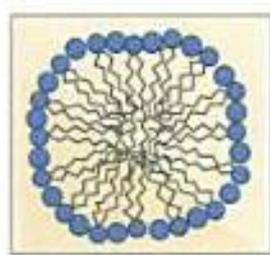
Les phospholipides qui sont des triglycérides complexes portent d'une part une liaison OH sur le groupe phosphorique et d'autre part une fonction amine. Ces deux parties confèrent aux phospholipides un caractère hydrophile qui se superpose au caractère hydrophobe du reste de la molécule.



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 (figure 15). 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.

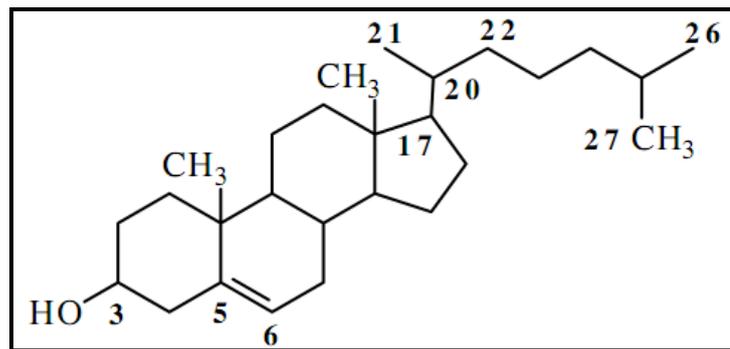


Figure 15 : Structure du cholestérol.

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

Chapitre IV

Propriétés nutritionnelles des

Corps Gras

Chapitre IV : Propriétés nutritionnelles

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 LDL-cholestérol 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 (ω 6) et l'acide α -linoléique C18:3 (ω 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 ω 6 et ω 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 α -linoléique) entrent tout d'abord en compétition pour les enzymes impliquées dans la biosynthèse des AGPI à longue chaîne, en particulier pour les désaturases (figure 16). En conséquence, un apport alimentaire excessif d'acide linoléique (oméga 6) inhibe par compétition la bioconversion de l'acide α -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.

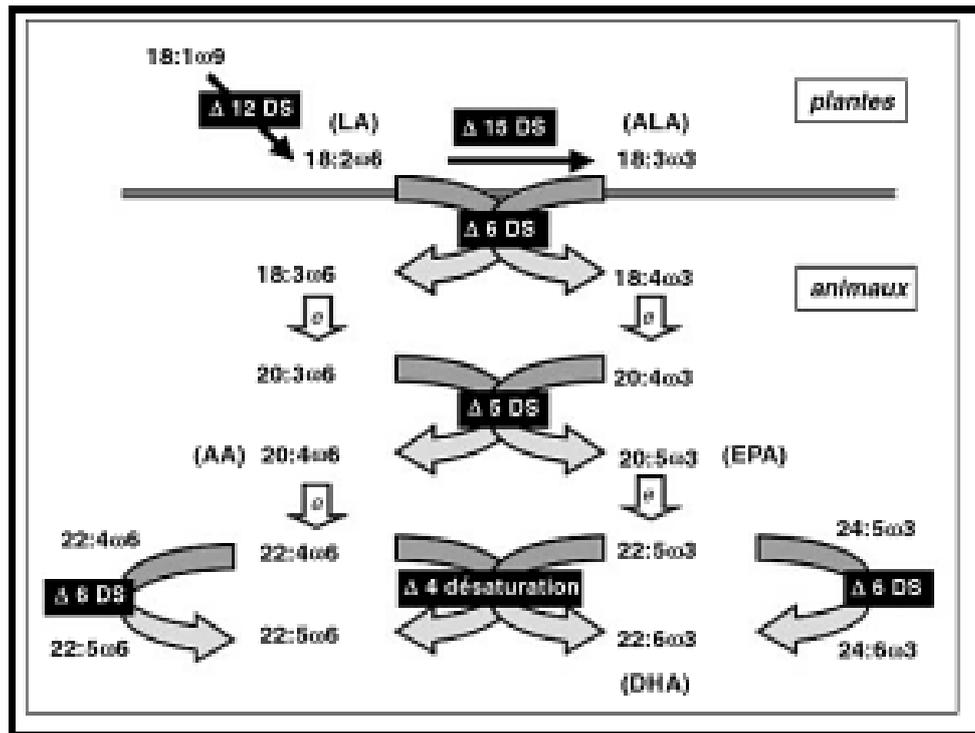


Figure 16 : Principales voies de synthèse des acides gras polyinsaturés à longue chaîne.

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-déhydrorétinol (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 estimées 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.

