

3. LIPIDES

3.1 Définition - propriétés générales - sources

3.1.1 Définition

Classe complexe hétérogène de constituants, que nous définirons comme étant insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques.

Auparavant, les lipides étaient le plus souvent définis comme dérivés des acides gras. Encore actuellement, controversé quant à des définitions claires de concepts tels que lipides, matière grasse, la distinction étant importante lors de l'analyse pour une appréciation nutritionnelle.

Propriétés générales:

- solubilité (rappel) : insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques
- valeur énergétique élevée: env. 9 kcal/g [39 kJ/g]
- procurent au consommateur un sentiment de satiété lié à une digestion relativement lente [≥ 3 heures dans l'estomac], important sur le plan diététique
- constituants pour certains essentiels: acides gras essentiels (AGE, en anglais, EFA [essential fatty acids], vitamines liposolubles
- constituants importants sur le plan sensoriel, contrôle de la consistance des denrées, phénomène de la fusion dans la cavité buccale, effet de lubrification (tartines)
- exercent la fonction de solvant [véhicule] pour des constituants tels que certains arômes, colorants et vitamines [provitamines] liposolubles (qui sont aussi des lipides)
- exercent pour certains la fonction d'émulsifiant (phospholipides)

Structure analytique (voir schéma de la page suivante):

On distingue les constituants de base, les lipides formés par association et les lipides (en principe) non associables.

3.1.2 Sources

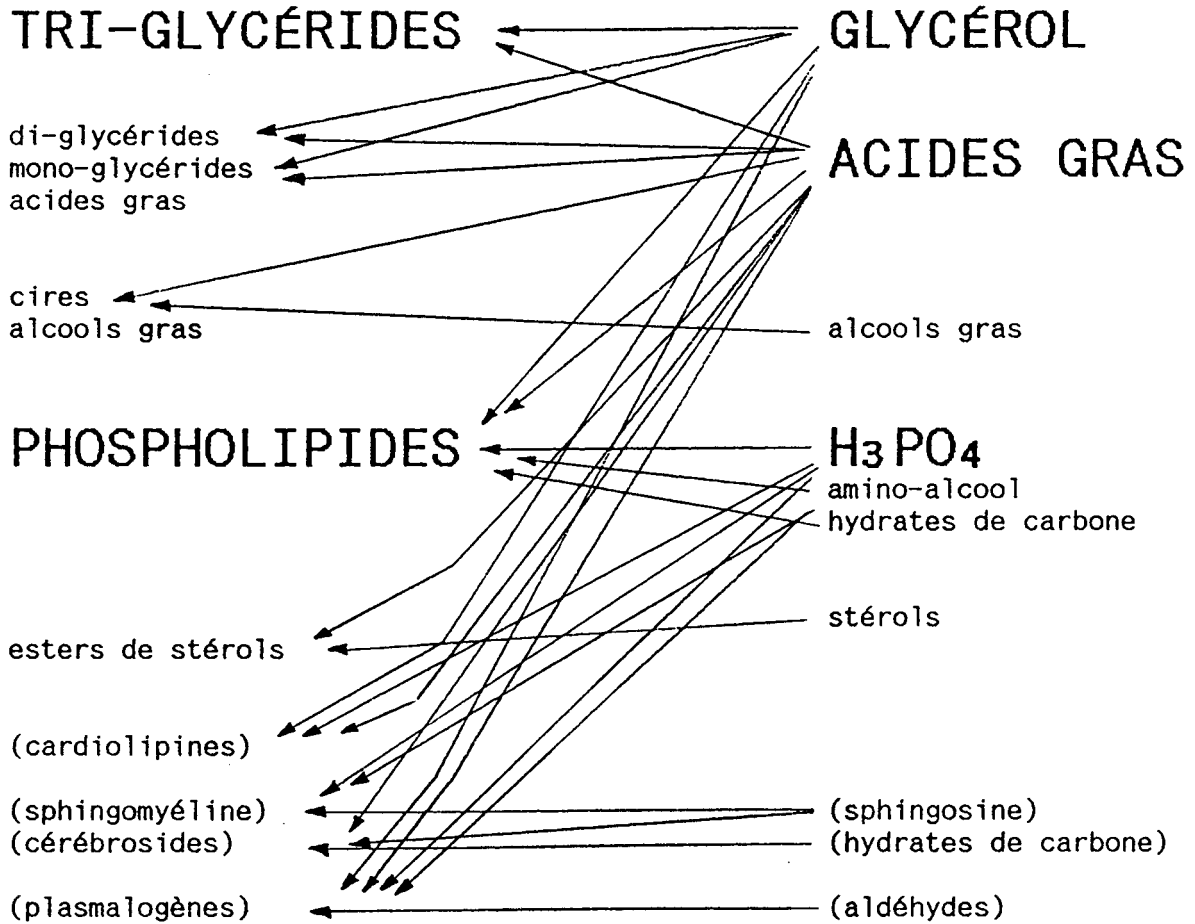
Globalement:

- sources végétales:
 - fruits (olive, palmier à huile)
 - graines (tournesol, colza)
- sources animales
 - graisses de dépôt (saindoux, suifs)
 - graisse de lait (ruminants)
 - graisse de la faune aquatique (poissons, mammifères marins)

