

Chapitre 2: Les lipides végétaux

Les lipides végétaux sont emmagasinés ou stockés généralement dans les graines (cotylédons de l'embryon : colza, lin, tournesol, soja,... ou l'albumen : ricin, noix de coco,...) ou encore dans le mésocarpe (ou la pulpe) entourant la graine de certains fruits comme les olives, palmier à l'huile, avocat.

Les plantes dites oléagineuses en renferment ainsi de grandes quantités d'huile dans leur graine ou fruit.

La teneur des lipides est variable et sous l'influence des facteurs externes comme le climat, la nature du sol, etc... et des facteurs internes ou génétiques.

Le chloroplaste et le réticulum endoplasmique sont les 2 sites où se réalise la biosynthèse des lipides. Outre leur rôle structural dans la formation de la matrice des membranes ou de couches protectrices associées aux parois cellulaires, les molécules de lipides sont typiquement utilisées pour le stockage de l'énergie. Par ailleurs, les lipides sont des molécules biologiquement actives pouvant être impliquées comme messagers secondaires dans la transduction des signaux. Récemment les lipides prennent une place grandissante dans la défense des plantes vis-à-vis de leur bio-agresseurs.

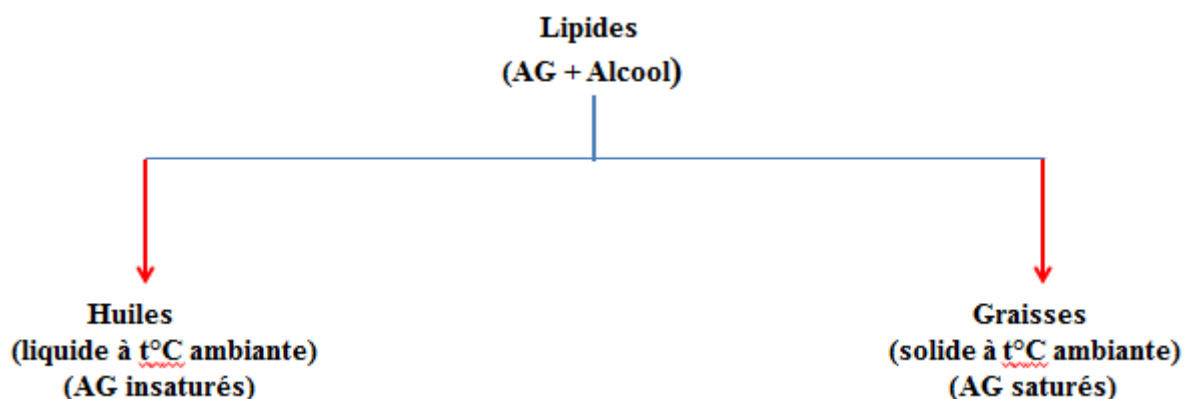
Différence entre huile et graisse

Huile = liquide à t°C ambiante

Graisse = solide à t°C ambiante

Graisse de noix de coco, graisse de palmier, graisse de karité

A 20°C, l'huile se trouve à l'état liquide tandis que la graisse se trouve à l'état solide.



Les huiles et les graisses font partie de la famille des lipides et plus particulièrement des triglycérides. La dénomination d'huile ou de graisse n'a rien à voir avec la provenance végétale ou animale mais réfère plutôt à l'état (liquide ou solide) dans lequel la matière grasse se trouve à température ambiante. A 20°C, l'huile se trouve à l'état liquide tandis que la graisse se trouve à l'état solide.

Les matières grasses végétales sont habituellement des huiles (à l'exception des matières grasses de palmier, coprah, cacao etc... qui sont des graisses). Les matières grasses animales sont habituellement des graisses (à l'exception des huiles de poisson, huile de foie de morue etc... qui sont des huiles).

Il y a cependant une correspondance entre la composition en acides gras et l'état à température ambiante: les huiles contiennent de fortes proportions d'acides gras dits insaturés tandis que les graisses contiennent de fortes proportions d'acides gras saturés.

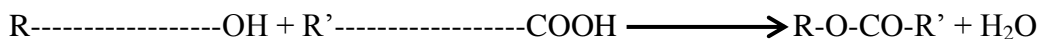
I. Définition et Fonctions Biologiques

Comment définir les lipides ?

- . Groupe hétérogène, composés variés, structures très différentes.
On en connaît près d'un millier.
- . Plusieurs classifications anciennes, basées sur les produits d'hydrolyse, abandonnées au profit d'une classification basée sur la structure.
- . Pas de polymérisation au sens strict mais des agrégations/condensations de molécules
- . Molécules organiques insolubles dans l'eau (*lipos*) et solubles dans les solvants organiques peu polaires comme acétone, benzène, chloroforme, éther, alcools, etc...
- . Présence d'une chaîne aliphatique (-CH₂-) dite chaîne grasse, d'au moins 8 atomes de carbone (exception : acide butyrique en C₄)
- . Les termes de « grasse » ou d'« huile » désignent des mélanges de lipides, respectivement solides et liquides à T °C ordinaire.
- . Sont rattachés aux lipides, en raison de leur insolubilité dans l'eau : le cholestérol, les stéroïdes, la vitamine D, et d'autres dérivés polyisopréniques.

Résumé:

➤ Les lipides sont des molécules formées à partir des réactions d'estérification entre un alcool et un acide.



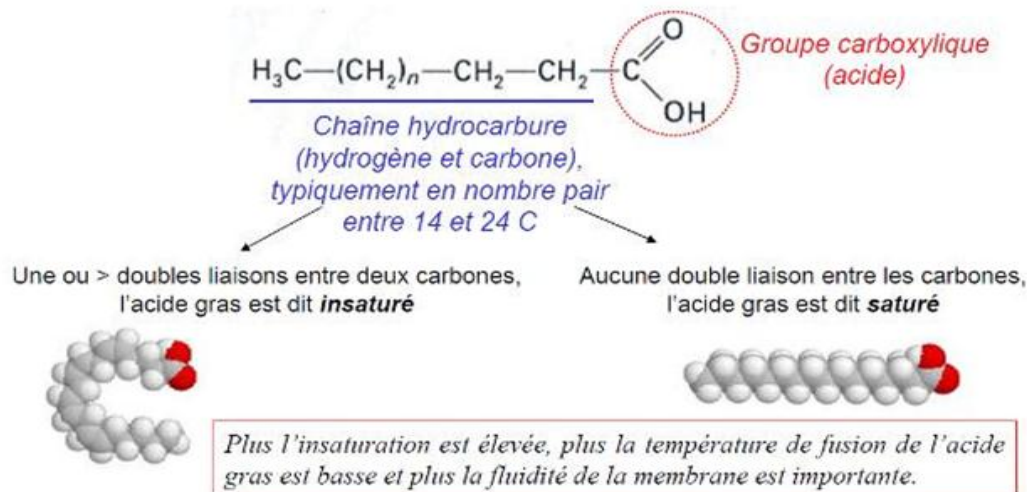
➤ Les lipides sont des molécules organiques insolubles dans l'eau (*lipos*) et solubles dans les solvants organiques apolaires comme l'alcool, le benzène et le chloroforme. A l'instar des glucides, tous les lipides contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (moins présent que dans les glucides). Dans certains lipides complexes, on trouve du phosphore.

➤ Les lipides sont des molécules **amphiphiles**. C'est à dire qu'ils présentent un côté apolaire et un côté polaire.

➤ Ce sont des huiles (liquides) et des graisses (solides).

- Les plantes utilisent essentiellement les lipides pour stocker de l'énergie sous forme d'huile, particulièrement dans les graines et les fruits (ex: olive, tournesol, colza), et pour la structure (membrane phospholipidique).
- Chimiquement, les lipides sont des dérivés d'acides gras et d'alcool (glycérol).

II. Acides gras



Un acide gras est un composé possédant une fonction **acide carboxylique associée à une chaîne hydrocarbonée**.

R-COOH avec R=chaîne hydrocarbonée plus ou moins saturée, plus ou moins ramifiée et plus ou moins longue.

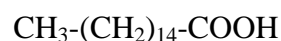
De formule générale **CH₃-(CH₂)_n-COOH**, chaque acide gras est constitué par une chaîne hydrocarbonée, plus ou moins longue, fortement apolaire et un groupement carboxyle polaire.

L'acide gras (AG), composé uniquement d'atomes de carbone (C), d'hydrogène (H) et oxygène (O). Il possède une chaîne carbonée de 4 à 36 atomes de carbone. A l'extrémité de l'acide gras se trouve une «tête» constituée d'un groupement carboxyle, nommé acide et attaché à une «queue» hydrophobe composée de carbone et d'hydrogène. Ce caractère hydrophobe augmente avec la longueur de la chaîne carbonée : **plus la longueur de la chaîne est longue plus l'AG est insoluble**.

La longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que le nombre d'insaturations (doubles liaisons) varient selon les acides gras.

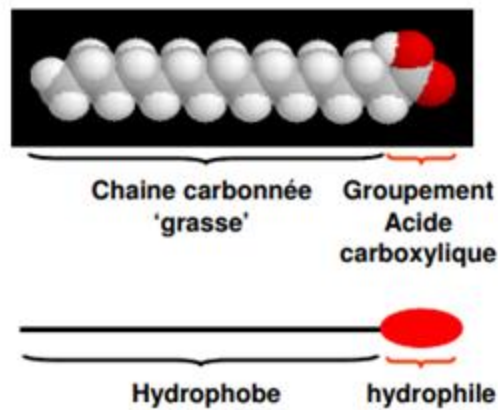
Les AG les plus abondants chez les plantes sont l'acide palmitique (AG saturé), et l'acide linoléique (AG insaturé).

Exemple d'un acide gras saturé : l'acide palmitique en C₁₆ de formule développée :



Exemple :

Acide palmitique (16:0)



Les critères de la classification des acides gras portent sur :

- la longueur de leur chaîne
- la présence et le nombre de doubles liaisons : les acides gras saturés ne possèdent pas de double liaison, les mono- ou poly-insaturés possèdent une ou plusieurs doubles liaisons.
- la configuration spatiale de leur chaîne : les formes *cis* et *trans*

II.1. Nomenclature des acides gras

Les acides gras sont nommés de plusieurs façons:

a. Nomenclature triviale : nomenclature commune, elle est souvent en rapport avec l'origine de l'acide gras. Exemple :

Acide myristique, son nom vient de la plante *Myristica fragrans*, le muscadier, qui donne la noix de muscade dans laquelle a été découvert cet acide gras.

Acide palmitique. Il tient son nom de son abondance dans la graisse de palme.

Acide stéarique, a été ainsi nommé en raison de son abondance dans les graisses animales (le suif)

Acide oléique. Il tient son nom de son abondance dans l'huile d'olive

Acide linoléique, acide linoléique, leurs noms dérivent de la plante le lin.

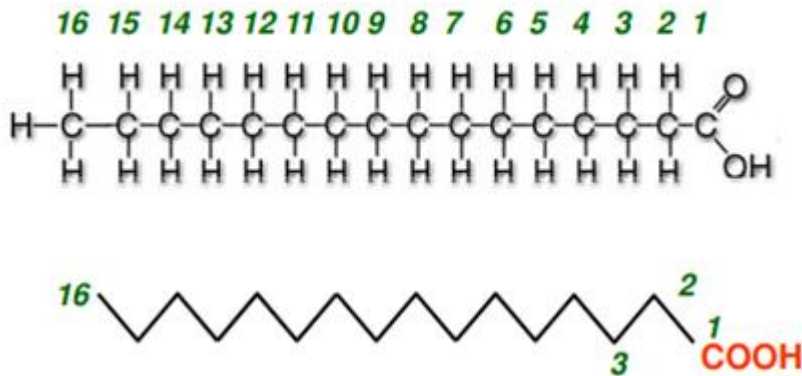
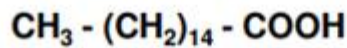
b. Nomenclature conventionnelle : nomenclature Delta (Δ).

Le premier carbone est toujours le carbone carboxyle COOH (carbone portant la fonction acide : COOH).

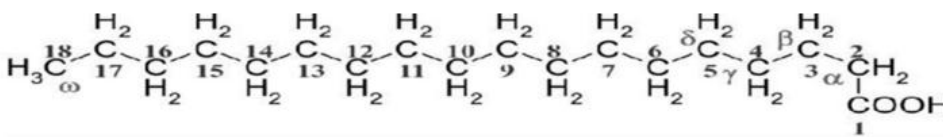
- en fonction du nombre de carbones et de doubles liaisons et de la position des doubles liaisons dans la chaîne carbonée :

Exemples :

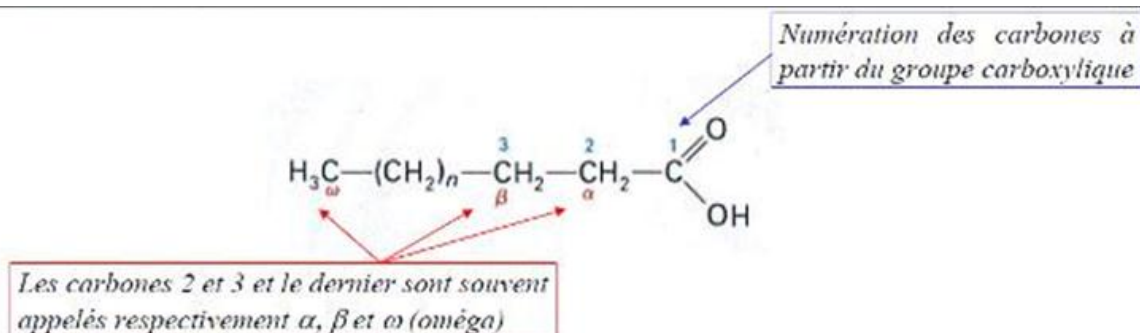
* Acide palmitique (16C).