L'équilibre oméga 6/oméga 3 : il a été démontré que le déséquilibre oméga-6/-3 favorise l'apparition d'un syndrome métabolique qui associe au moins 3 des 5 critères cliniques habituellement retenus pour apprécier un état de santé: obésité abdominale, taux de triglycérides et de glucose à jeun trop élevés, cholestérol-HDL bas et hypertension. Pour cela l'équilibre du rapport oméga6/oméga3 est très important. En effet, les deux familles sont en compétition vis à vis des enzymes qui les métabolisent. Un excès d'oméga 6 empêchera l'organisme d'exploiter ses sources d'oméga 3 car les enzymes et les vitamines sont communs aux deux chaînes. Par conséquent l'excès en acide linoléique dans le régime alimentaire provoque un état pro-inflammatoire dans l'organisme. C'est pourquoi le rapport n-6/n-3 recommandé doit être inférieur ou égal à 5.

Afin de prévenir plusieurs maladies :

- Limiter la quantité globale de matières grasses (35 % maximum de l'apport énergétique total).
- Réduire la consommation d'aliments riches en acides gras saturés (AGS).
- Préférer les corps gras d'origine végétale et varier les huiles en favorisant les corps gras riches en acides gras mono- et poly-insaturés, et s'agissant de ces derniers maintenir la consommation en acide linoléique (ω 6) en y associant un accroissement de la consommation en acide α -linoléique (ω 3) où le rapport idéal serait de consommer 1g d'acide gras ω 3 pour 5g d'acide gras ω 6.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

Aidos I., Masbernat-Martinez S., Luten J.B., Boom R.M., Padta V. (2002), Composition and stability of herring oil recovered from sorted byproducts as compared to oil from mixed byproducts. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2818-2824.

B

Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P. (2004). *Food Chem.* Springer, Berlin: 1070p.

Bourgeois C. (2003). Les vitamines dans les industries agroalimentaires *Tec & Doc Lavoisier*, 708p.

C

Carré P. (2010). Communication personnelle-Programme Optim' oils.

Cuvelier C., Cabaraux J.-F., Dufrasne I., Hornick J.-L., Istasse L. (2004). Acides gras : nomenclature et sources alimentaire. *Ann. Méd. Vét.*, 148, 133-140

D

Dawczynski C., Massey K.A., Ness C., Kiehntopf M., Stepanow S., Platzer M., Grün M., Nicolaou A., Jahreis G. (2013). Randomized placebo-controlled intervention with n-3 LC-PUFA-supplemented yoghurt: effects on circulating eicosanoids and cardiovascular risk factors. *Clinical Nutrition*, 32(5), 686-696.

Duru M., et Magrini M-B. (2015). Quand les acides gras questionnent le système agricole et agro-alimentaire : propositions pour une analyse intégrée de notre chaîne alimentaire. *Courrier de l'environnement de l'INRA n°65* ; p :59-70.

G

Gerber M. (2012). Omega-3 fatty acids and cancers: a systematic update review of epidemiological studies. *Br J Nutr*, 107, 228-239.

Graille, J. (2003). Lipides et corps gras alimentaires. *Tec. & Doc.*, Paris : 469 p.

K

Karleskind A. (1992). Manuel des Corps Gras. Technique et documentation, *Lavoisier*.

Karlskind, A. Wolff, J. P. Guthmann, J. F. (1992). Manuel des corps gras. Tec & Doc, Paris 787 p.

Kellens M. (1998). Etat des lieux et évaluation des procédés de modification des matières grasses par combinaison de l'hydrogénation, de l'interestérisation et du fractionnement – 1^{ère} partie. *OCL 5* : 384–391.

L

Landrier JF. (2011). Vitamine E et physiologie du tissu adipeux. *OCL* 18 : 83–87.

M

Marouf A., Tremblin G. (2009). Abrégé de biochimie appliquée. EDP Sciences - Collection : Grenoble Sciences.

Morin O. (2007). Huiles végétales et margarines: évolution de la qualité – Les solutions technologiques à la réduction des acides gras trans. *Cah Nutr Diet* 42 : 247–253.

Morin O· Parès X. (2012). Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel Vegetable oils & fats: functional resources and nutritional interest .*OCL* ; 19(2) : 63–75.

P

Pagès X, Morin O. (2009). Industries des corps gras. In: De Reynal B, Multon JL (Eds.), *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires*. Paris, Lavoisier,

S

Solinas M. (1992). Principles of olive oil extraction. *Rev. Olivae*, N°42: 31-35.

Sonntag N.O.V. (1979). Structure and composition of fats and oils. In : Swern D. (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products*, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience : New-York, 1-98.

V

Van Duijn G. (2000). Technical aspects of *trans* reduction in margarines. *OCL* 7 : 95–98.

Van Duijn G. (2005). Technical aspects of *trans* reduction in modified fats. *OCL*.

Verneuil H., Kamoun P., Lavoigne A., Demotes-Mainard J. (2003). Biochimie et biologie moléculaire (Broché). De la biologie à la clinique. 473 pages.

W

Wolff, J.P. (1968). Manuel d'analyse des corps gras. Azoulay éd., Paris, 519 p.

Pages consultées

Anonyme 1. (2018). FOP- NG –page publiée le 18/06/18.

Anonyme 2. (2018). Research Newswire. Global Edible Oils and Fats Research Report- Forecast to 2023.

Anonyme 3. (2019). Oil world. Statistique de production mondiale.