Structure analytique des lipides

Lipides

Constituants



STEROLS

VITAMINES (A, D, E)

carotènes, caroténoïdes
hydrocarbures

Teneurs (très moyennes):

fruits, légumes:	0,1 - 1 %
pain blanc:	0,2 %
riz blanc:	1,4 %
noix de coco:	34 %
arachide décortiquée:	49 %
graine de soja:	17 %
graine de tournesol:	28 %
lait entier:	3,5 %
beurre:	>83 %
fromages:	34 % (pâte dure, gras)
oeufs:	11 % (mat. grasse, jaune)
steak de bœuf:	10 - 30 %
hareng:	13 %
huiles, graisses comestibles:	100 %

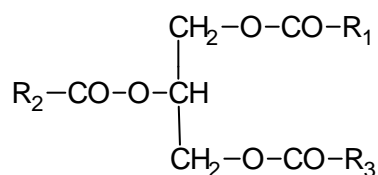
3.1.3 Matière grasse

Ce que l'on entend par matière grasse peut être subdivisé en:

- graisses (solides à température ambiante)
- huiles (liquides à température ambiante)

mais la distinction est douteuse, le point de fusion de nombreuses matières grasses étant de l'ordre de 20 à 40° C.

La matière grasse est constituée pour l'essentiel (env. 99 %) de triglycérides:



triesters du glycérol dont les propriétés spécifiques:

- propriétés physiques (point de fusion, consistance)
- propriétés chimiques (stabilité vis-à-vis de l'oxydation, du chauffage, etc.)
- propriétés nutritionnelles (caractère essentiel, digestibilité)

sont liées aux structures des acides gras R_{1,2,3}.

3.2 Acides gras

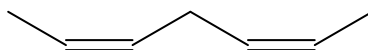
3.2.1 Propriétés générales

Les acides carboxyliques qui participent à la constitution des lipides, les acides gras, ont des caractéristiques de structures spécifiques, ils sont, en règle générale:

- mono-acides carboxyliques
- nombre pair d'atomes de C au total
- chaînes non ramifiées
- chaînes non substituées
- saturés ou insaturés (avec 1 à 6 doubles liaisons C=C)

lorsqu'ils sont insaturés:

- doubles liaisons de géométrie cis
- doubles liaisons isoléniques (non conjuguées) (ou type « malonique »)



Les caractéristiques de structure des acides gras sont en relation avec leur biosynthèse dans les tissus végétaux et animaux :

- a) nombre pair d'atomes de C : construction de la chaîne saturée par processus cyclique avec adjonction de 2 atomes de C au cours de chaque cycle
- b) désaturation ultérieure par une désaturase (déhydrogénase) qui agit stéréosélectivement, avec des différences subtiles entre les processus végétaux et animaux.

De nombreuses exceptions à ces règles existent (voir sous : Acide gras particuliers)

3.2.2 Nomenclature

Il y a trois manières de désigner les acides gras:

- nomenclature IUPAC, qui n'est pratiquement jamais utilisée
- nomenclature historique, encore couramment pratiquée (acide palmitique)
- nomenclature symbolique, très pratique, très facile à utiliser, univoque.

Acides gras saturés: **x : 0** avec x = nombre (total) d'atomes de C
(la chaîne est implicitement non ramifiée)

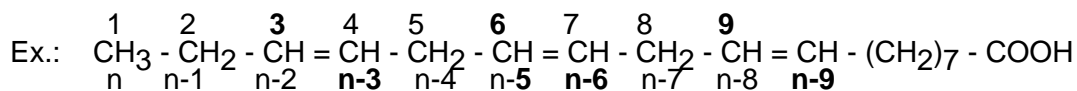
Ex.: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$ acide n-hexadécanoïque
acide palmitique
16 : 0

Acides gras insaturés: nombre d'atomes de C : nombre de doubles liaisons
+ géométrie des doubles liaisons
+ position des doubles liaisons

pour des raisons d'ordre biologique, la numérotation des positions des doubles liaisons s'effectue à partir de l'extrémité terminale (CH_3 -) de la chaîne qui, par convention, est la

position n (notation des physiologistes : n, n-1, n-2, n-3...), [on peut simplifier en disant que dans la notation **n-x**, x correspond au nombre de C depuis le CH₃ terminal (compris) et le premier C de la double liaison].

[aux USA: convention ω : $\omega_3 = n-3$], convention couramment utilisée actuellement.



acide [α -]linoléique

18 : 3 cis, cis, cis, n-3, n-6, n-9

la nomenclature symbolique peut être simplifiée pour l'acide d'origine naturelle, de structure non altérée, considérant la géométrie cis d'origine et la position respective isolénique des doubles liaisons:

18 : 3 (n-3)

[aux USA: 18 : 3 ω_3]

3.2.3 Présentation des acides gras

Les acides gras sont habituellement subdivisés en 2 catégories principales, les acides gras saturés et les acides gras insaturés, auxquels s'ajoutent les acides gras particuliers.

a) Acides gras saturés

Ceux à courtes chaînes (<= 12 atomes de C) :

4 : 0	acide butyrique
6 : 0	acide caproïque
8 : 0	acide caprylique
10 : 0	acide caprique
12 : 0	acide laurique

ne se rencontrent que dans les matières grasses suivantes:

- lait (à partir de 4 : 0, distribution très complexe)
- coco et palmiste (noyau du fruit du palmier à huile)(6 : 0 à 12 : 0)

Ces acides gras sont très odorants (seuls les acides libres présentent ces propriétés), avec des odeurs déplaisantes (beurre rance, bouc). La libération de ces acides lors de l'altération de la matière grasse a des conséquences fâcheuses.