* Acide stéarique (18C)



c. Nomenclature oméga



- dénomination basée sur la place de la première double liaison par rapport au CH_3 terminal : (en oméga:w)

Exemple : ω -6

L'acide gras de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ possède deux doubles liaisons en position 9 et 12 et 18 atomes de carbones. C'est un acide gras poly-insaturé en C18, dont le nom courant est **l'acide linoléique**.

Ses appellations chimiques sont l'acide 9-12-octadécadiénoïque, et C₁₈: w-6 (c'est à dire la première double liaison est en position 6 par rapport au CH₃).

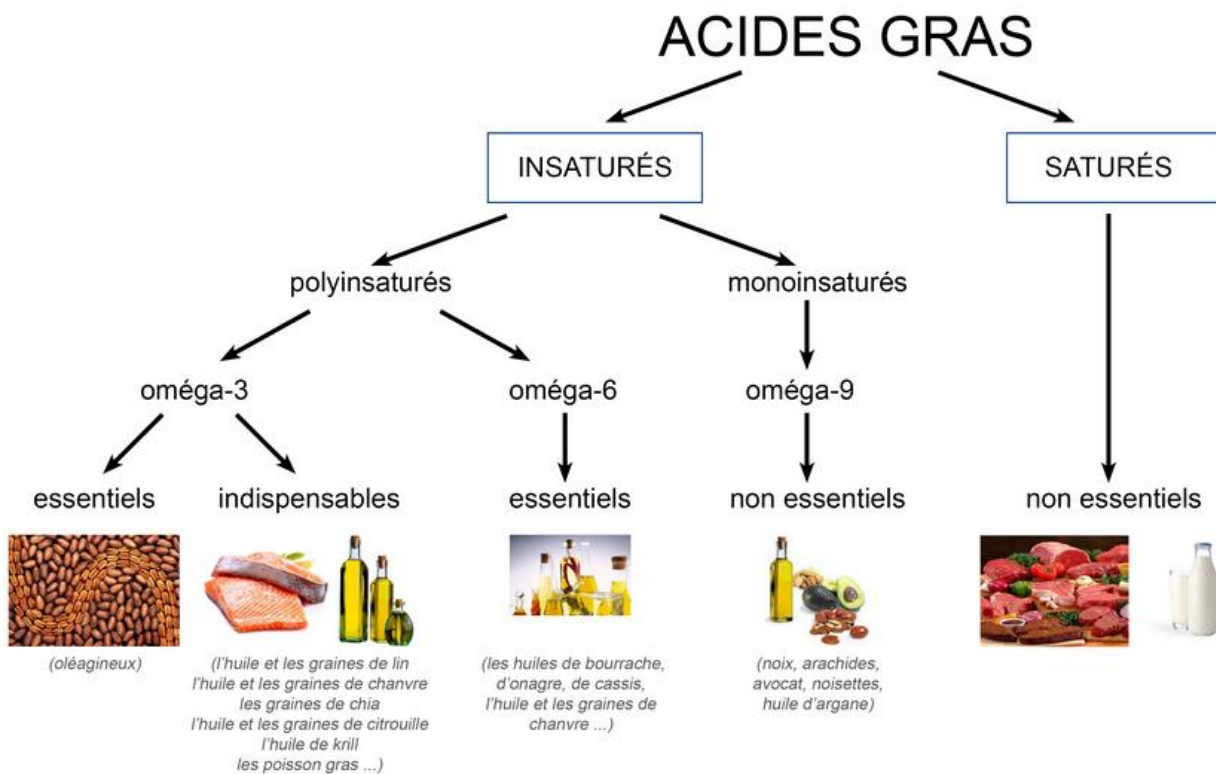
Bien que les possibilités théoriques soient très variés, les acides gras biologiques appartiennent à un groupe restreint, ils sont tous linéaires et sont constitués d'un nombre pair de carbone. En revanche, ils peuvent comporter de 0 à 6 doubles liaisons ce qui permet de séparer les acides gras saturés (0 double

liaison) des insaturés (au moins une double liaison). Cela influe sur leur propriétés, les acides gras insaturés sont plus facilement oxydés que les saturés ainsi que sur la fluidité de la membrane constituée par les lipides auxquels ils participent. La chaîne carbonée est linéaire, non ramifiée. Les CH₂ entre deux doubles liaisons peuvent subir une oxydation. Les AG polyinsaturés (présence de doubles liaisons) abaissent le point de fusion.

Plus la chaîne aliphatique est longue moins l'AG est hydrophile et plus sa température de fusion est élevée.

II.2. Classification des acides gras

On distingue deux grands groupes d'acides gras en fonction de leur formule chimique: les acides gras saturés, qui ne possèdent aucune double liaison (dans les graisses animales surtout) et les acides gras insaturés (présents dans les huiles végétales).



Les acides gras polyinsaturés dits « essentiels », car l'organisme ne sait pas les fabriquer, doivent être apportés quotidiennement par l'alimentation pour couvrir nos besoins physiologiques.

LES OMEGA-3, C'EST QUOI ?

Ils font partie des acides gras et plus particulièrement des acides gras polyinsaturés.

Essentiels = l'organisme, ne peut pas produire

II.2.1. Les acides gras saturés

Il s'agit des plus répandus dans la nature. Ils ont pour formule brute $C_nH_{2n}O_2$, n: étant un nombre pair compris entre 4 et 36 et de formule générique : $[CH_3-CH_2]_n-COOH$

Le premier acide gras est l'acide butyrique (C₄:0). Le premier C : est le carbone du COOH. Cependant la numérotation par les lettres grecques est la plus utilisée: le premier C : est le C α qui est celui directement après le COOH. Donc C α = C₂. Quel que soit la longueur de la chaîne, le dernier carbone CH₃ porte toujours la lettre ω

Les AG de C₄ à C₁₀ se trouvent dans le lait et les produits dérivés, de C₁₂ à C₂₄, dans les huiles et les graisses animales et de C₂₆ à C₃₆ dans les cires.

Symbole		Nom commun	Nom systématique	Formule développée	Origine habituelle
Acides gras à chaîne courte	C ₄ :0	Butyrique	Butanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Beurre et le lait
	C ₆ :0	Caproïque	Hexanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	
	C ₈ :0	Caprylique	Octanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	
	C ₁₀ :0	Caprique	Décanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Graisse de coco, de palmiste, ainsi que dans le lait de divers mammifères dont les chèvres
Acides gras à chaîne moyenne	C ₁₂ :0	Laurique	Dodécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Graisses végétales et animales
	C ₁₄ :0	Myristique	Tétradécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	
	C ₁₆ :0	Palmitique	Hexadécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	
	C ₁₈ :0	Stéarique	Octadécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	
Acides gras à chaîne longue	C ₂₀ :0	Arachidique	Eicosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	Huile d'arachide Graines Graisses végétales et animales
	C ₂₂ :0	Béhénique	Docosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	Graines Graisses végétales et animales
	C ₂₄ :0	Lignocérique	Tétracosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ -COOH	Graines Graisses végétales et animales
	C ₂₆ :0	Cérotique	Hexacosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₄ -COOH	Cires (cires protectrices des plantes, bactéries et insectes)
	C ₂₈ :0	Montanique	Octacosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₆ -COOH	
	C ₃₀ :0	Mélistique	Triacotanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -COOH	
	C ₃₂ :0	Acéroïque	Dotriacotanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₃₀ -COOH	

➤ Pour les acides gras saturés, la formule brute est: $C_n:0$ (0 indique zéro insaturations)

Le nom courant rappelle son origine. Le nom de l'acide gras saturé est déterminé de la manière suivante :

Exemple : Acide palmitique (hexadécanoïque) C₁₆ H₃₂O₂ : C₁₆: 0

Les acides gras à longues chaînes (contenant plus de 18 carbones) sont utilisés dans la biosynthèse de nombreux lipides impliqués dans les réserves de la graine et les cires. Ils entrent aussi dans la constitution des membranes biologiques sous forme de phospholipides (présence d'un phosphate) ou de sphingolipides (présence d'une base sphingoïde).

Les acides gras à longues chaînes sont essentiels au développement et à la croissance de la plante.

Remarque: les acides gras ne se trouvent pas librement mais estérifiés.

II.2.2. Les acides gras insaturés

Selon la structure biochimique des acides gras, on parle des acides gras saturés et des acides gras insaturés, en référence à la présence ou non de doubles liaisons entre deux atomes de carbone constitutifs au sein de la molécule d'acide gras. Ils sont soit mono ou polyinsaturés.

Insaturé = non saturé en hydrogène → double liaison

chez les plantes, 75% des acides gras sont insaturés.

Dans les **acides gras insaturés** deux numérotations coexistent, l'une systématique et l'autre utilisée en diététique (qui permet de regrouper les acides gras insaturés en oméga: ω)

- soit en partant du carboxyle (1^{er} C) ; le symbole est delta Δ
- soit en partant de l'extrémité méthyl (dernier C) ; le symbole est oméga ω .

- **Numérotation systématique** : la position de la première double liaison s'exprime en partant du carboxyle (1^{er} carbone) et le symbole est delta : Δ . La nomenclature est



- C_n : nombre de carbones
- $m \Delta$: nombre de doubles liaisons
- (p, p', \dots) : positions des doubles liaisons en numérotation normale

a. Les acides gras monoinsaturés (= monodésaturés)

Exemples

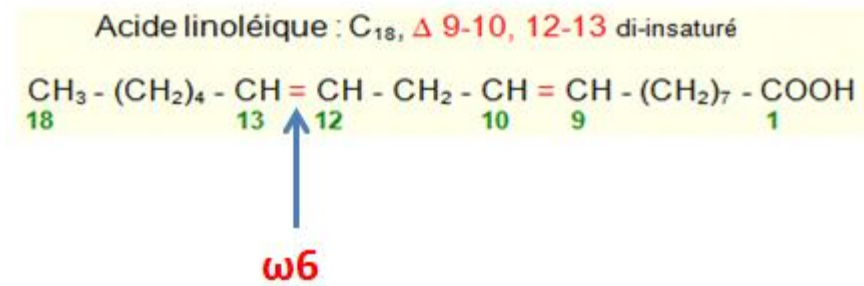
Acide palmitoléique $C_{16}: 1\Delta_9$



Il appartient à la série ω -7

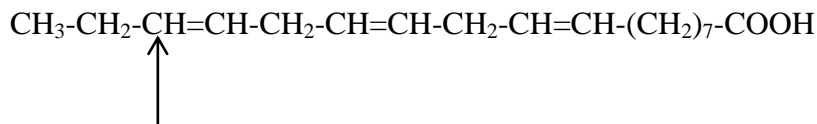
Acide oléique $C_{18}: 1\Delta_9$

Il appartient à la série ω -9. Il est très répandu et représente 40% des graisses corporelles chez l'homme et 85% de l'huile d'olive.



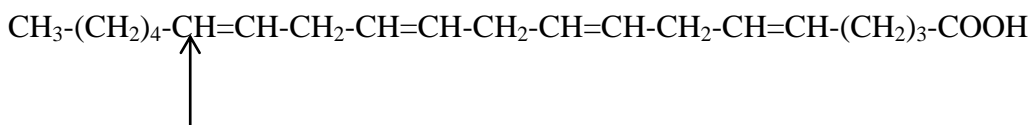
Acide α-linolénique C₁₈ : 3Δ_{9, 12, 15} ω-3.

Il s'agit de l'acide 9,10 12,13 15,16 octadécatriénoïque. C'est également un AG indispensable.



Acide arachidonique C₂₀ : 4Δ_{5, 8, 11, 14} ω-6

Il est synthétisé à partir du linoléate (acide gras linoléique). Il s'agit d'AG important précurseur pour des éicosanoïdes qui sont des lipides régulateurs (hormones), tel que les prostaglandines, les leucotriènes et le tromboxane A.



Formule brute	Nom commun	Oméga	Localisation
C ₁₈ : 2Δ _{9,12}	linoléique	6	Son nom vient de l'huile de lin, mais il est abondant dans toutes les huiles végétales.
C ₁₈ : 3Δ _{9,12,15}	α linolénique	3	Origine végétale (huile de colza, de lin, noix, pourpier)
C ₂₀ : 4Δ _{5,8,11,14}	arachidonique	6	Origine animale

Les « oméga 3 » : les trois principaux acides gras de la famille des oméga 3 sont l'acide alpha-linolénique d'origine végétale (contenu dans l'huile de colza, de lin ou encore de cameline, dans les noix, le pourpier ou les graines de lin), les acides eicosapentaénoïque (EPA) et docosahexaénoïque (DHA) contenus dans les graisses d'origine marine (poisson gras tels que thon frais, saumon, maquereaux, sardines, anchois, capelan, bonite, algues, etc.).

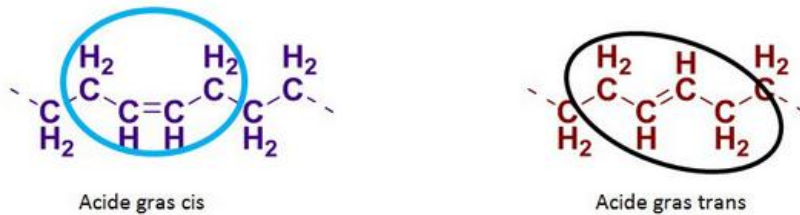
Les oméga-3 sont appelés acides gras «essentiels» parce que l'organisme humain est incapable de les fabriquer lui-même.

