

1. PRESENTATION

Les lipides sont les huiles et les graisses de la vie courante. Ils sont insolubles dans l'eau. Pour les synthétiser, une réaction : l'estérification. Pour les décomposer, une réaction, l'hydrolyse qui peut conduire à la formation des savons. On parle alors de saponification.

11. IMPORTANCE EN BIOLOGIE

111. Généralités

Les lipides naturels jouent de nombreux rôles dans le monde vivant :

1) réserves intracellulaires d'énergie : ils sont stockés dans les cellules graisseuses (adipocytes).

Les lipides sont une importante source d'énergie de l'organisme : Les besoins en lipides représentent 30 à 35 % de la ration énergétique globale.

2) matériaux de structure

- couches de protection de cellules

- composants des membranes biologiques. Les acides gras essentiels sont des constituants des membranes cellulaires notamment au niveau des neurones.

- enduit imperméabilisant les plumes d'oiseaux aquatiques.

- pellicule de fruits qui a un rôle de prévention contre l'évaporation, le développement de moisissures et l'infection par des parasites

3) transport des vitamines (liposolubles) et rôle essentiel dans plusieurs fonctions vitales (reproduction, immunité, coagulation, inflammation, vision...).

112. Lipides et santé humaine

Certains acides gras sont dits **essentiels** car le corps ne peut pas les synthétiser. Ceux-ci sont les acides gras oméga-6 (acide linoléique) et oméga-3 (acide alpha-linolénique). Ceux-ci jouent un rôle important au niveau des membranes des cellules du corps humain.

Les oméga-3 ont des rôles importants au niveau de la prévention des maladies du cœur. Les sources d'oméga-3 sont les poissons gras, les graines de lin et de chia, les œufs enrichis, l'huile de canola et les noix de Grenoble. Les acides gras oméga-6 se retrouvent principalement dans les huiles végétales comme l'huile de pépins de raisins, de maïs, de carthame ou de tournesol.

Le rapport entre les acides gras oméga-3 et oméga-6 est également important car ceux-ci sont en compétition pour servir de «nourriture» aux mêmes enzymes. Un déséquilibre entre ces deux types d'acides gras peut être néfaste lorsque par exemple les oméga-6, consommés en excès, empêchent les oméga-3 d'exercer leur effet bénéfique au niveau cardiovasculaire.

Les acides gras **monoinsaturés** ne sont pas des acides gras essentiels mais sont une composante clé des cellules du système nerveux. Ils se retrouvent principalement dans l'huile d'olive, l'avocat ainsi que les noix et les graines.

Les gras **saturés** ainsi que les gras **trans** ne sont pas des acides gras essentiels et sont même reconnus dans les différentes études comme ayant des effets néfastes au niveau des taux de cholestérol LDL et du risque cardiovasculaire. Il faut donc les limiter autant que possible. Les principales sources de gras saturés sont les viandes, le beurre, les produits laitiers entiers, ainsi que l'huile de palme et de coco. Les gras trans quant à eux se retrouvent en majorité dans le shortening végétal, les margarines dures, les biscuits et desserts commerciaux comme les pâtisseries, tartes et

gâteaux ainsi que dans les produits de boulangerie, les craquelins et les produits frits. Le tableau d'informations nutritionnelles devrait indiquer moins de 10% de gras saturés et trans par portion.

12. ACIDES GRAS

Un acide gras est une molécule à longue chaîne carbonée qui contient le groupe acide carboxylique $-\text{COOH}$

Selon la nature de la chaîne carbonée on distingue : les acides gras saturés et insaturés.

121. Acides gras saturés

C'est un acide carboxylique dont la chaîne contient un nombre n pair d'atomes de carbone, reliés par des liaisons simples.

La formule brute générale est : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

Exemples :

nom usuel	formule semi-développée	formule brute
acide butyrique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
acide palmitique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
acide stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$

122. Acides gras insaturés

Ils comportent une ou plusieurs double liaison $-\text{CH}=\text{CH}-$. Si les 2 hydrogènes sont du même côté, la liaison est dite *cis* (introduit un coude dans la chaîne), sinon la liaison est *trans*.

- Si une seule double liaison $\text{C}=\text{C}$: Acide gras mono-insaturé
- Si plusieurs doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$: Acide gras poly-insaturé

Exemples :

nom usuel	formule semi-développée	formule biochimie
acide oléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C } 18:1 \omega-9$
acide linoléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C } 18:2 \omega-6$

Nomenclature biochimique $\text{C}_x:y \omega-z$: indique seulement le nombre de carbones (C_x) et d'insaturations (y) de l'acide ; $\omega-z$ indique la position de la première insaturation en partant du côté opposé au groupe acide (les insaturations vont de -3 en -3)

La plupart des huiles végétales sont riches en acides gras insaturés *cis*. Les corps gras riches en acides gras insaturés ont tendance à rester à l'état liquide à température ambiante. Les acides gras insaturés *cis* des séries $\omega-3$, $\omega-6$, $\omega-9$ comprennent plusieurs acides gras essentiels (ne peuvent être fabriqués par les animaux, qui doivent les trouver dans leur alimentation).