De ceux à longues chaînes (≥ 14 atomes de C), il y en a deux qui sont vraiment importants:

14 : 0	acide myristique
16 : 0	acide palmitique
18 : 0	acide stéarique
20 : 0	acide arachidique
22 : 0	acide béhénique
24 : 0	acide lignocérique
26 : 0	acide cérotique

De 14 : 0 - acide myristique - à 18 : 0, on les rencontre dans toutes les matières grasses. A partir de 20 atomes de C, ils sont rares.

Ces acides gras sont pratiquement inodores (pression de vapeur très faible) et peu sapides (légère saveur de savon).

On observe une augmentation graduelle (monotone) du point de fusion (propriété intéressante du point de vue pratique) avec la longueur de la chaîne.

b) Acides gras insaturés

Les acides gras mono-insaturés

- à chaînes courtes (jusqu'à 16 : 1) sont rares (lait, graisse de poissons)
 - 10 : 1, cis, n-1 acide caproléique
 - 12 : 1, cis, n-3 acide lauroléique
 - 14 : 1, cis, n-5 acide myristoléique
 - 16 : 1, cis, n-7 acide palmitoléique

- à chaînes longues (> 18 : 1) sont également rares (animaux marins)
 - 18 : 1, cis, n-12 acide pétrosélinique
 - 20 : 1, cis, n-11 acide gadoléique
 - 22 : 1, cis, n-11 acide cétoléique
 - 24 : 1, cis, n-9 acide selcholéique (nervonique)

sauf deux acides gras mono-insaturés qui sont très importants :

- **18 : 1, cis, n-9 (ω 9), acide oléique** que l'on rencontre dans toutes les matières grasses (très forte teneur dans l'huile d'olive)

- **22 : 1, cis, n-9 (ω 9), acide érucique** (dans les crucifères)

A signaler le 18 : 1, **trans**, n-9 acide élaïdique provenant de l'isomérisation de l'acide oléique et le 18 : 1, **trans**, n-7 acide vaccénique (dans la graisse de lait).

Les acides gras poly-insaturés comportent au moins 18 atomes de C, trois représentants jouent un rôle important:

- **18 : 2, cis, cis, n-6, n-9 (ω 6), acide linoléique** (série que l'on rencontre dans pratiquement toutes les matières grasses (forte teneur dans l'huile de tournesol)

- **18 : 3, cis, cis, cis, n-3, n-6, n-9 (ω 3), acide linoléique (isomère α)**, présent dans les matières grasses de soja, crucifères, particulièrement dans l'huile de lin (propriétés siccatives, technologie des peintures et vernis)

- **20 : 4, cis, cis, cis, cis, n-6, n-9, n-12, n-15 (ω 6), acide arachidonique**, présent principalement [en proportions modestes] dans les matières grasses d'animaux marins, propriétés nutritionnelles intéressantes

Signalons encore deux acides gras de la famille ω 3, protecteurs contre les maladies cardiovasculaires (esquimaux), le **20:5 n-3 acide eicosapentaénoïque (EPA)** et le **22:6 n-3 acide docosahexaénoïque (DHA)**, présents dans les huiles de poissons gras.

A relever que l'insaturation provoque une diminution très significative du point de fusion par rapport à l'acide gras saturé de longueur de chaîne identique.

c) Acides gras particuliers

Les exceptions aux règles habituelles de structure sont nombreuses mais d'importance très limitée sur le plan quantitatif.

Les modifications de structure, à partir de la structure originelle (biosynthèse végétale), peuvent intervenir par l'effet des facteurs suivants:

- biochimiques: formation dans les matières grasses animales, par activité microbienne (dans le rumen de la vache par exemple) de petites quantités

- *d'acides gras à nombre de C impair* (traces dans la graisse de lait)

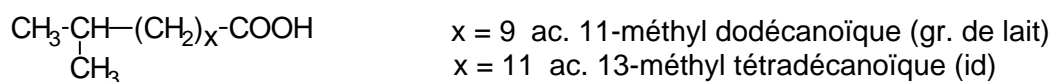
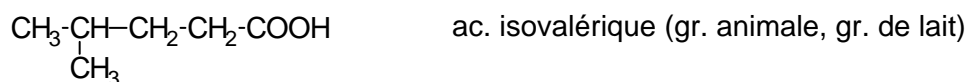
- 11 : 0 acide n-undécanoïque

- 13 : 0 acide n-tridécanoïque

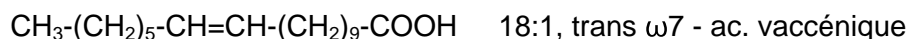
- 15 : 0 acide n-pentadécanoïque

- 17 : 0 acide n-heptadécanoïque (acide margarique)

- *d'acides gras à chaîne ramifiée*

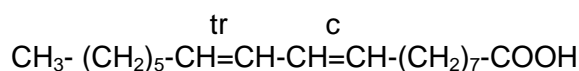


- *d'acides gras avec une double liaison trans*



Les acides gras trans sont indésirables (toxiques); ils sont formés principalement lors de l'hydrogénation (voir plus loin)

- *et d'acides à doubles liaisons conjuguées* ou CLA (Conjugated Linoleic Acids) tel que le 18 :2, trans ω 7, cis ω 9 [18 :2 (c9, tr11)]



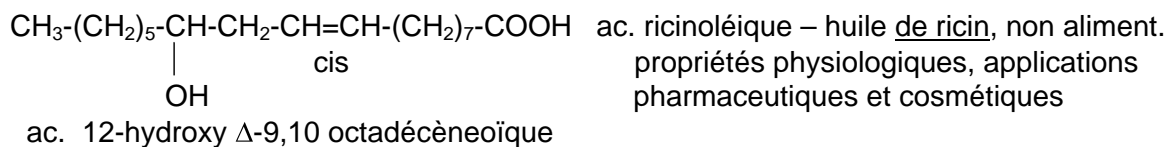
Le lait contient de 2 à 30 g de CLA par kg de mat. grasse dont 90 % est du 18 :2 (c9, tr11). Les CLA auraient un effet bénéfique contre le cancer.