Il existe deux types d'oméga-3 : l'un vient des plantes, l'autre des animaux.

L'oméga-3 d'origine végétale est appelé l'**acide alpha-linolénique** (AAL). L'AAL est une molécule qui compte 18 atomes de carbone. Il tire son nom de la plante le lin. Aussi, on trouve aussi l'AAL dans l'huile de colza (canola) et l'huile de noix.

Les acides gras « trans », qu'est-ce que c'est ?

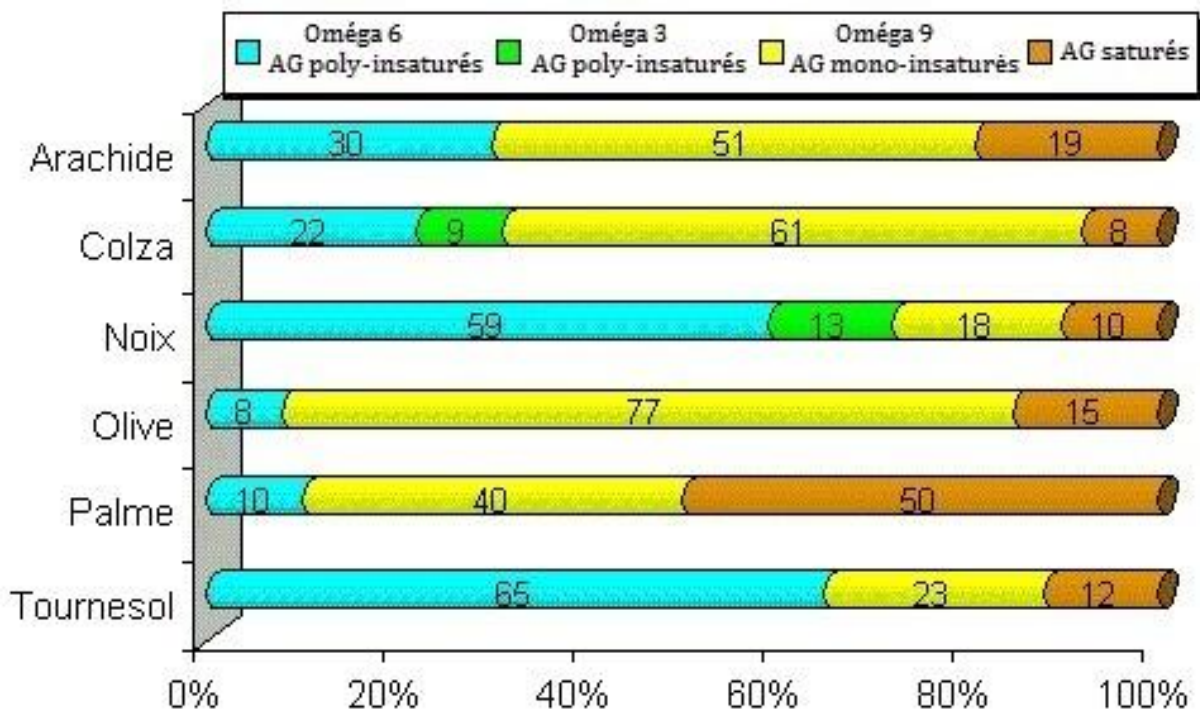
La plupart des acides gras insaturés sont présents dans la nature sous une forme dite « cis », en opposition aux acides gras dits « trans » du fait de la position opposée des atomes d'hydrogène autour de l'atome de carbone.



La présence d'une double liaison peut faire apparaître une forme CIS ou une forme TRANS. En position CIS les carbones sont dans le même plan latéral ; en position TRANS ils sont dans des plans différents.



Composition des acides gras dans quelques huiles végétales courantes



Exemple : Huile de tournesol

Acide linoléique (C₁₈:2Δ_{9,12} polyinsaturé) : 65 %

Acide oléique (C₁₈:1Δ₉ monoinsaturé) : 23 %

Acide palmitique (C₁₆:0 saturé) : 6 %

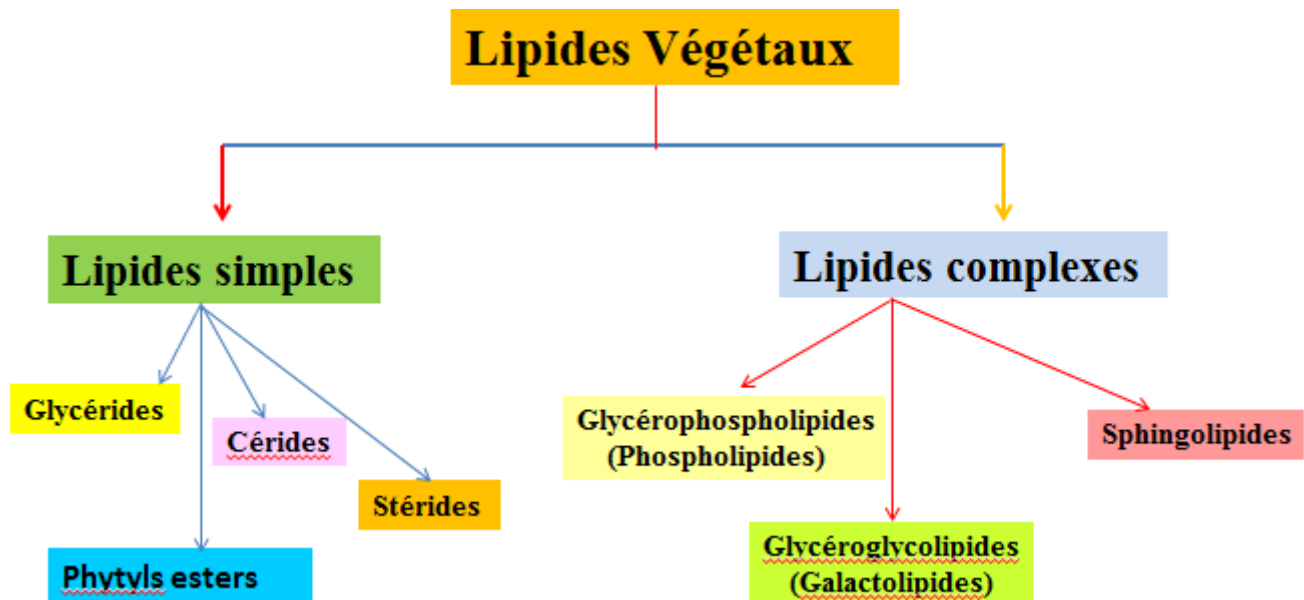
Acide stéarique (C₁₈:0 saturé) : 5%

III. Classification des lipides

Il existe plusieurs classifications des lipides mais la plus utilisée est celle basée sur la structure.

On distingue 2 familles de lipides :

- Les lipides simples
- Les lipides complexes



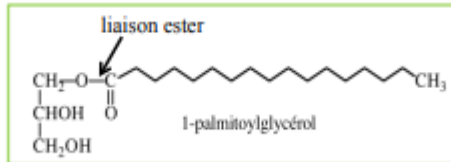
III.1. Les lipides simples (ou les homolipides)

Ce sont de structure ternaire (C, H, O). Ce sont des esters d'acides gras et d'alcools. Ils sont neutres et classés selon l'alcool qui estérifié l'acide gras :

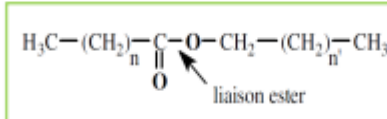
Chez les végétaux, il y a 4 catégories des lipides simples.

- Les **glycérides** estérifiées par le **glycérol**
- Les **cérides** estérifiés par des alcools à longue chaîne carbonée (**alcool gras**)
- Les **stérides** estérifiés par un alcool polycyclique (**phytostérol**)
- Les **phytyl esters d'acides gras**

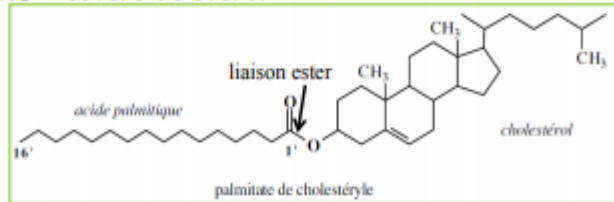
✓ **Les glycérides = esters de glycérol**



✓ **Les cérides = esters d'alcool gras**



✓ **Les stérides = esters de stérol**



III.1.1. Les glycérides ou acyl glycérols

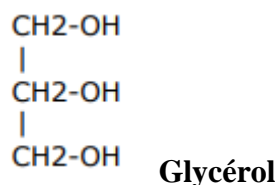
Définition: Ce sont des esters d'acides gras et de glycérol. Les fonctions alcool du glycérol se trouvent estérifiées par des acides gras.

Ils sont en majeure partie constitués par les triglycérides que l'on appelle les graisses neutres. Ils sont formés par des réactions d'estérification du glycérol par 3 molécules d'acides gras.

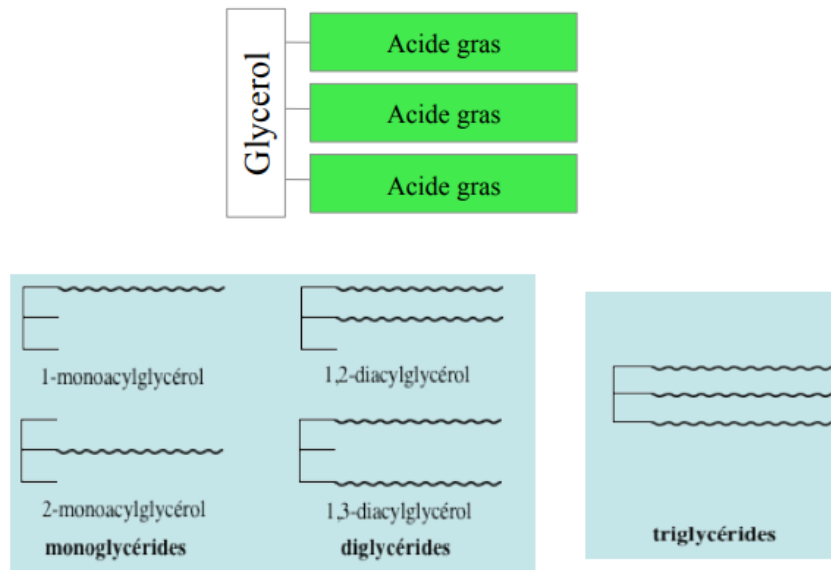
Les glycérides sont des esters d'acides gras et de glycérol. En fonction du nombre d'acides gras estérifiés au glycérol, on trouve les monoacylglycérols (MAG), les diacylglycérols (DAG) et les triacylglycérols (TAG). Les TAG représentent la forme de stockage des lipides dans les cellules et une réserve d'énergie.

Le glycérol est une molécule à trois atomes de carbone, chacun portant un groupement hydroxyle (c'est donc un tri-alcool ou triol). Ces groupements hydroxyles peuvent réagir avec le groupement acide des acides gras pour former une liaison ester. A un glycérol, peut donc se fixer de 1 à 3 acides gras. Les molécules obtenues sont donc nommées en conséquence, monoglycérides, diglycérides et triglycérides. Les glycérides sont capables de constituer des membranes en solution dans l'eau, toutefois dans une cellule ils n'ont pas ce rôle, ils constituent juste une réserve de lipide pour une utilisation ultérieure. Ce sont les lipides les plus simple AG + Glycérol. Il s'agit de graisse neutre. On distingue les TAG simples ($R_1 = R_2 = R_3$) comme les tristéarine (bougis) ou les trioléine (huile d'olives); des TAG mixtes avec au moins un R différent des deux autres comme le cacao.

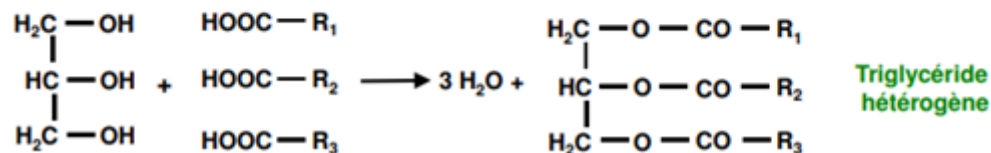
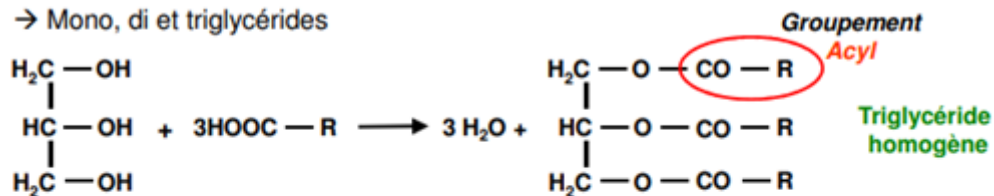
Le glycérol contient 3 fonctions alcool (formule chimique : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$).



