

ETUDE DE LA STRUCTURE GLYCERIDIQUE
DE LA NOUVELLE HUILE DE COLZA.

J. RIETSCH et B. ENTRESSANGLES.

Unité de Biochimie et Biotechnologie de l'ITERG.
Laboratoire de Lipochimie Alimentaire,
Université de Bordeaux I,
Allée des Facultés. 33405 TALENCE CEDEX (FRANCE).

INTRODUCTION.

Dans un triglycéride naturel, la répartition des acides gras entre les 3 positions du sn-glycérol ("structure glycéridique") ne s'effectue généralement pas au hasard. Or il est connu que l'aptitude d'une huile à l'oxydation est fonction non seulement du degré d'insaturation des acides gras de ses triglycérides, mais également de la structure glycéridique (1). En particulier, un certain nombre d'observations suggère qu'un acide gras insaturé est d'autant plus sensible à l'oxydation qu'il est estérifié en position 1 ou 3 plutôt qu'en position 2 sur le sn-glycérol des triglycérides (2-4). Il peut donc être intéressant de comparer, au plan de la structure glycéridique, la nouvelle huile de colza à d'autres huiles alimentaires.

METHODES.

La méthode utilisée pour élucider la structure glycéridique de la nouvelle huile de colza met à profit la propriété de la lipase pancréatique (glycérol ester hydrolase E.C.3.1.1.3) d'hydrolyser uniquement les fonctions esters primaires (positions 1 et 3) des glycérides et non la fonction ester secondaire (position 2) (réf. 5,6). Dans ces conditions, les acides gras libérés (AGL) par la lipase correspondent aux positions 1 et 3 du triglycéride, à condition toutefois que les 1,2-diglycérides (1,2-DG) et les 2-monoglycérides (2-MG) formés par l'enzyme ne s'isomérisent pas, respectivement en 1,3-DG et en 1-MG. Dans ce dernier cas en effet, la fraction AGL serait alors contaminée par des acides

issus de la position 2, après hydrolyse des 1,3-DG et 1-MG. Par contre, en raison de la stricte spécificité de la lipase pancréatique pour les positions 1 et 3, les monoglycérides (qu'il s'agisse des 2-MG formés par la lipase ou des 1-MG résultant d'une éventuelle isomérisation chimique des 2-MG) ne renferment que des acides gras qui initialement étaient situés en position 2 dans les triglycérides. Pour cette raison, la répartition des acides gras entre les positions 2 d'une part et 1+3, d'autre part, est-elle classiquement calculée (7) à partir des compositions en acides gras de la fraction MG et du triglycéride de départ.

Les conditions de lipolyse ont déjà été décrites (8). Nous précisons donc seulement que la réaction enzymatique est effectuée à pH 7,0, à 25°C et sous atmosphère d'azote. Les lipides sont extraits du milieu de lipolyse à l'aide d'oxyde d'éthyle exempt de peroxydes, puis traités au diazométhane (9) afin de transformer les AGL présents en esters méthyliques qui sont ensuite séparés des 2-MG par chromatographie sur couche mince (8). Les esters méthyliques correspondant aux 2-MG sont alors préparés (10). Tous les solvants utilisés depuis l'étape d'extraction du milieu de lipolyse renferment du butyl hydroxytoluène (B.H.T), à raison de 0,2 %, pour prévenir l'oxydation des acides gras insaturés. L'analyse des esters méthyliques est réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne ($\phi=3,17$ mm ; l=3 m) de gas chrom Q (100-120 mesh) à 7 % de butane diol succinate ; température de la colonne 185°C, débit du gaz vecteur (azote) : 30 ml/min.

RESULTATS ET DISCUSSION.

Dans le tableau I sont réunies la composition en acides gras de la nouvelle huile de colza ainsi que celles des fractions AGL et 2-MG obtenues à partir de l'huile, pour un taux de lipolyse (moles d'acides gras totaux libérées par la lipase par rapport à 100 moles initialement apportées par les triglycérides de l'huile) égal à 10 % .

Les valeurs de ce tableau permettent alors de calculer, pour chaque acide gras constitutif de l'huile, la proportion qui se trouvait en position 2 dans les triglycérides de l'huile. Par exemple, pour l'acide oléique (C18:1), cette proportion est donnée par le rapport :

$$\frac{\% \text{ de C18:1 dans les 2-MG}}{3 (\% \text{ de C18:1 dans l'huile})} = 100$$

Le taux d'acide oléique situé sur les positions 1+3 est alors obtenu par différence à 100.