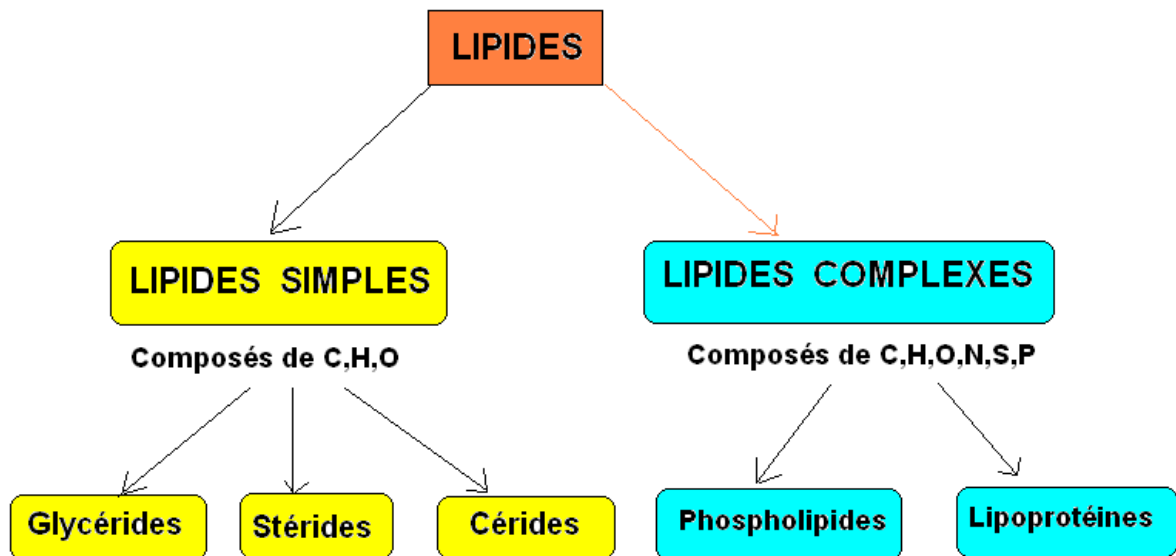
Les acides gras *trans* contiennent une double liaison carbone en configuration *trans*. Ces liaisons sont principalement produites lors de l'hydrogénation industrielle des huiles végétales. On les

trouve également en faible proportion dans les produits laitiers, la graisse et la viande des ruminants.

2. CLASSIFICATION

L'hydrolyse est à la base de la classification des lipides.

Par hydrolyse, un lipide donne lieu à la formation d'un alcool et d'un acide gras. La réaction inverse, c'est-à-dire la formation des lipides, est une condensation.



Alcool: *glycérol*

stérol

21. LIPIDES SIMPLES = esters d'alcools et d'acides gras

- Les glycérides

glycéride \rightleftharpoons glycérol + acide(s) gras

Exemple : la butyrine (beurre), l'oléine (huile d'olive).

- Les stérides

stéride \rightleftharpoons stérol + acide(s) gras

Exemple : La lanoline

- Les cérides

céride \rightleftharpoons alcool + acide(s) gras

Exemple : La cire d'abeille

22. LIPIDES COMPLEXES

- Les phospholipides

Constituants des membranes cellulaires

phospholipides \rightleftharpoons glycérol + acide(s) gras + acide phosphorique + amine

- Les lipoprotéine

Elles sont présentes dans le cerveau, les tissus nerveux, le plasma sanguin.

lipoprotéines \rightleftharpoons lipide + protéine

23. PROPRIETES

231. Physiques

- Caractérisation : Les lipides laissent une tache sur du papier.
- Densité < 1
- Solubilité nulle dans l'eau.
- Température de fusion : quand la longueur de la chaîne augmente, la température de fusion augmente ; et, à même longueur de chaîne, plus l'acide gras est insaturé, plus son point de fusion est bas.

232. Chimiques

- Stabilité vis-à-vis de la chaleur : Sous l'effet de la chaleur, les glycérides se dénaturent à partir de 180°C . Ils se décomposent en acroléine et en eau. L'acroléine (âcre) est cancérigène.
- Oxydation : Le beurre laissé à l'air libre s'oxyde (rancissement)

3. LIPIDES ET POISSONS

31. INTERET ALIMENTAIRE

Les poissons représentent une source de protéines et de lipides pour l'alimentation humaine, et leur consommation est recommandée pour ses effets bénéfiques sur la santé.

En effet, les lipides de poisson se distinguent des lipides d'autres animaux ou de végétaux par leur forte teneur en acides gras polyinsaturés (AGPI) de la série des 3, notamment les acides eicosapentaénoïque (EPA) et docosahexaénoïque (DHA). Ces acides gras possèdent des propriétés nutritionnelles recherchées et sont impliqués dans la prévention des maladies cardiovasculaires, cancéreuses et inflammatoires. Ces acides gras sont retrouvés surtout dans les phospholipides, mais les lipides de réserve constitués par les triglycérides sont également relativement riches en AGPI-LC n-3.