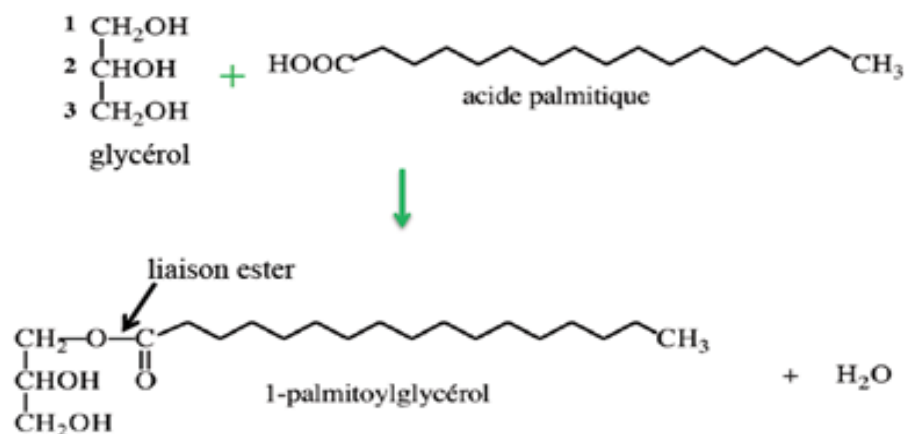
L'estérification peut porter sur une, deux ou trois fonctions alcool, on obtient respectivement un monoglycéride, un diglycéride ou un triglycéride.



→ Mono, di et triglycérides



Monoglycérides: On peut obtenir des α monoglycérides si le radical se fixe sur un carbone en bout de chaîne. On peut donc également obtenir des β monoglycérides si le radical se fixe sur le carbone du milieu.



Diglycérides: On peut avoir des $\alpha\alpha'$ diglycérides si les radicaux sont fixés sur les carbones extrêmes, mais également des $\alpha\beta$ diglycérides si les radicaux sont fixés un sur le carbone du milieu et l'autre à un des carbones des extrémités.

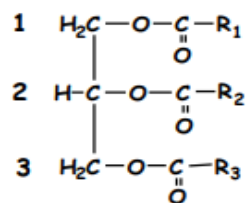
Triglycérides: Les radicaux sont fixés aux trois « branches » du Glycérol. Si $R_1 = R_2 = R_3$ alors on parle de «triglycérides homogènes» (a contrario ils sont hétérogènes). Les triglycérides homogènes sont très rares dans la nature. En général on trouve R_1 et R_3 en AG saturés et R_2 en AG insaturés préférentiellement.

Triglycérides

✓ Constituants majoritaires des graisses animales et végétales

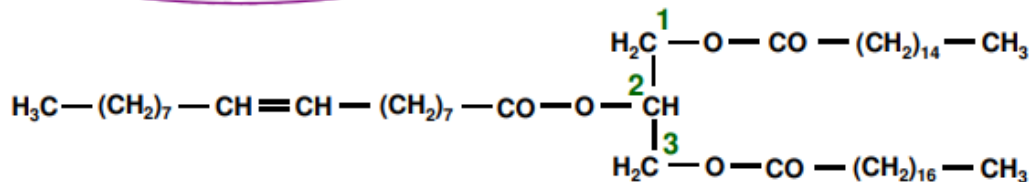
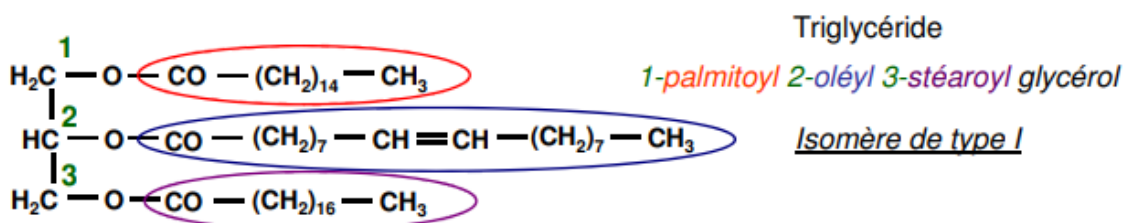
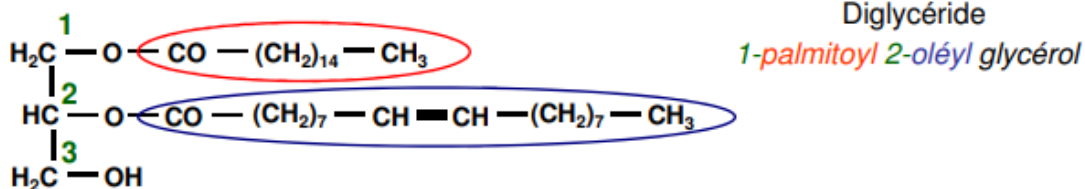
✓ Structure :

3 Acide Gras + glycérol ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$)

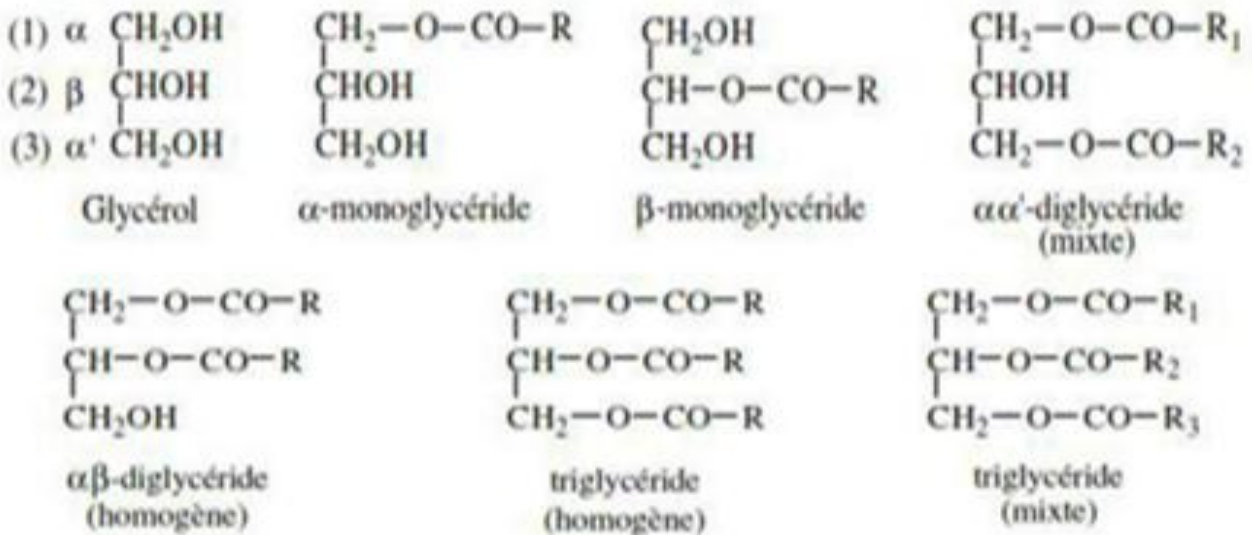


Acide + alcool = ester + eau

. Pour indiquer la position des acides gras, on numérote les 3 atomes de carbone du glycérol



Isomère de type II : le plus courant dans la nature



Les triglycérides sont les plus importants. Ils constituent la majeure partie des matières grasses.

Il faut noter que les matières grasses sont des mélanges de nombreuses glycérides (homogènes et mixtes). Les glycérides mixtes étant les plus abondants (les acides gras sont différents).

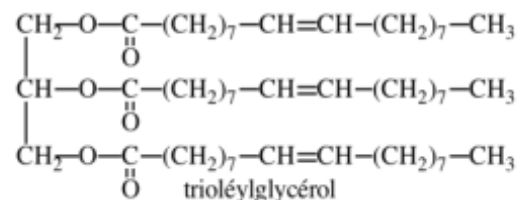
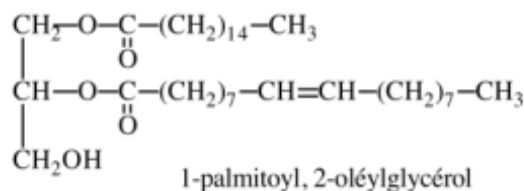
Nomenclature des triglycérides

On rajoute le radical « oyl » ou « yl » pour l'AG et ensuite la terminaison « Glycérol ».

Ex: Tri-palmitoyl-glycérol

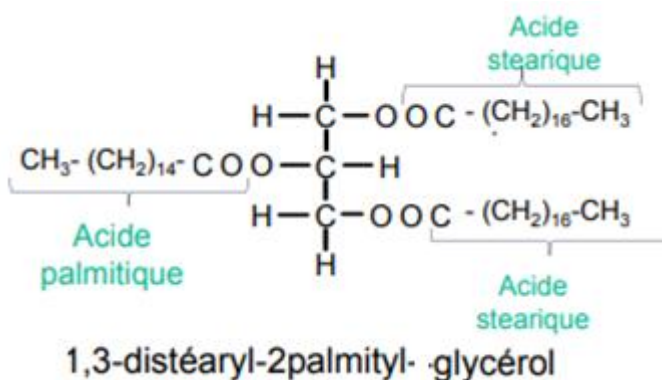
Ex: 1,3dipalmitoyl, 2oléyl-glycérol

Exemples



✓ 1-palmitoyl, 2-oléylglycérol

✓ Trioléylglycérol = trioléine



Remarque: la plupart des glycérides sont des triglycérides.

a. Propriétés physiques

La propriété physique dépend de la nature et du nombre d'AG consécutifs.

a.1. Point de fusion

Quand l'AG a une chaîne insaturée, la température de fusion = 15°C, il est donc liquide à des températures ordinaires =====> huiles

Quand l'AG a une chaîne saturée et courte, la température de fusion = 25°C, =====> beurres

Quand l'AG a une chaîne saturée et longue, la température de fusion = 35°C =====> graisses animales

Quand l'AG a une chaîne saturée et longue, la température de fusion = 45°C =====> suifs (graisse de bœuf)

a.2. Solubilité

Ils sont totalement hydrophobes (apolaires), donc totalement insolubles dans l'eau, et donc très solubles dans les solvants organiques (solvants peu polaires ou apolaires comme l'acétone.

Agités dans l'eau, ils forment des émulsions très instables qui se transforment en système biphasique.

Les tensioactifs, comme les savons, les dispersent et stabilisent ces émulsions où les TG se mettent en suspension sous forme de micelles.

a.3. Activité optique

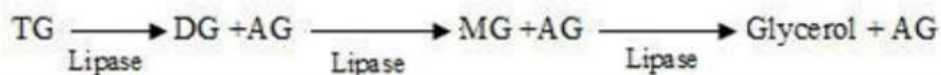
Les α monoglycérides, les $\alpha\beta$ diglycérides et les triglycérides hétérogènes ont des C* ils ont donc un pouvoir rotatoire.

b. Propriétés chimiques des TG

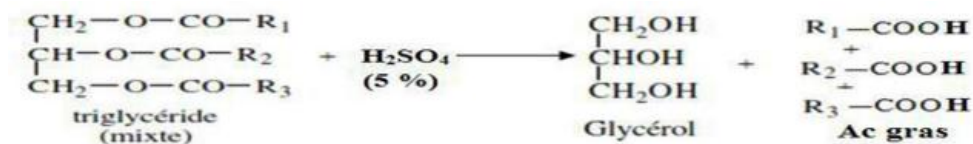
Deux types d'hydrolyse sont possibles : Chimiques et enzymatiques.

b.1. Hydrolyse enzymatique

Les triglycérides sont hydrolysés par des lipases:



Hydrolyse chimique



b.2. Hydrolyse alcaline

Il s'agit de la saponification, elle se fait en milieu alcalin et à chaud.

Rôles principaux des triglycérides

Les Triglycérides sont des lipides de réserves

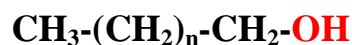
Les triglycérides sont des lipides de réserves, ce sont des molécules de stockage des AG. Ce stockage se fait dans des tissus spécialisés. Pour les végétaux ce sont les graines ou les fruits. Pour les animaux se sont les tissus adipeux où les TG représentent 90% des lipides composants ce tissu.



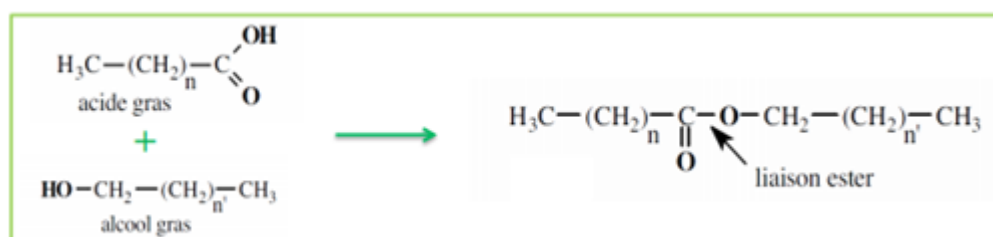
III.1.2. Les cérides (ou les cires)

Mono-esters d'acides gras et **d'alcool gras**.

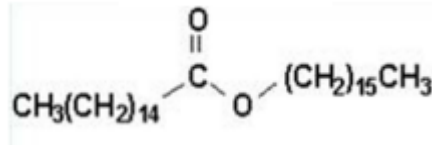
Alcool gras : alcools primaires, saturés et non ramifiés de longue chaîne carbonée (jusqu'à 50 C).



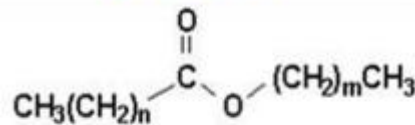
Alcool gras



Les **cérides** sont des acides gras estérifiés à des alcools à longue chaîne carbonée. Ils sont, en général, des alcools primaires, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés. Ils constituent la majeure partie des cires animales (la cire des abeilles, le blanc de baleine...), végétales (le revêtement des feuilles, fruits, tubercules et des racines) et bactériennes (la paroi des bacilles).



