

STABILITE DES GLUCOSINOLATES A LA CHALEUR DANS LES GRAINES ET
TOURTEAUX DE COLZA

D. Ribaillier, A. Quinsac, C. Merle

Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains
Avenue de la Pomme de Pin, 45160 Ardon, FRANCEINTRODUCTION

La teneur en glucosinolates (GLS) des graines et tourteaux de colza est un paramètre important de leur qualité. Cette teneur doit être connue avec précision, car pour les graines elle influencera directement leur prix, en particulier en Europe, et pour les tourteaux elle conditionne leur pourcentage d'incorporation dans les rations pour animaux.

La graine de colza contient des GLS, mais aussi la myrosinase, enzyme qui permet leur hydrolyse en présence d'eau, pour donner un certain nombre de produits de dégradation plus ou moins stables (Olsen and Sorensen 1981). L'effet néfaste de ces produits sur la valeur nutritive des tourteaux est bien connu (Heaney and Fenwick 1987, Olsen and Sorensen 1981, Fenwick et al. 1983).

Si les GLS peuvent être dégradés par voie enzymatique, un traitement à la chaleur peut également provoquer une diminution de leur teneur (Slominski and Campbell 1989, Kirk et al. 1971) en particulier celle des indolglucosinolates qui peuvent représenter 30 à 40 % des glucosinolates totaux dans les graines à basse teneur (Merrien et Ribaillier 1988).

La Commission des Communautés Européennes attribue une aide aux graines de colza "00". Jusqu'en 1992, répondent à cette qualité les graines ayant une teneur en GLS inférieure à 35 μ moles par gramme de graines à 9 % d'eau, en 1993 ce seuil sera abaissé à 20 μ moles. Un traitement thermique des graines lors du stockage pourrait être un artifice pour diminuer leur teneur en GLS et augmenter ainsi leur valeur marchande. Dans le cas des tourteaux, il est intéressant de connaître quel est l'effet du processus de fabrication, au cours duquel des températures élevées sont mises en jeu, sur l'évolution de la teneur en GLS, étant entendu qu'une éventuelle diminution ne s'accompagnera pas automatiquement d'une augmentation des performances zootechniques car les produits de dégradation subsistent (Slominski and Campbell 1989, Eyre and Smithard 1984, Bille et al. 1983).

La présente communication rapporte un certain nombre de résultats montrant l'action de la température, et de la durée de séchage des graines, sur leur teneur en GLS. L'évolution de ces teneurs durant la trituration a également été étudiée. Les résultats précisent l'action de ces traitements sur la teneur globale mais aussi au niveau des deux classes principales de GLS : les alkenylglucosinolates (ALGLS) et les indolylglucosinolates (INGLS).

MATERIEL ET METHODESEtudes sur graines

A partir d'un lot de graines de la variété DARMOR naturellement humides, il a été préparé des échantillons qui ont été séchés dans une étuve ventilée, à des températures différentes, pendant des durées variables (entre 30 min. et 15 heures).

Sur l'échantillon de départ et sur les différents lots de graines, on a procédé aux déterminations suivantes :

- eau et matières volatiles (ISO 1977)

- glucosinolates par chromatographie liquide hautes performances (CLHP) des dérivés désulfatés (CEC 1987)

Action de la trituration

Les analyses ont été effectuées sur des échantillons de tourteaux préparés à partir de graines de colza "0" à fortes teneurs en GLS ($\approx 88 \mu\text{moles/g}$ à 9 % d'eau) et de graines de colza "00" à faibles teneurs en GLS ($\approx 22 \mu\text{moles/g}$ à 9 % d'eau). Des prélèvements ont été réalisés à plusieurs étapes de la chaîne de trituration :

- graines entières de départ (GE)
- flocons cuits à 95-105°C (FLO)
- écailles de pression (ECA)
- tourteau sortie désolvanteur - traitement à 95-105°C en présence de vapeur (TxDT)
- tourteau final (TxF)

Les glucosinolates ont été analysés sur chaque prélèvement par chromatographie en phase gazeuse (Heaney and Fenwick 1980). Pour faciliter la comparaison des résultats, ceux-ci ont toujours été exprimés en μmoles par gramme de matière sèche délipidée.

RESULTATS

Influence de la température sur la teneur en glucosinolates des graines entières

A la réception, les graines sont plus ou moins humides, il est souvent nécessaire de les sécher, ce séchage peut-il modifier leur teneur en GLS ? Les résultats (Tableau 1) montrent une dégradation significative des glucosinolates, après une heure à l'étuve à 40°C. Cette action est la plus nette à 103°C avec 12 % des GLS totaux (GLST) dégradés. Les INGLS sont sensiblement plus dégradés que les ALGLS. Il faut remarquer que la dégradation se fait principalement pendant les quatre premières heures, les variations ultérieures sont faibles. On note également qu'à 40°C, la dégradation est plus importante qu'à 60°C. Cela conforte des résultats obtenus dans un autre essai avec des graines à fortes teneurs en GLS (Tableau 2).

Pour les graines à fortes teneurs la dégradation est plus importante, elle atteint 18 % pour les GLS totaux et 24 % pour les INGLS.