- thermiques (chauffage en friteuses, raffinage)
- photochimiques (irradiation UV, emballages opaques)
- chimiques, processus radicalaires :
 - autooxydation
 - hydrogénation : formation d'acides gras trans

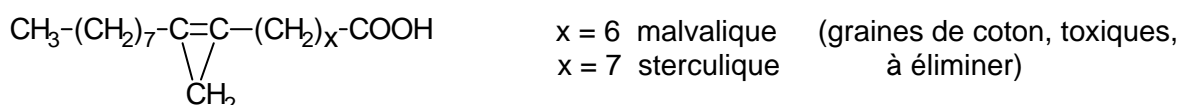
Des acides gras de structures particulières sont aussi présents dans certains lipides non altérés par les facteurs précédemment cités.

Quelques exemples d'acides gras particuliers présents dans des huiles, avec une :

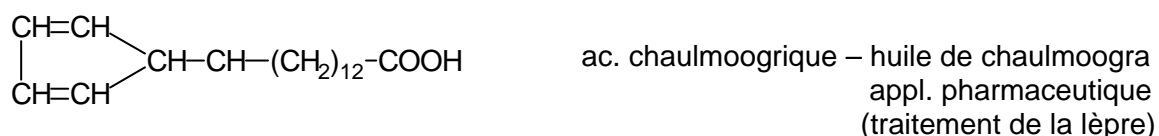
- *structure substituée* (fonction -OH en n-6)



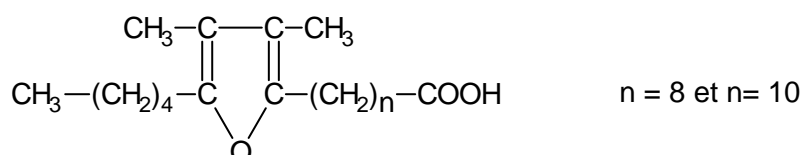
- *structure cyclopropanique et même cyclopropènique*



- *structure cyclopentènique*



- *structure furanique*



Présents dans les huiles de foie de poisson et en traces dans les huiles végétales, notamment dans l'huile de soja (qui en contient 120-170 mg/kg de n=8 et 130-230 mg/kg de n=10) où ils sont responsables de son arôme de réversion.

3.2.4 Acides gras essentiels

Les acides gras essentiels (AGE=EFA) sont (évidemment) des substances qui doivent être apportées à l'organisme - qui ne peut pas les synthétiser - par la diète. C'est un problème révélé depuis longtemps, un des AGE (18 : 2) était alors désigné vitamine F, terminologie abandonnée. Le problème nutritionnel et physiologique est mieux compris actuellement.

Qui sont les AGE ?

deux acides gras sont fondamentalement essentiels:

18 : 2 (n-6) linoléique (obligatoirement cis, cis) – série ω 6

18 : 3 (n-3) α -linoléique (obligatoirement cis, cis, cis) – série ω 3

en l'absence de 18 : 2, d'autres acides gras peuvent prendre le relais, l'ac. arachidonique (20 : 4 (n-6)), par exemple.

Combien devons-nous en ingérer ?

- adulte: 1 - 2 % (OMS, rapport récent: 3 %) des calories quotidiennes en 18 : 2 et 18 : 3 (6-7 g/jour)