* La cire d'abeille est de composition complexe



$$n = 24, 26; m = 29, 31$$

Cire d'abeille

Elles sont apparentées aux TAG. Il s'agit de l'association d'un AG et d'un alcool gras (estérification). Chez les vertébrés, elles ont une fonction de protection, de lubrification et d'imperméabilisation des cheveux, laines, fourrures, plumes... Chez les végétaux, elles limitent l'évaporation au niveau des feuilles. Elles constituent des réserves chez le plancton ou elles ont une importance alimentaire.

III.1.3. Les stérides

Les stérides sont des esters d'acides gras et de stérols. Les stérols sont composés d'un noyau rigide à quatre cycles avec une ou plusieurs fonctions alcool. Il y a deux types de stérols:

- * les stérols «libres» non estérifiés comme le cholestérol chez les animaux, le stigmastérol chez les plantes et l'ergostérol chez la levure
- * les stérols conjugués sont les stérols estérifiés, soit par un acide gras (les esters de stérols, SE), soit par un sucre (généralement du glucose) tels que les phytostérols glycosilés, le steryl glucoside et les acyls steryl glycosides.

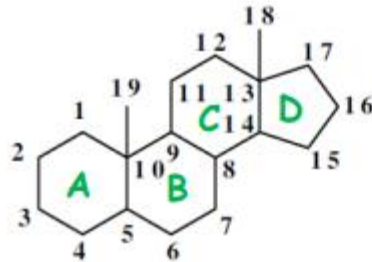
Les stérols font partie des constituants principaux des membranes où ils ont un rôle fondamental dans la structure, la fluidité et la perméabilité de la bicouche membranaire. En plus de leurs caractères structuraux, les stérols jouent un rôle important comme précurseurs de certaines vitamines et hormones.

Les **stérols** sont des **alcools cycliques**, saturés ou non dérivant du **noyau stéroïde** (stérane), produit de la condensation de 4 cycles.

✓ Les stérols



• Constitués d'un noyau stérane



Noyau stérane des stéroïdes

Carbones chiraux
C₅ C₈ C₉ C₁₀ C₁₃ C₁₄

Les stérols :

- cholestérol : origine animale
- phytostérols : origine végétale

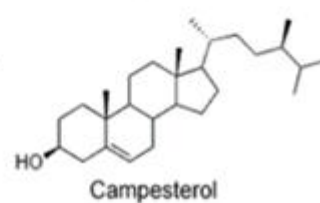
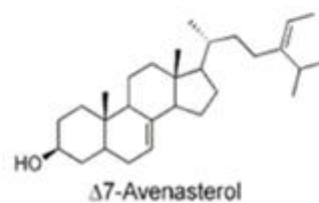
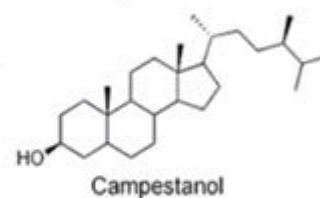
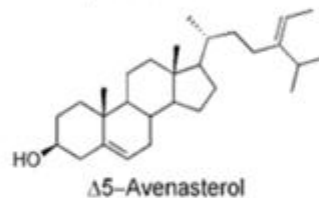
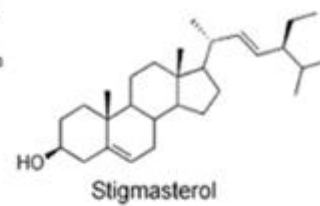
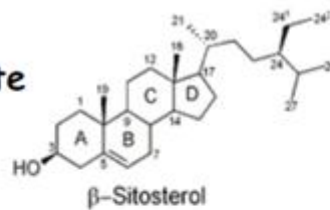
Cholestérol n'existe pas chez les végétaux.

Le cholestérol est d'origine animale



* Les stérols de plante

• Les stérols de plante

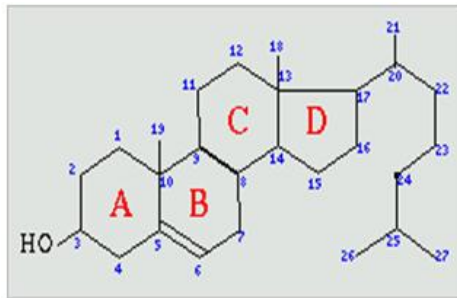


N.B : Le cholestérol

Chez les humains, les stérides sont issus de l'estérification du cholestérol qui porte le groupement -OH en C3.

Le cholestérol est essentiellement retrouvé chez les animaux et les champignons. Chez les végétaux on trouve des molécules assez proches : les phytostérols. Par contre on ne retrouve pas de cholestérol chez les procaryotes (bactéries et archées).

Le cholestérol, représenté par l'image ci-dessous, est une molécule à 27 atomes de carbones. Il possède 4 cycles (qui constituent le noyau stérol) dont un avec une double liaison et une longue queue aliphatique. Il comporte aussi un groupement hydroxyle sur le carbone 3. La numérotation des cycles et des carbones est standardisée pour tous les stérols.



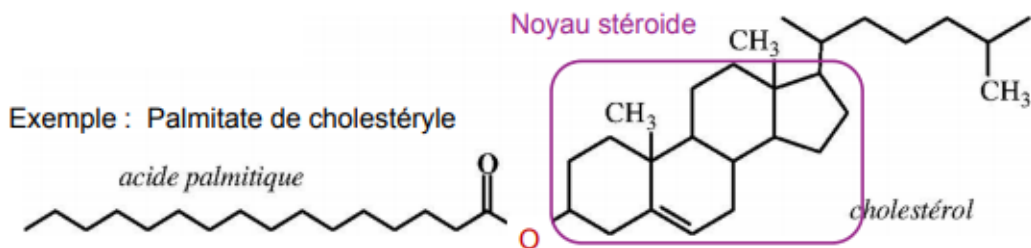
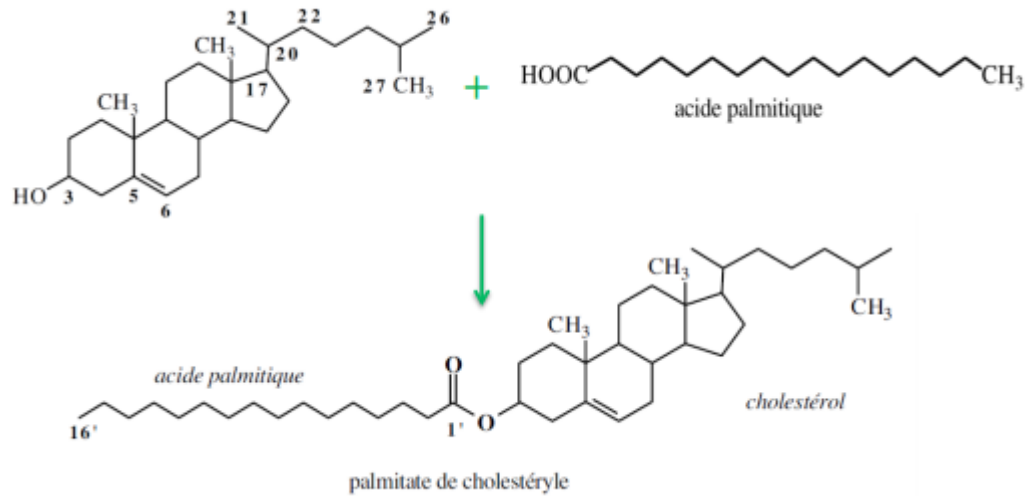
Molécule du cholestérol

Le **cholestérol** fait également partie des lipides. Il est le précurseur des hormones stéroïdiennes (œstrogènes, testostérone, etc.). C'est également un élément important des membranes cellulaires, notamment au niveau du cerveau. Dans l'organisme, il provient soit de l'alimentation, soit d'une synthèse endogène (par l'organisme lui-même). La synthèse comme l'absorption du cholestérol font l'objet d'une régulation fine permettant d'assurer un niveau stable de cholestérol dans l'organisme. Comme les autres lipides, il est transporté dans le sang sous forme de lipoprotéines (VLDL, LDL ou HDL). Une concentration plasmatique en cholestérol élevée est un facteur de risque de maladies cardiovasculaires.

Dans l'alimentation, le cholestérol est exclusivement apporté par les produits animaux. **Dans les végétaux, sont présentes en très faibles quantités, des molécules ressemblant au cholestérol, les phytostérols.**

Estérification des stérols

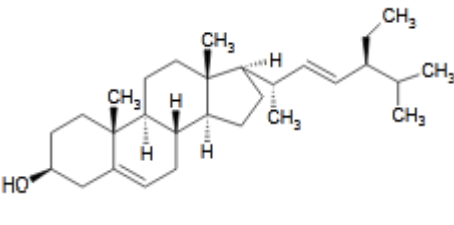
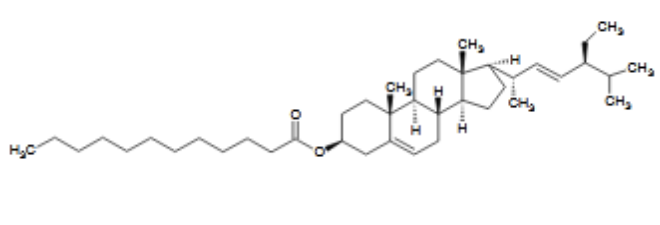
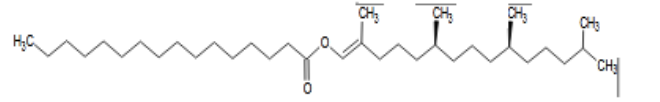
Une liaison ester (liaison entre une fonction alcool et une fonction acide: carboxylique)



III.1.4. Les phytyl esters d'acides gras

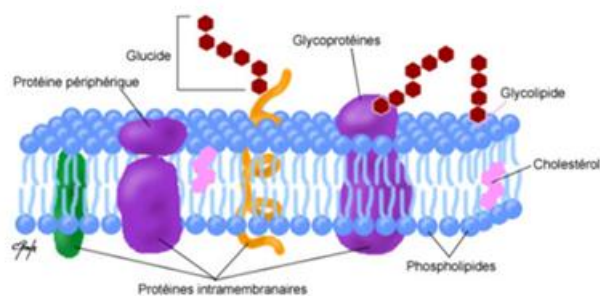
Les phytyl esters d'acides gras sont le résultat de l'estérification d'un acyl-ACP sur le phytol. Ils sont présents uniquement chez les plantes, et sont synthétisés et stockés au niveau des plastoglobules. Ils jouent un rôle dans la protection contre l'effet d'un stress environnemental.

Tableau Récapitulatif des lipides simples et de leur structure

Classe lipidique	Nom de l'alcool	Structure
Glycérides	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ Glycérol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Monoglycérides
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \\ \\ \text{CH-O-CO-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Diglycérides
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \\ \\ \text{CH-O-CO-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \end{array}$ Triglycérides
Cérides	$\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ alcool gras	$\text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n'}\text{-CH}_3$
Stérides	 Stigmastérol	
Phytols esters		

III.2. Les lipides complexes (ou hétérolipides)

Les lipides complexes sont des lipides qui contiennent en plus du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, des groupes phosphate, sulfate, azote ou glucidique. Ce sont les constituants principaux des membranes biologiques.



Ils sont classés en fonction de la molécule qui fixe les acides gras :

- * **Glycérophospholipides** (ou les phospholipides), fixant l'acide phosphatidique
- * **Glycéroglycolipides** (ou glycérogalactolipides ou galactolipides) fixant un glucide
- * **Sphingolipides** fixant de la sphingosine.

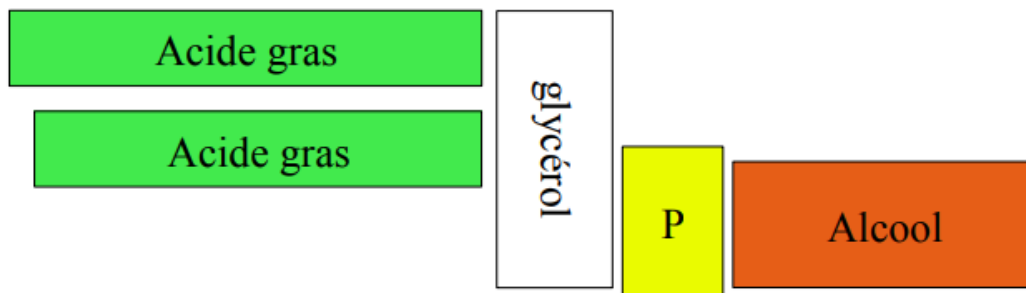
III.2.1. Glycérophospholipides (ou Phosphoglycérides, Phospholipides, Phosphatides)

Phospholipides = Lipides membranaires.

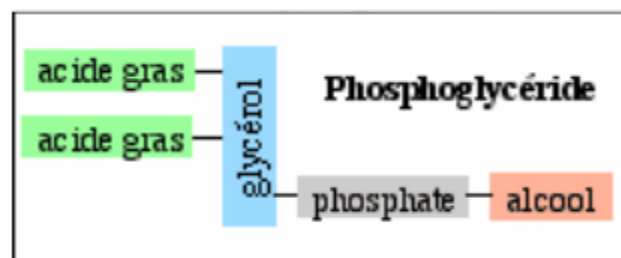
Ce sont les constituants principaux des membranes biologiques (membranes cellulaires de tous les êtres vivants).