Alors que la teneur en phospholipides est relativement stable, la teneur en triglycérides est extrêmement variable dans chaque tissu, et l'augmentation des lipides tissulaires est due en très grande partie à l'augmentation de la teneur en triglycérides.

Chez les poissons, il existe plusieurs sites de dépôt des lipides tels que le foie, le tissu adipeux périviscéral et le muscle. La répartition entre les différents sites de dépôt varie selon les espèces. Cette différence dans les sites de stockage et dans les teneurs en lipides représente un critère pratique de distinction des poissons.

Cette capacité des tissus musculaires à stocker des lipides permet de distinguer différentes catégories de poissons pour le consommateur, avec les espèces maigres, comme la perche du Nil ou la sole dont la teneur en lipides dans le muscle est inférieure à 2 %, les espèces intermédiaires qui déposent les lipides dans le muscle (de 2 à 10 %) et dans d'autres sites et les poissons gras, tels que le saumon atlantique, qui ont des teneurs en lipides dans le muscle supérieures à 10 %. Plus la chair des poissons est grasse, plus elle apporte d'EPA et de DHA.

32. DEGRADATION

Cependant, les acides gras polyinsaturés sont très sensibles aux réactions d'oxydation. L'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies d'altérations des lipides au cours de la conservation et de la transformation des poissons. Ces modifications affectent la qualité physico-chimique et sensorielle du poisson.

321. Lipolyse

La lipolyse intervient au sein des muscles de poisson pendant la phase post mortem et est associée à la dégradation du muscle de poisson au cours de la transformation et de la conservation.

Les enzymes lipolytiques tissulaires sont très actives entre -4°C et 4°C .

L'activité lipolytique, bien que faible, persiste lors de la conservation à l'état congelé. Ainsi, des acides gras sont libérés après au moins 300 jours de conservation à -18°C des filets et de la chair de Merlu blanc du Cap (*Merluccius capensis*).

Plus les températures de conservation sont basses, plus la cinétique de formation des acides gras libres est ralentie. A

Ces réactions de lipolyse induisent une dégradation de la qualité du produit. L'hydrolyse enzymatique des lipides neutres joue un rôle clef dans la détérioration des propriétés sensorielles du saumon au cours de son stockage à l'état congelé.

De plus, les acides gras libres provenant de l'activité de ces enzymes interagissent avec les protéines favorisant leur dénaturation et conduisent à l'altération du produit.

322. Oxydation

La stabilité du muscle vis à vis de l'oxydation dépend de la localisation, de la composition, de la concentration et de la réactivité de trois facteurs : les substrats et les catalyseurs de l'oxydation et les antioxydants.

La phase d'initiation de l'oxydation des lipides peut être déclenchée par plusieurs facteurs : les formes activées de l'oxygène, les enzymes, les métaux ou la chaleur.

La régulation des facteurs pro et antioxydants est perturbée à la mort de l'animal et durant le stockage et la transformation des muscles. Ce dérèglement induit des changements des propriétés biochimiques du muscle. Ces modifications sont caractérisées notamment par une augmentation de la teneur en fer libre, une activation des protéines héminiques, la dégradation des membranes. Ces différents facteurs favorisent le développement des réactions d'oxydation qui induisent la dégradation des propriétés biochimiques, organoleptiques et nutritionnelles de l'aliment.

Les facteurs qui influencent l'oxydation des lipides sont nombreux. Il s'agit de facteurs intrinsèques tels que la composition en acides gras des lipides (nombre et position des insaturations), la présence de pro oxydants (hème, ions métalliques, enzymes) ou d'antioxydants naturels (tocophérols, caroténoïdes...) et des facteurs externes tels que la température, la lumière, la pression partielle en oxygène, l'activité de l'eau, les conditions de stockage et de transformation.

L'oxydation des lipides peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateur :

- l'auto-oxydation catalysée par la température, les ions métalliques, les radicaux libres ;
- la photo-oxydation, initiée par la lumière en présence de photosensibilisateurs
- l'oxydation enzymatique initiée par la lipoxigénase, même à basse température. Durant le stockage à l'état congelé l'activité enzymatique est très faible. Cependant, une fois la décongélation amorcée et des températures de 0°C à 4°C atteintes, il semblerait que cette activité reprenne et s'accroisse.

L'oxydation des lipides de poisson conduit à la formation de produits primaires : hydroperoxydes, radicaux libres, diènes conjugués, très instables et rapidement décomposés en produits secondaires : aldéhydes, alcools, cétones, souvent volatils. Ces composés sont responsables des odeurs propres aux poissons. Ainsi, lors du développement des réactions d'oxydation vont successivement apparaître les produits primaires et secondaires de l'oxydation.