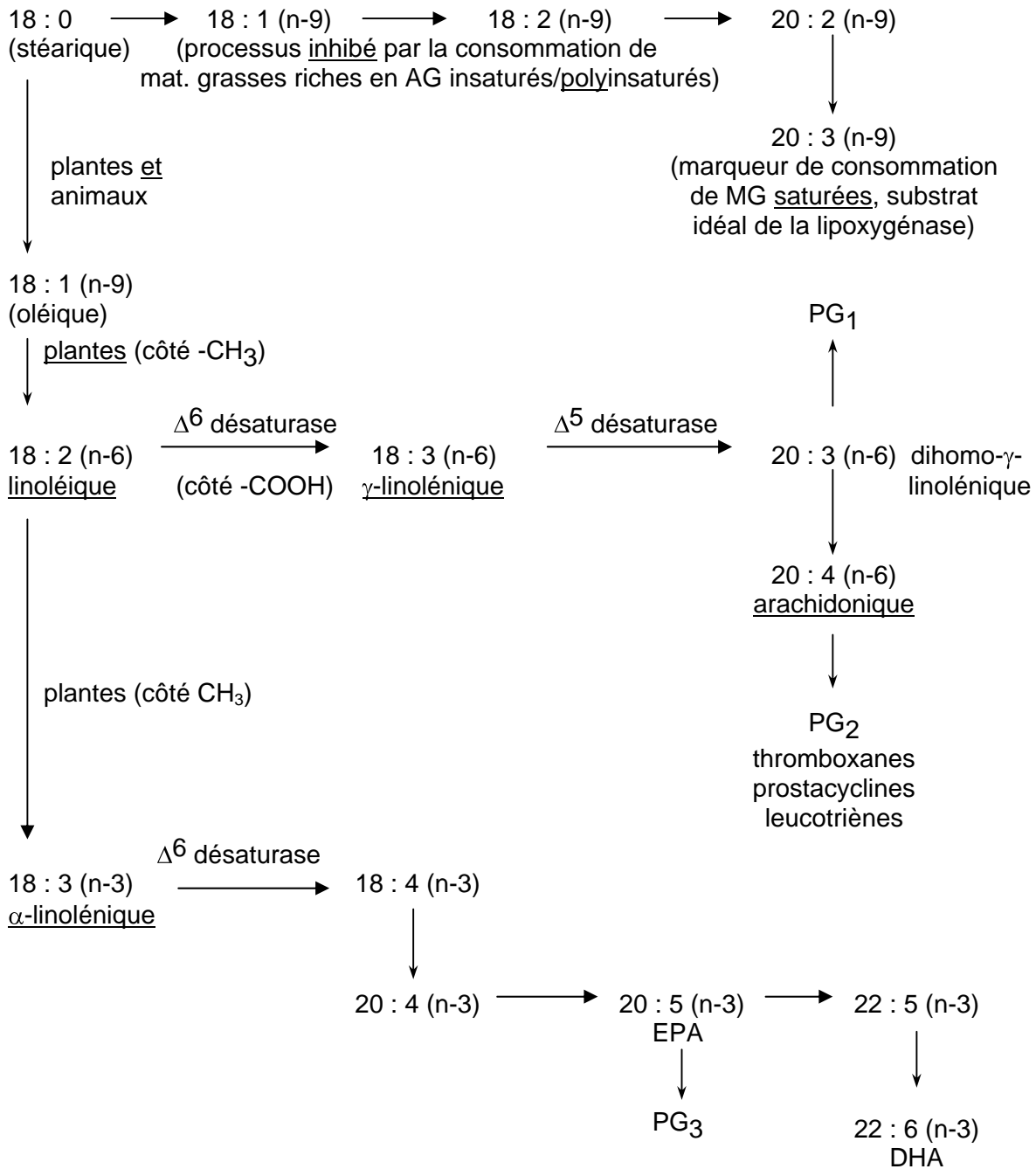
- enfant/femme enceinte ou allaitante: 3 % au moins (OMS: 5-6 %). L'apport par le lait maternel est suffisant (8-12 % des AG sont 18 : 2), mais les formulations sur base de lait de vache doivent être complémentées avec 18 : 2

- rapport ω 6/ ω 3 devrait être d'environ 5 : 1

Pourquoi ? Les AGE sont les précurseurs des prostaglandines, aussi appelées plus généralement eicosanoïdes (20 carbones : prostaglandines PG + thromboxanes TX + prostacyclines PT+ leucotriènes LT), hormones que l'on connaît depuis les années 30 (von Euler), produites par des organes tels que la prostate [d'où leur nom] mais aussi par de multiples tissus de notre organisme [parois des vaisseaux sanguins, plaquettes sanguines, etc.] et dont on sait qu'elles contrôlent de nombreux processus dans notre organisme, dont:

- pression sanguine (action vasoconstrictrice des thromboxanes [plaquettes sanguines], l'opposé pour les prostacyclines [endothélium artériel])
- hémostase (action aggrégante/coagulante des thromboxanes [et PGE₂], inhibée par l'aspirine [traitement préventif de l'accident cardio-vasculaire], action antiaggrégante des prostacyclines [et PGE₁])
- accroissement de la sensibilité à la douleur sur les sites d'inflammation (action inhibitrice de l'aspirine)
- action sur la musculature de l'utérus (démarrage du travail de l'accouchement)
- action sur la sécrétion des sucs gastriques (traitement de l'ulcère de l'estomac)
- action décongestive sur le tractus respiratoire (traitement de l'asthme bronchique).

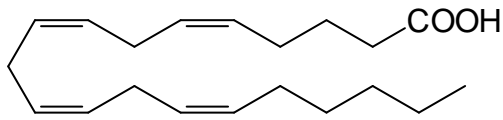
Le schéma de principe de la biosynthèse des prostaglandines peut être représenté comme suit, pour illustrer le problème nutritionnel:



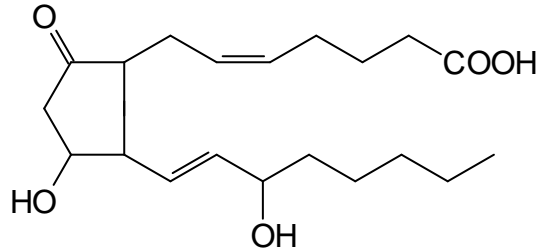
EPA et DHA sont des acides gras protecteurs du système cardio-vasculaire ; ce ne sont pas à proprement parlé des acides gras essentiels (parce que notre organisme peut les synthétiser), mais leur processus de formation est limité d'où la possibilité de supplémentation par la consommation d'huiles de poisson (saumon) riches en EPA et DHA. EPA et DHA sont donc considérés comme des acides gras semi-essentiels (dose journalière recommandée : 500 mg).