Structure : ester de glycérol

- 1 phosphate
- 2 acides gras
- 1 alcool

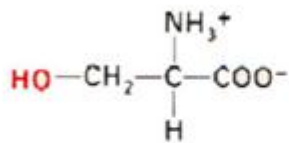
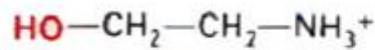
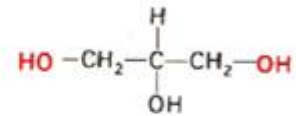
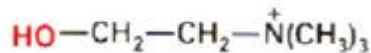
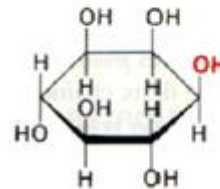


Les phospholipides sont des glycérolipides dont le glycérol est estérifié par deux acides gras en position 1 et 2 ; alors que la position 3 est estérifiée par un acide phosphorique donnant ainsi l'acide phosphatidique. Ce dernier constitue le précurseur des phospholipides.



La fonction acide du phosphate peut être estérifiée par différents alcools.

- Un alcool estérifie le P (liaison phosphoester)
- Principaux alcools :

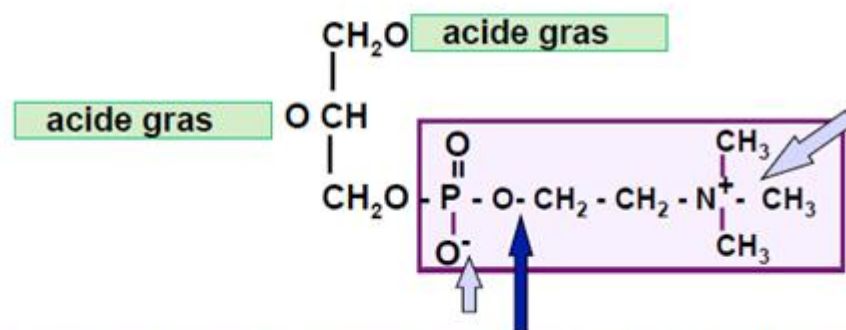
sérineéthanolamineglycérolcholineinositol

- molécules chargé + et - tel que la serine ce qui donne de la phosphatidylserine (PS);
- molécules chargé + tel que l'éthanolamine ce qui donne le phosphatidyléthanolamine (PE);
- molécule non chargée comme le glycérol (phosphatidylglycérol - PG) ou l'inositol (phosphatidylinositol - PI), ou la choline (PC).

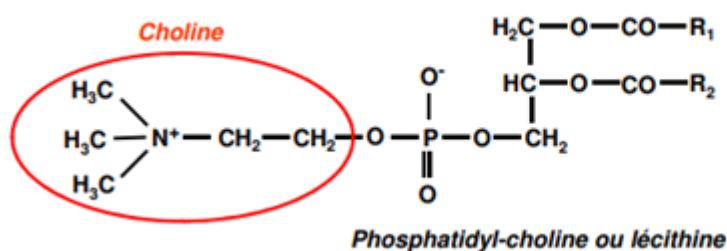
● Phosphatidylcholines (PC) ou lécithines

-Phospholipides très abondants dans les membranes animales ou végétales

- Charge globale neutre



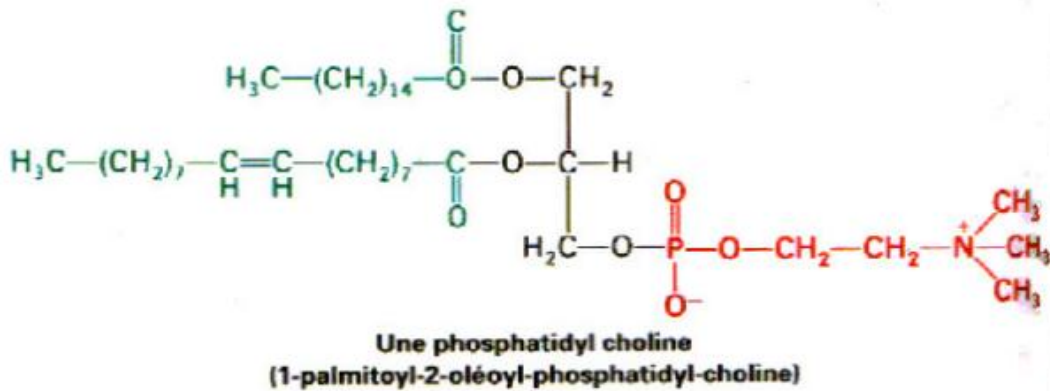
Liaison ester entre groupe phosphate (acide) et choline (alcool)



. Dans le cerveau, le foie, le jaune d'œuf, etc...

Les lécithines ou phosphatidylcholines sont présentes dans le jaune d'œuf, le soja et de nombreux tissus (pancréas, foie, tissu nerveux...). Elles sont composées de molécules d'acides gras, de glycérol, d'acide phosphorique et d'un alcool azoté.

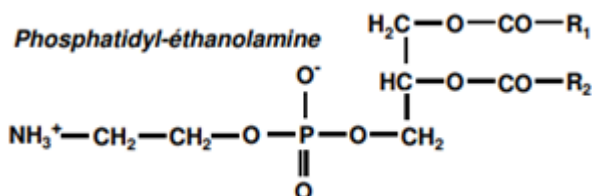
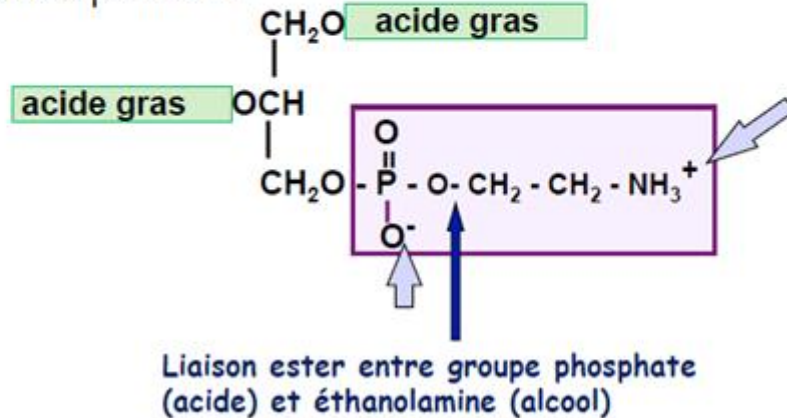
Exemple



● Phosphatidyléthanolamines (PE)

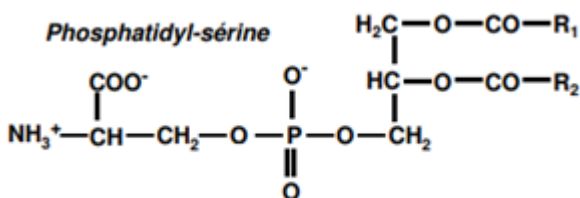
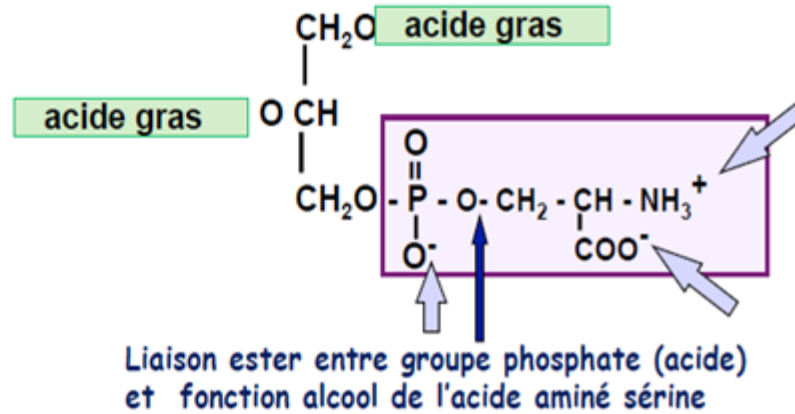
-Phospholipides très abondants dans les membranes animales ou végétales

- Charge globale neutre à pH neutre



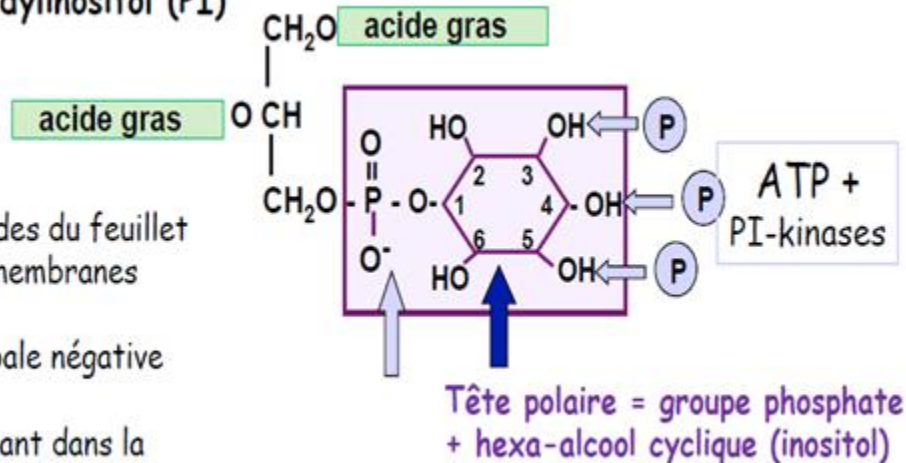
● Phosphatidylsérines (PS)

- Phospholipides du feuillet interne des membranes
- Charge globale négative (phospholipides acides)

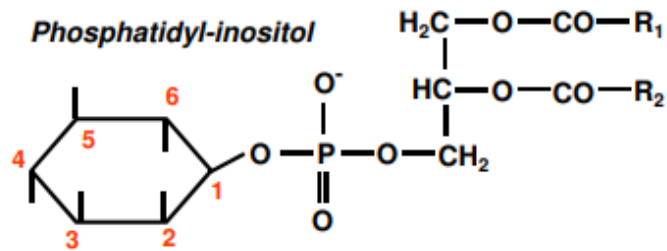
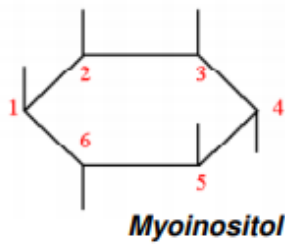


● Phosphatidylinositol (PI)

- Phospholipides du feuillet interne des membranes
- Charge globale négative
- Rôle important dans la signalisation intracellulaire



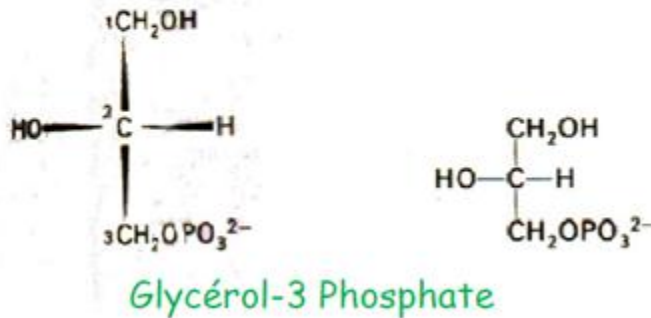
L'inositol est un hexaalcool cyclique qui a 9 isomères possibles.
Le myoinositol est le plus fréquent dans les lipides.



Exemples :

* Glycérol-3 phosphate

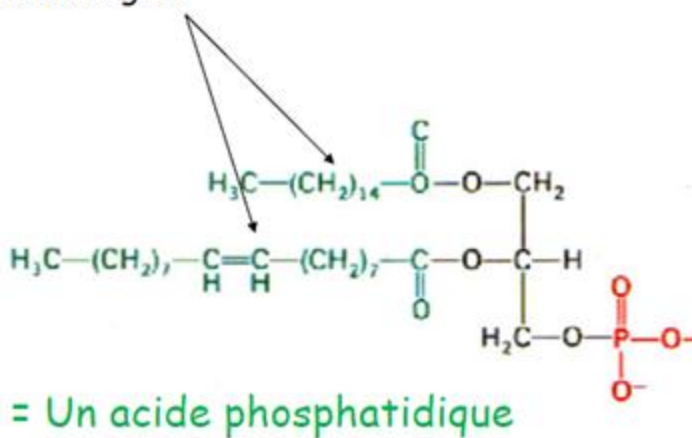
- Structure : ester de glycérol
 - 1 phosphate



* Acide phosphatidique

Structure : ester de glycérol

- 1 phosphate
- 2 acides gras



Pour l'acide phosphatidique, l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.

II.2.2. Glycéroglycolipides (ou Glycodiacylglycérol)

Glycéroglycolipides = lipides membranaires

Ce sont des glycérolipides dont la position 3 du glycérol porte du galactose. Les galactolipides sont les composés majoritaires des membranes des thylacoïdes (92%) chez les organismes photosynthétiques.

Les plus abondants sont:

- Le Monogalactosyldiacylglycérol : un seul galactose est lié au glycérol par une liaison osidique.
- Le Digalactosyldiacylglycérol (DGDG): deux galactoses sont portés sur la positions n3 du glycérol.

Le sulfoquinovosyldiacylglycérol (SQDG) fait partie des sulfolipides qui portent le sulfoquinovose, un désoxyose avec de l'acide sulfonique.

Par ailleurs, il existe d'autres galactolipides comme le Trigalactosyldiacylglycérol (TGDG) et le Tetragalactosyldiacylglycérol (TeGDG) qui sont synthétisés en abondance lors de stress abiotiques tels que le froid.

Constituants majeurs de certaines membranes de plante (thylacoïdes de chloroplaste).