L'examen du tableau II montre que les acides gras saturés que contient la nouvelle huile de colza sont en presque totalité (plus de 96 %) estérifiés en positions 1 et 3 dans les triglycérides. L'acide oléique est, pour l'essentiel (73 %), distribué entre les positions 1 et 3. Les études menées sur les anciennes huiles de colza à très fortes teneurs en acide érucique (22:1 n-9) avaient démontré que cet acide se comportait comme un acide gras saturé, c'est à dire qu'il se trouvait essentiellement en positions 1 et 3 dans les triglycérides (7,11,12). L'acide oléique, qui dans la nouvelle huile de colza a remplacé quantitativement l'acide érucique, occupe donc dans les triglycérides de la nouvelle huile de colza les positions 1 et 3 qui étaient dévolues à l'acide érucique. Il n'est certainement pas sans intérêt de remarquer qu'en ce qui concerne l'acide oléique, la nouvelle huile de colza s'apparenterait à l'huile d'arachide. D'une part, en effet, les teneurs globales en acide oléique ne sont pas fondamentalement différentes pour les huiles de colza (57 %, tableau I) et d'arachide (50 % en moyenne, selon les références 7 et 13). D'autre part, près de 68 % de l'acide oléique total de l'huile d'arachide sont estérifiés en positions 1+3 (Réf 13), contre 73 % pour l'huile nouvelle de colza (tableau II). Cette dernière huile contient, par contre, de l'acide linoléique.

Le tableau II indique que les acides linoléique et linoléique sont préférentiellement estérifiés sur le carbone 2 du glycérol dans les triglycérides de la nouvelle huile de colza. De ce point de vue, cette huile se distingue de l'huile de soja qui, bien que renfermant sensiblement le même taux d'acide linoléique (8,3 % contre 9 % pour la nouvelle huile de colza) possède 76 % de cet acide linoléique en positions 1+3, au lieu de 45 % pour l'huile de colza (14).

Dès lors qu'une relation paraît exister (1-4) entre l'aptitude d'une huile à l'oxydation, d'une part, et la proportion d'acides gras polyinsaturés en positions 1 et 3, d'autre part, la structure glycéridique de la nouvelle huile de colza, notamment en ce qui concerne la répartition de l'acide linoléique, ne peut donc qu'être un facteur favorable à la stabilité de cette huile.

TABLEAU I

Compositions (moles %) des acides gras de la nouvelle huile de colza et des fractions AGL et 2-MG obtenues après lipolyse de l'huile, pour un taux de lipolyse de 10 %.

| NATURE DES ACIDES | MOLES POUR CENT | | |
|-------------------------|-------------------|--------|-------|
| | Huile de Colza | A.G.L. | 2-MG. |
| 16:0 | 6,3 | 8,5 | 0,7 |
| 16:1 | 0,4 | 1,0 | 0,2 |
| 18:0 | 1,4 | 1,7 | 0,1 |
| 18:1 | 57,5 | 63,5 | 46,7 |
| 18:2 | 22,1 | 14,8 | 37,5 |
| 18:3 | 9,0 | 5,7 | 14,9 |
| 20:0 | 0,5 | - | - |
| 20:1 | 1,5 | - | - |
| 22:0 | 0,3 | - | - |
| 22:1 | 0,8 | - | - |

TABLEAU II

Distribution des acides gras entre les positions 2 et 1+3 du sn-glycérol.

| NATURE DES ACIDES GRAS | MOLES % MOLES DE L'ACIDE CONSIDERE PRESENTEES DANS L'HUILE | | MOLES % MOLES DES ACIDES TOTAUX DE L'HUILE | |
|---------------------------------|--|------------------|--|------------------|
| | Position 2 | Positions 1+3 | Position 2 | Positions 1+3 |
| 16:0 | 3,7 | 96,3 | 0,2 | 6,1 |
| 16:1 | 16,7 | 83,3 | < 0,1 | 0,3 |
| 18:0 | 2,4 | 97,6 | < 0,1 | 1,4 |
| 18:1 | 27,1 | 72,9 | 15,6 | 41,9 |
| 18:2 | 56,6 | 43,4 | 12,5 | 9,6 |
| 18:3 | 55,2 | 44,8 | 5,0 | 4,0 |
| 20:0 | - | 100,0 | - | 0,5 |
| 20:1 | - | 100,0 | - | 1,5 |
| 22:0 | - | 100,0 | - | 0,3 |
| 22:1 | - | 100,0 | - | 0,8 |