Structures des prostaglandines dérivés de l'acide arachidonique

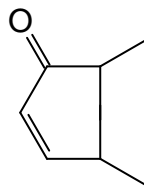
20:4 (n-6)
arachidonique



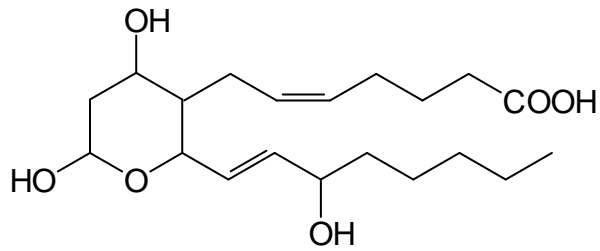
PGE₂



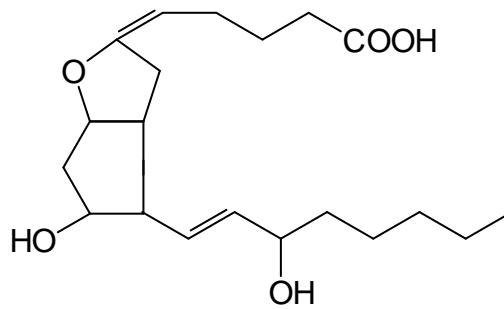
PGA₂



TXB₂
(thromboxane)



PGI₂
(prostacycline)



Solutions nutritionnelles lorsque l'activité de la Δ^6 désaturase est affectée par divers facteurs pathologiques, tels que diabète insulino-dépendant, insuffisance hépatique grave (cirrhose), malnutrition ou sénescence (âge)

- consommation de 20 : 4 (n-6) ac. arachidonique: présent dans notre alimentation, mais en quantités modérées:

100 g foie de veau	95 mg de 20 : 4 (n-6)
100 g gigot	25
1 œuf	65
- consommation de 18 : 3 (n-6) ac. γ -linoléinique, qui présente l'avantage de rétablir un équilibre satisfaisant entre PG_1 et PG_2 , mais qui n'est présent que dans les matières grasses de végétaux inhabituels dans notre alimentation:

pépins de cassis (<i>Rubus nigrum</i>):	17 % des AG totaux
graines de chanvre (<i>Cannabis sativa</i>)	5 %
graines de bourrache (<i>Borrago officinalis</i>)	18-26 %
<u>onagre</u> (<i>Oenothera biennis</i>): ("Evening primrose")	7-14 %
biotechnologies (<i>Mucor spp.</i>):	16-20 % (moisissures)

Complément alimentaire et médicament de choix pour les personnes souffrant de troubles métaboliques affectant la Δ^6 désaturase.

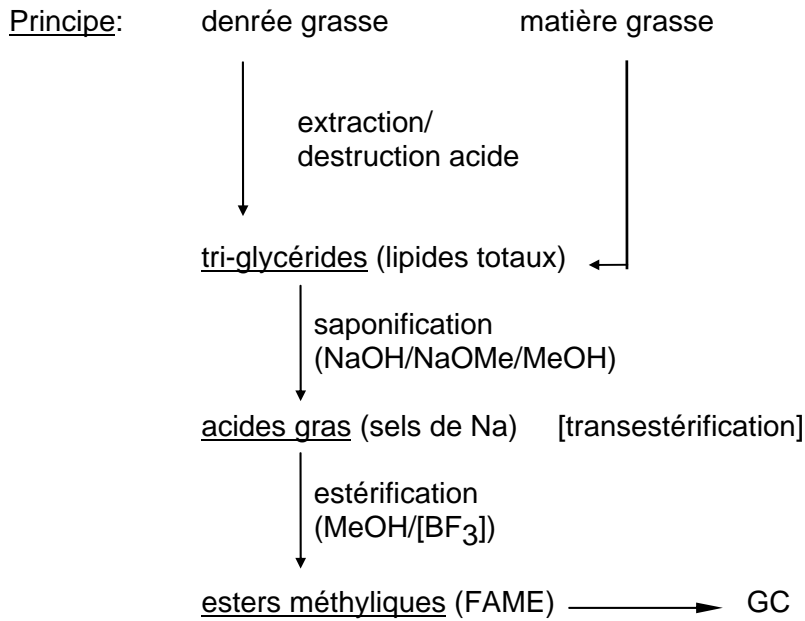
- consommation d'huiles de poissons riches en EPA et DHA (aussi sous forme de compléments alimentaires)

3.2.5 Analyse des acides gras

Parenthèse analytique pour décrire la manière habituelle de déterminer la distribution des acides gras dans les lipides/matières grasses, avec les intérêts suivants :