Structure :

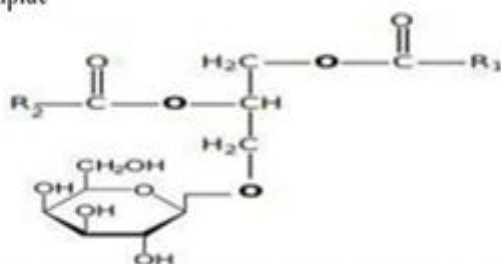
- * Glycérol
- * 2 acides gras
- * 1 partie osidique



Exemple :

1,2-diacyl-β-D galactosyl (1-3) glycérol

Glycéroglycolipide



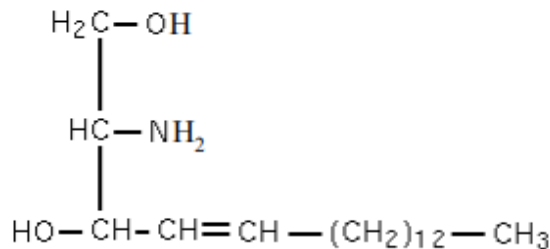
glycéroglycolipides (1,2-diacyl-3-galactosylglycérol)

III.2.3. Les Sphingolipides

Ce sont des lipides complexes dont l'acide gras est lié à une base sphingoïde telle que la sphingosine, via une liaison amide.

✓ Structure

- 1 squelette (différent du glycérol) : la sphingosine



- 18 carbones
- Ressemble à la fusion d'un acide gras et du glycérol (Une fonction amine à la place de l'alcool secondaire)
- 1 insaturation

Dans la famille des sphingolipides on trouve :

a. Les céramides

Les céramides: ils sont la combinaison d'une sphingosine avec un acide gras saturé souvent à très longue chaîne (>20). Ils sont les précurseurs de sphingolipides plus complexes

✓ Structure

- 1 squelette (différent du glycérol) : la sphingosine
- 1 acide gras

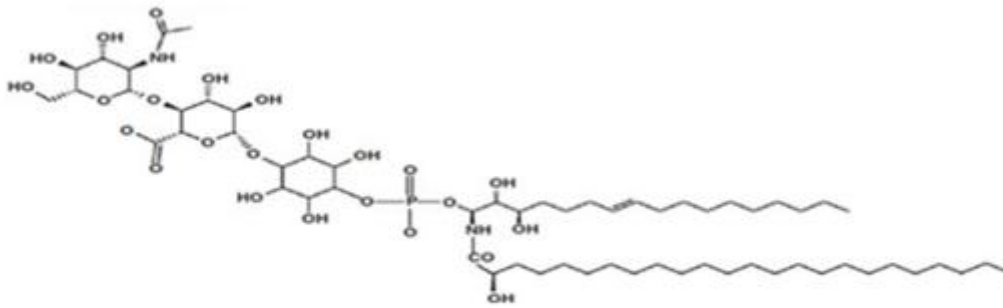


sphingosine + acide gras = céramide

b. Les glycosylinositol phosphorylcéramides

Les glycosylinositol phosphorylcéramides représentent les sphingolipides majoritaires des plantes (64%) et des champignons. Ce sont des molécules complexes, composées d'un céramide et d'une tête polaire.

Cette dernière est constituée d'un inositolphosphate et d'un groupement glycosyl pouvant aller jusqu'à 14molécules de glucose.



Glycosylinositol phosphorylcéramides

IV. Propriété physico-chimique des lipides.

- **Caractères Généraux :**

Solubilité : en générale les lipides sont insolubles dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques non miscibles à l'eau (le benzène, le chlorophorme..). Ce sont des composés hydrophobes = apolaires. Plus leur chaîne hydrocarbonée est longue, plus ils sont apolaires.

- **Importance biologique :**

* **Eléments de structure :** les lipides sont à la base des structures de toutes les membranes cellulaires. On retrouve à la périphérie les lipides plus ou moins solubles (phospholipide, cholestérol) et à l'intérieure les chaînes les plus hydrophobes. Ils forment ainsi des **bicouches**.

* **Eléments de réserve :** graines

Propriétés Chimiques : Elles dépendent de la présence :

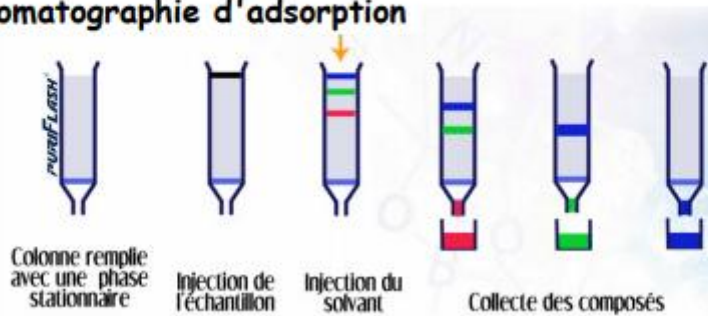
- du groupement -COOH,
- de la présence éventuelle,
- de double liaison,
- la présence éventuelle d'autres radicaux.

La chaîne hydrocarbonée ne présente pas de propriétés chimiques particulières.

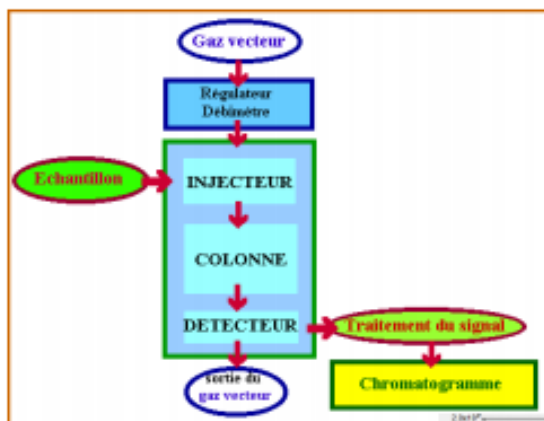
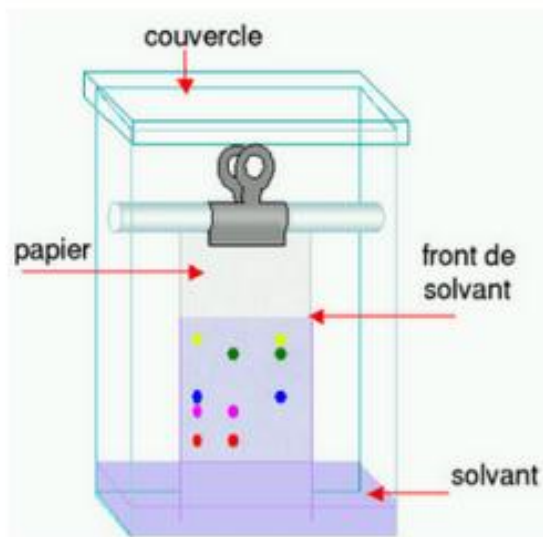
V. Extraction - Purification - Caractérisation des Lipides

Purification: Utilisation des différences de polarité et de solubilité des lipides

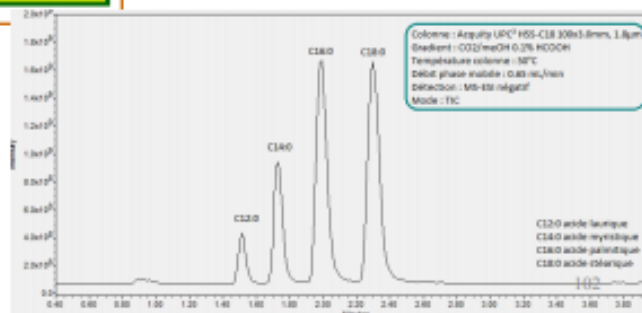
chromatographie d'adsorption

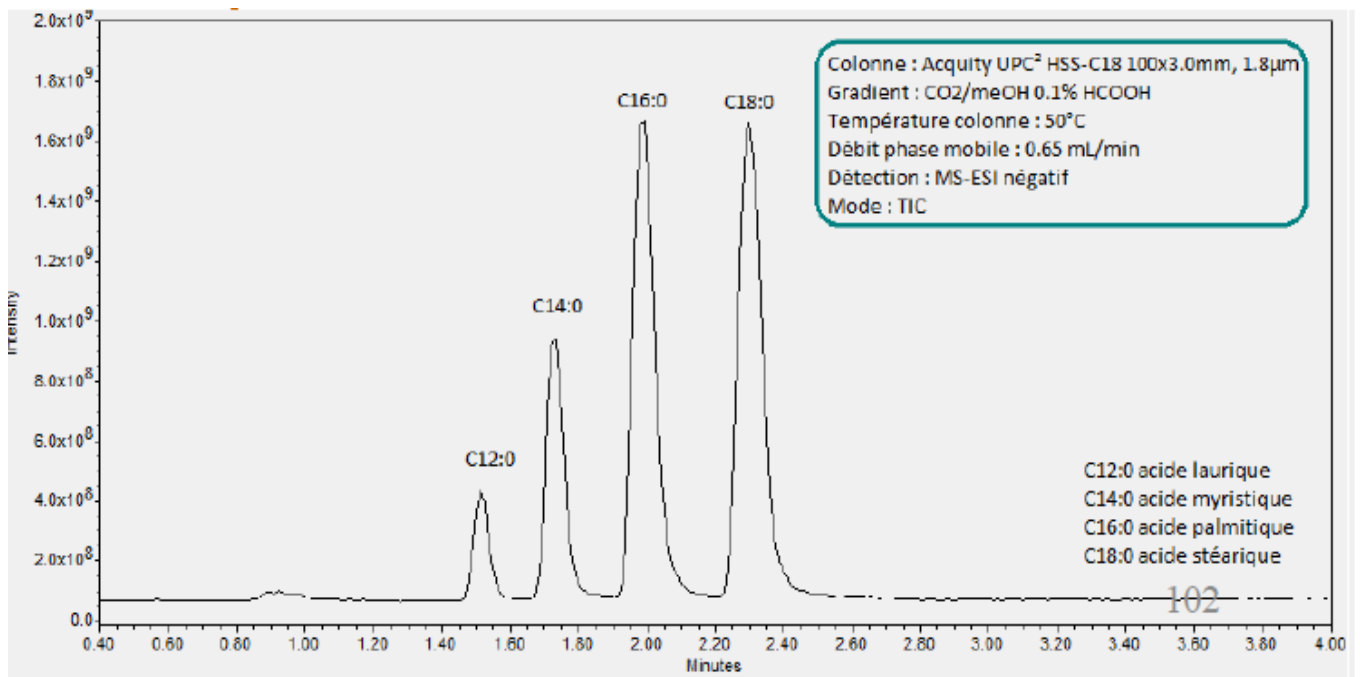


Caractérisation : Chromatographie en couche mince



Caractérisation: chromatographie en phase gazeuse





Séparation des AG en Chromatographie en Phase Gazeuse : (CPG)

*On méthyle les AG pour les rendre plus volatiles

*On injecte le mélange qui va être entraîné par la phase mobile = gaz inerte (azote, hélium,...). Les AG seront plus ou moins retenues dans la colonne par une phase stationnaire qui est apolaire (généralement), on fait alors « une chromatographie en phase inverse ».

*Les AG sont détectés à la sortie de la colonne, on obtient les résultats du type chromatographes = pics.

Le temps de rétention varie en fonction du nombre de C et du nombre de doubles liaisons.

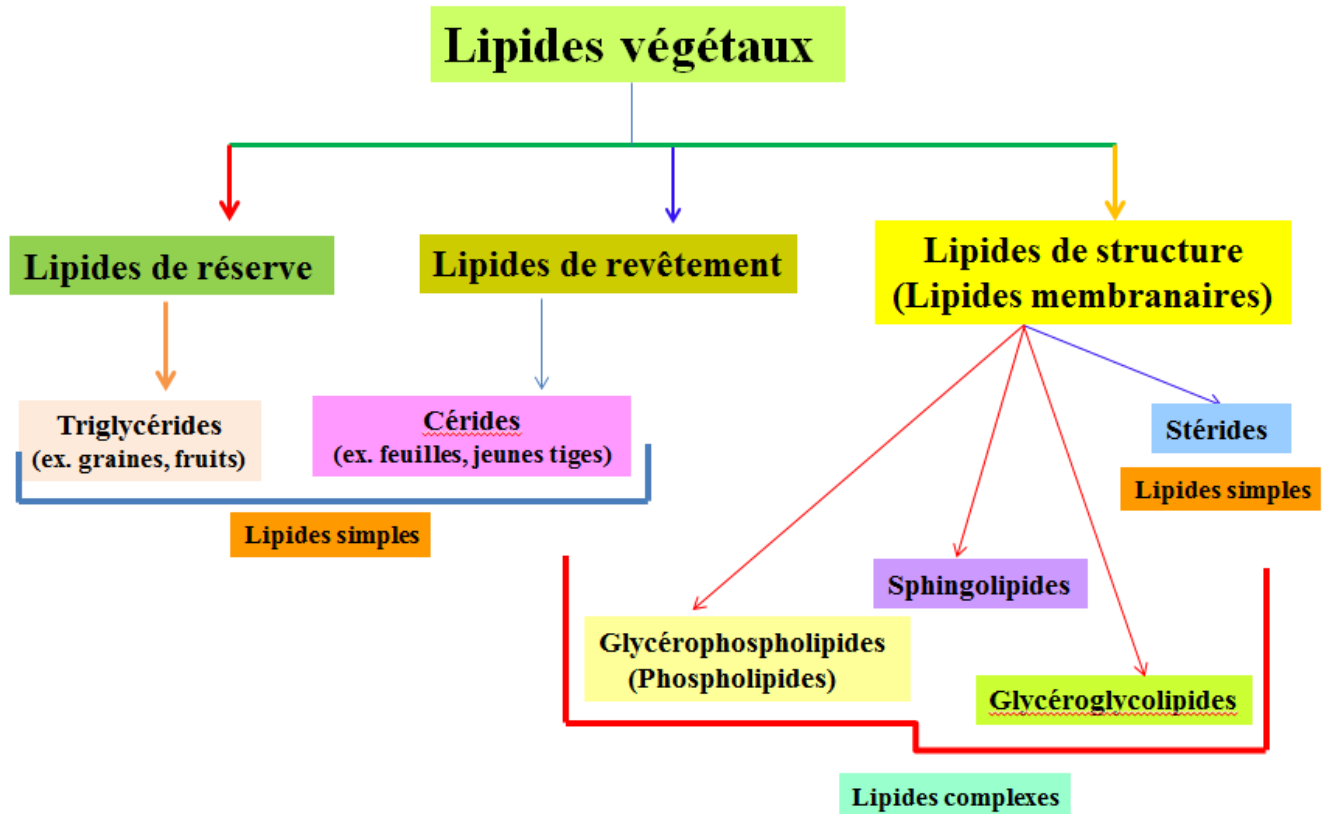
+ AG est long, + il est retenu dans la colonne

+ double liaisons imp, + le temps de rétention est important

Chaque pic est caractérisé par son temps de rétention et par sa surface (S proportionnelle à la concentration).