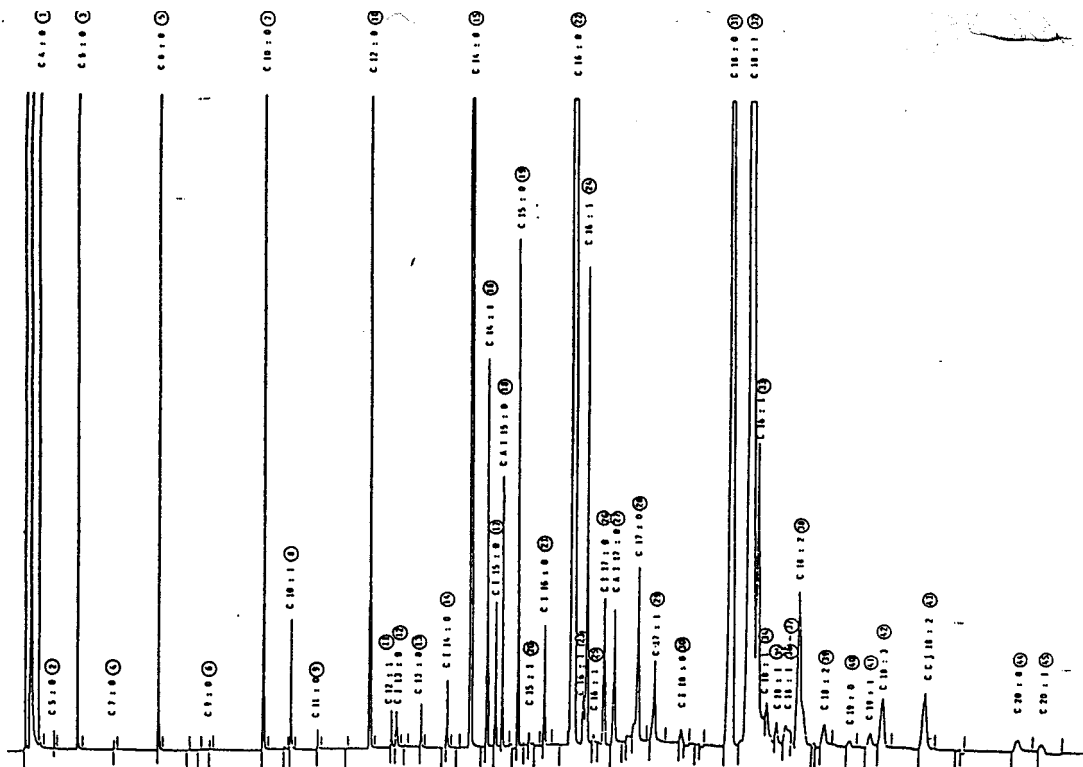
- identité d'une matière grasse (authenticité, à confirmer avec d'autres déterminations qui seront examinées plus tard)
- technologie (suivi d'opérations de modification intervenant sur les acides gras)
- nutrition (appréciation de la valeur diététique).

La méthode encore la plus couramment pratiquée est la chromatographie en phase gazeuse - de plus en plus fréquemment sur colonne capillaire, après que les acides gras aient été convertis - sans altération de structure ou géométrie des doubles liaisons - en esters méthyliques ("fatty acids methyl esters" = "FAME"):



La distribution des acides gras est exprimée, pour chacun, en pour-cent des acides gras totaux.

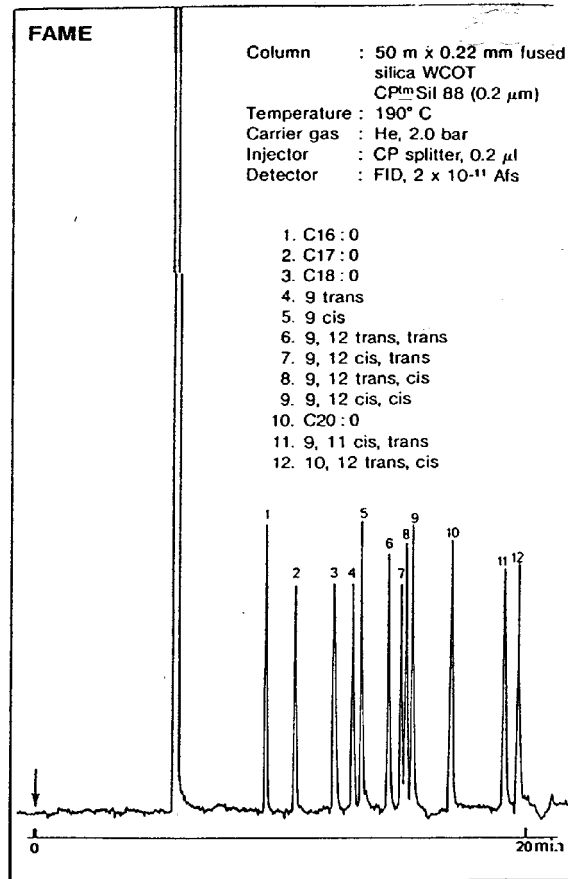
Les conditions de chromatographie en phase gazeuse doivent permettre de séparer efficacement les esters méthyliques des acides 4 : 0 à 22 : n et plus encore: programmation de température.



Des colonnes particulières permettent de séparer assez efficacement les isomères de position/géométrie des acides gras insaturés (appréciation diététique).

Exemple:

Séparation des C18
par GC sur colonne
capillaire



Des analyses plus complètes peuvent être effectuées en mettant en œuvre les techniques suivantes:

- séparation préalable de fractions d'acides gras
- couplage GC - spectrométrie de masse

Les distributions observées permettent d'opérer une classification des matières grasses.

3.2.6 Classification des matières grasses en fonction de la distribution des acides gras

Selon la présence/absence de certains acides gras, la prépondérance de certains, les rapports entre acides gras majeurs, on peut distinguer:

a) graisses animales de dépôt (saindoux, suif de bœuf, mouton, graisse de volailles)

18 : 1 > 16 : 0 > 18 : 0
18 : 2 variable (24 % dans la graisse de dinde)

b) graisses d'animaux marins (hareng, morue, baleine)

peu d'acides gras saturés
nombreux acides gras insaturés, surtout poly-insaturés
de 18 : 1 à 22 : 6 (n-3), en passant par 22 : 1 (n-9) érucique
distributions complexes et variables