Cette technique de séparation permet la séparation, l'identification et le dosage des AG présent dans le mélange.

VI. Rôle des lipides végétaux



a. Les lipides de réserves

Les lipides de réserves: les huiles végétales

- Les plantes utilisent essentiellement les lipides pour stocker de l'énergie (ex : huiles végétales) .
- Ces huiles sont utilisées dans les premières étapes de la germination des graines
- L'acide palmitique est le plus rencontré ; il est présent dans pratiquement toutes les graisses végétales
- Les acides arachidique (C20 : 0), béhénique (C22 : 0) et lignocérique (C24 : 0) présentent une large distribution, mais en quantités très restreintes. Ils peuvent être notamment détectés dans les huiles de soja, d'olive, de maïs, d'arachide, de colza et de coton
- Les acides linoléique (C18 : 2(9,12)) et α -linoléique (C18 : 3 (9,12,15)) appartiennent respectivement à la famille des w-6 et des w-3. La teneur de l'acide linoléique est de 40 % dans l'huile de tournesol, 52% dans l'huile de coton, 51 % dans l'huile de soja, 58 % dans l'huile de maïs, 41 % dans l'huile de sésame. Celle de l'acide α -linoléique est 53% dans l'huile de lin.
- L'acide palmitoléique (C16 : 1(9)) est un constituant de presque toutes les catégories de plantes
- L'acide oléique se rencontre dans presque toutes les graisses végétales: l'huile d'olive (65 à 85 %), l'huile d'arachide (45 %)
- L'acide érucique (C22 : 1(13)), est présent dans la matière grasse des graines de crucifères, telles que l'huile de colza

b. Les lipides de revêtement

Les lipides de revêtement

- Les plantes utilisent essentiellement les lipides pour la structure (ex : membranes phospholipidiques).
- Les cires végétales sont produites et localisées à la surface des parties aériennes (feuilles, tiges, fleurs et fruits) des plantes, au niveau de leur cuticule ce qui fait vraisemblablement de ces dernières une des sources de lipides les plus abondantes sur terre.
- les cires se composent d'alcane, ester, acide, alcool primaire et aldéhyde qui ne sont pas forcément dominants lorsque présents. Ex: la cire de feuille de pois (*Pisum sativum*) contient plus de 40 % d'alcane.

VII. La biosynthèse des lipides

a. La synthèse des acides gras

La synthèse des acides gras se déroule dans le stroma des plastes à partir de substrats carbonés provenant du cytosol.

L'acétyl-CoA est la molécule de base de la biosynthèse des acides gras et sert à la synthèse du malonyl-CoA grâce à l'intervention de l'acétyl-CoA carboxylase. Le groupe malonyl est ensuite transféré du CoA vers un ACP par l'intermédiaire d'une malonyl-CoA: ACP transacylase.

Les acides gras de 16 et 18 carbones sont synthétisés à partir de l'acétyl-CoA par le complexe enzymatique FAS (Fatty Acid Synthase) grâce au malonyl-ACP qui procure deux carbones à chaque cycle de l'élongation.

Les réactions d'élongations se font exclusivement dans le milieu extraplastidial notamment dans le RE grâce à des élongases. Ces dernières font partie d'un complexe multienzymatique, le FAE (Fatty acids enzyme) qui catalyse une série de réactions consistant en la condensation de deux carbones du malonyl-CoA sur l'acyl-CoA à allonger, suivie d'une réduction, d'une déshydratation et d'une nouvelle réduction.

b. La synthèse des triacylglycerols (TAG)

Les TAG lipides de réserve, stockés au niveau des corps lipidiques des graines.

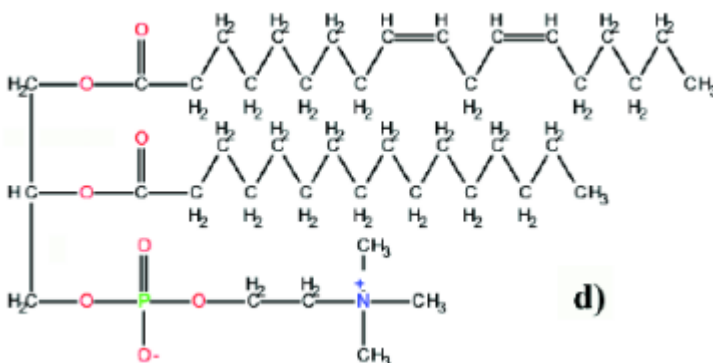
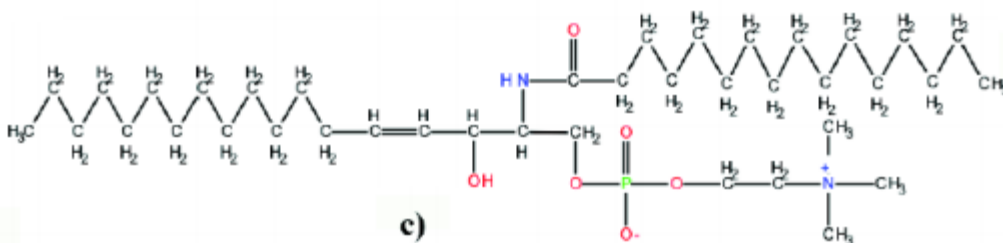
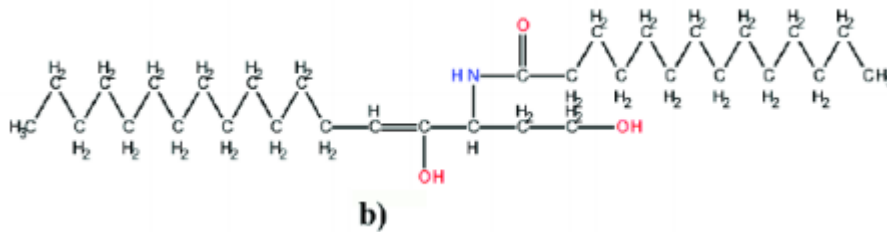
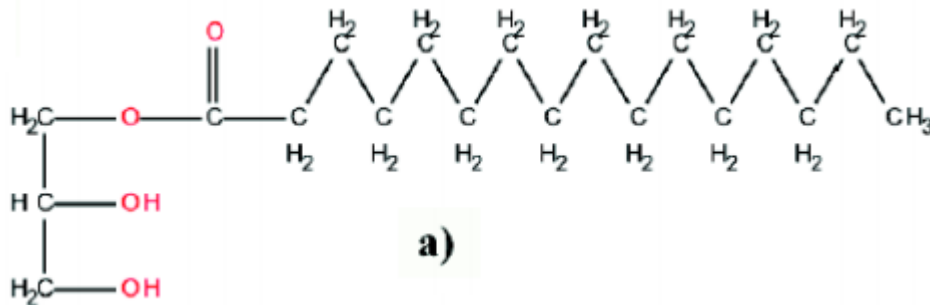
Les TAG sont synthétisés au niveau du RE, les TAG sont une source de stockage de carbone dans les organismes vivants. Chez les plantes, ils sont stockés principalement dans les graines (cotylédons et albumen, dans des petites particules appelés « oléosomes ». Les oléosomes sont formés par bourgeonnement de la membrane externe du RE durant l'accumulation des TAG entre les deux feuillettes du RE.

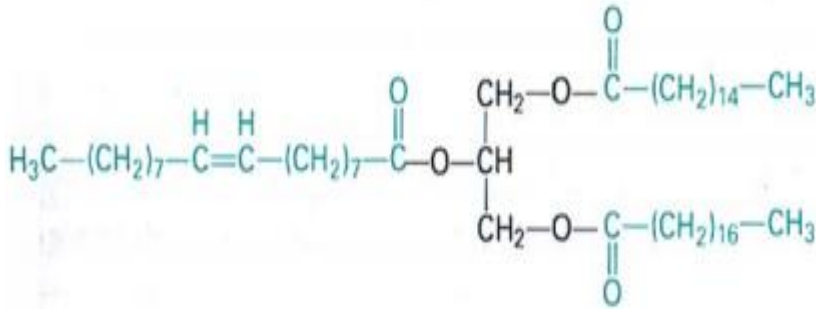
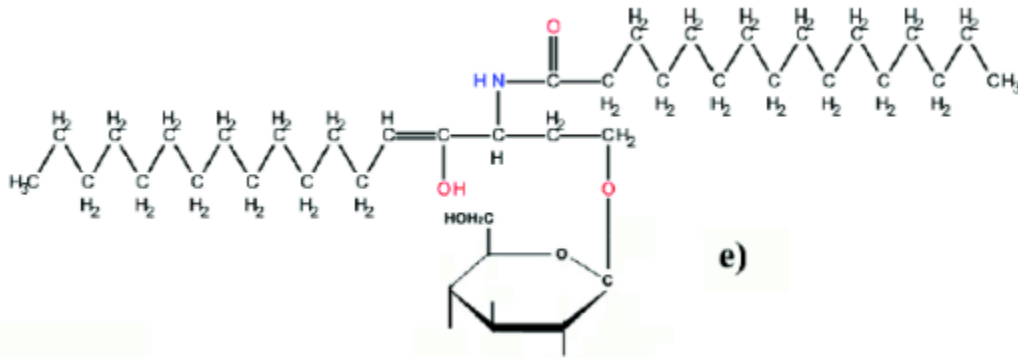
c. La synthèse des phospholipides

La synthèse des phospholipides à lieu au niveau du RE.

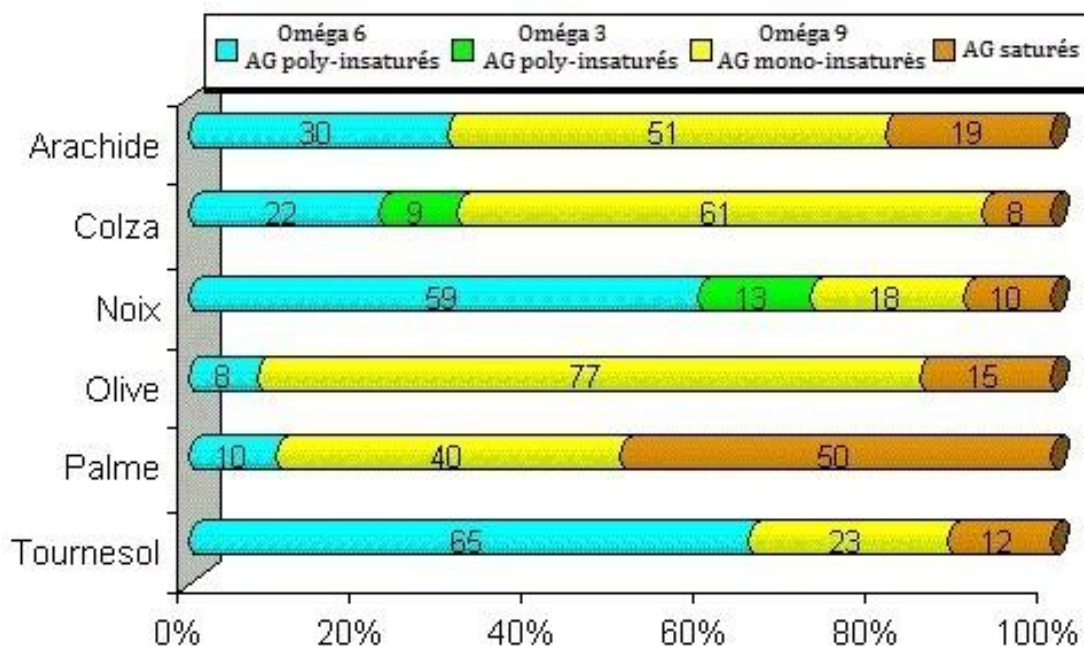
Exercice 1

Déterminer les différents composants (acides gras saturés ou insaturés, glycérol, phosphate...) présents dans les lipides suivants: Classer-les par catégories structurales (triglycérides, phosphoglycérides, cérides, ...)





Exercice 2



- 1- Interprétez les résultats obtenus
- 2- D'après vous, quelle est la bonne huile et dites pourquoi?
- 3- Que dites-vous pour l'huile d'olive ?
- 4- Donnez une conclusion