Distributions des acides gras

	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Saindoux	-	2	24	14	-	43	9	1	-
suif de bœuf	-	3	26	20	-	40	4	-	-
h. de baleine (a)	-	5	8	2	-	29	2	1	14
h. de hareng (b)	-	7	18	2	-	17	1	1	11
h. d'arachide	-	-	10	3	2	55	25	-	-
h. d'olive	-	-	12	2	-	76	7	1	-
h. de tournesol	-	-	6	5	-	23	63	1	-
h. de soja	-	-	10	4	-	21	56	8	-
h. de coton	-	2	22	5	1	19	50	-	-
h. de palme	-	1	40	5	-	41	12	-	-
h. de colza	-	-	3	2	-	24	17	8	45
h. de colza LE	-	-	4	2	-	63	20	9	-
g. de cacao	-	-	25	37	-	34	3	-	-
g. de coco (c)	47	18	9	3	-	7	2	-	-
h. de palmiste (d)	47	16	8	3	-	14	2	-	-
g. de lait (e)	3	9	24	13	-	26	2	-	-

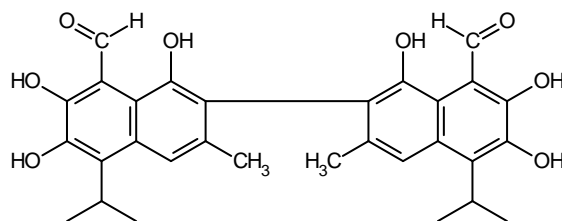
- (a) aussi 16:1 (9) 20:1 (22) 20:5, n-3 (3) 22:5, n-3 (1) 22:6, n-3 (3)
 (b) aussi 16:1 (8) 20:1 (10) 18:4, n-3 (3) 20:5, n-3 (9) 22:6, n-3 (7)
 (c) aussi 8:0 (8) 10:0 (6)
 (d) aussi 8:0 (6) 10:0 (4)
 (e) aussi 4:0 (3) 6:0 (2) 8:0 (1) 10:0 (3)

Remarque: les valeurs de ce tableau sont exprimées en % moyen (moyenne des valeurs extrêmes) de la somme des acides gras

- c) huiles de graines/fruits oléagineux en général (arachide, olive, tournesol, soja, coton)
 - 18 : 1 < ou > 18 : 2
 - acides gras saturés mineurs 16 : 0 et 18 : 0 (insignifiant)
 - acides gras essentiels en fortes proportions, valeur diététique élevée (tournesol)

Problèmes inhérents à l'huile de graine de coton (cottonseed, USA) en relation avec des facteurs toxiques :

1. gossypol (pigment des glandes pigmentaires, absent dans certaines variétés, action antioxydante naturelle)



Gossypol

2. acides gras cyclopropéniques (malvalique et sterculique, facteur co-cancérigènes)

N.B. ces facteurs toxiques sont éliminés lors du raffinage

- d) huiles de crucifères (colza, moutarde)
- acides gras saturés négligeables
 - 18 : 1 env. = 18 : 2
 - présence de quantités significatives de 18 : 3 (problèmes, aussi dans le soja) dans les variétés originales de colza: proportion importante [env. 50 %] de 22 : 1 (n-9) érucique, accusé des pires méfaits sur le système cardio-vasculaire, mais partiellement réhabilité depuis, développement de variétés "low erucic" [LE], avec des distributions d'acides gras proches de l'huile d'olive
- [variétés "0" (sans ac. érucique) et "00" (sans ac. érucique et sans glucosinolates, facteurs anti-nutritionnels)]

[affaire des huiles d'olive frelatées en Espagne (1981): plus de 300 morts, plus de 20'000 intoxications avec pour une part des séquelles irréversibles]

- e) graisses végétales particulières, dont:
- cacao (beurre de)
 - env. 95 % des acides gras sont:
 - 16 : 0 < 18 : 0 env. = 18 : 1
 - env. 50 % des tri-glycérides formées avec chacun de ces 3 ac. gras analogie de distribution des acides gras avec graisses animales, propriétés physiques particulières, bien exploitées (chocolat)

coco (coprah)

- série 8 : 0 à 18 : 0
- forte prédominance de 12 : 0
- acides gras à courtes chaînes: bonne digestibilité
- acides gras saturés: bonne stabilité (thermique, oxydation)

palmiste (noyau du fruit du palmier à huile)

- analogue à coco (plus de 18 : 1 ?)

[huile de palme (péricarpe): distribution totalement différente:

16 : 0	45 %
18 : 1	40 %
18 : 2	10 %

- f) graisse de lait de ruminant (vache, chèvre, brebis, [lait maternel]) : distributions très complexes

modifications des acides gras provoquées par les systèmes enzymatiques de la flore microbienne dans le rumen (panse) de l'animal
plus de 60 acides gras identifiés, de nombreux en traces:

Chromatogramme des esters méthyliques des acides gras de la graisse de lait



- AG saturés pairs et impairs (2:0 - 28:0)
- AG ramifiés (1 - 5 CH₃-)
- AG mono-insaturés pairs et impairs (10:1 - 26:1 sauf 11:1)
- AG di-insaturés pairs (14:2 - 26:2) avec isomères position et géométrie
- AG poly-insaturés pairs avec isomères (18:3 - 22:6)
- AG substitués (-OH, =O, cycliques)

La recherche de matières grasses étrangères au beurre dans les préparations de beurre peut être faite par simple examen de la distribution très caractéristique des acides gras de la graisse de lait.

Par contre, la teneur en beurre dans les produits "au beurre" (certains produits de boulangerie par exemple) est déterminée par mesure du % d'acide butyrique dans les acides gras (dans le beurre le taux moyen d'acide butyrique est d'env. 3 %).