Les effets importants observés à 40°C et pendant les premières heures de séchage pourraient être reliées à une action enzymatique favorisée par une température adéquate et l'humidité encore notable des graines. Ce phénomène enzymatique s'atténuerait vers 60°C, et serait remplacé aux températures plus élevées, par une dégradation thermique.

Dans la pratique, la dégradation enzymatique est probablement limitée soit par la faible humidité des graines, soit par la température si un séchage est nécessaire. L'abaissement de la teneur en glucosinolates par de tels procédés peut être détectée par l'emploi de méthodes d'analyses particulières : dosage des ions sulfates (Sendfeld et al.).

Action de la trituration

Les résultats obtenus sont très nets, aussi bien sur graines "0" que "00", quelle que soit la famille de GLS considérée. Les teneurs diminuent d'une manière importante puisque, entre la graine de départ et le tourteau final qui sera utilisé en alimentation animale, environ 60 % des GLS sont dégradés. La dégradation des INGLS est d'ailleurs nettement plus importante (80 à 85 %).

La dégradation des GLS conduit à la formation d'un certain nombre de produits de dégradation qui restent probablement, pour une grande partie, dans le tourteau. Si certains nitriles formés sont volatils et éliminés lors de la trituration (Regnier et al. 1986), les nitriles résiduels seront ingérés par les animaux. Il en est de même de la goitrine, formée à partir de la progoitrine qui représente environ 50 % des GLS totaux ; ceci explique que même pour des tourteaux issus de graines "00" on retrouve ce composé dans les tissus et fluides biologiques (Quinsac 1990). La dégradation des

INGLS qui représentent une fraction importante des GLS des graines "00" produira également des nitriles et des ions thiocyanates aux propriétés antinutritionnelles connues.

CONCLUSION

Il est indéniable que la chaleur dégrade les glucosinolates mais le résultat est différent selon que l'action se situe sur graines entières ou au cours de la trituration.

Un chauffage des graines entières ne provoque pas un abaissement important de la teneur en GLS, et ne semble pas un moyen valable pour permettre à l'agriculteur d'améliorer la qualité de sa récolte.

Au cours de la trituration, la dégradation des GLS est importante, de l'ordre de 60 % pour les GLS totaux, elle peut atteindre 85 % pour les indolGLS. Par contre, une partie des produits de dégradation doit rester dans le tourteau, expliquant des effets physiologiques non nuls pour des tourteaux de graines à faibles teneurs. De plus, ces traitements thermiques altèrent la qualité des protéines.

La meilleure voie pour disposer de tourteaux de qualité est donc avant tout la voie génétique permettant de disposer de graines à très faibles teneurs en GLS (< 10 µmoles/gramme).

REFERENCES

BILLE, N., EGGUM, B.O., JACOBSEN, I., OLSEN, O. and SORENSEN, H. 1983. The effects of processing on antinutritional constituents and nutritive value of double low rapeseed meal. *Z. Tierphysiol. Tierernähr. u. Futtermittelkde.* 49 : 148-163.

CEC experts group 1987. WATHELET, J.P., BUCHNER, R., THIES, W.T., BJERG, B., SORENSEN, H., QUINSAC, A., RIBAILLIER, D., HEANEY, R.K., SPINKS, E.A. and MUUSE, B.G. Determination of the content of individual glucosinolates in rapeseed using HPLC. Report to CEC. 26 p.

EYRE, M.D. and SMITHARD, R.R. 1984. The effects of processing of rapeseed upon its anti-thyroid activity and the utilisation of its protein. *J. Sci. Food Agric.* 35 : 827-832.

FENWICK, G.R., HEANEY, R.K. and MULLIN, W.J. 1983. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *CRC Crit. Rev. Fd. Sci. Nutrition* 18 : 123-201.

HEANEY, R.K. and FENWICK, G.R. 1980. The analysis of glucosinolates in Brassica species using gas chromatography. Direct determination of the thiocyanate precursors, glucobrassicine and neoglucobrassicine. *J. Sc. Food Agric.* 31 : 593-599.

HEANEY, R.K., and FENWICK, G.R. 1987. Identifying toxins and their effects : glucosinolates. In : *Natural toxicants in food. Progress and prospects.* D.H. Watson (eds) E. Horwood (pub.) pp. 77-109.

ISO. 1977. Graines oléagineuses. Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles. ISO 665.

KIRK, L.D., MUSTAKA, G.C. and GRIFFIN, E.L. 1971. Crambe seed processing : Decomposition of glucosinolates (thioglucosides) with chemical additives. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 48 : 845-850.

MERRIEN, A. et RIBAILLIER, D. 1988. Les glucosinolates chez le colza d'hiver. Bulletin Cetiom 99 : 10-14.

OLSEN, O. and SORENSEN, H. 1981. Recent advances in the analysis of glucosinolates. J. Amer. Oil Chem. Soc. 64 : 857-865.

QUINSAC, A. 1990. Etude des glucosinolates du tourteau de colza et de leurs effets nutritionnels. II Caracterisation des produits d'extraction et analyse des produits de dégradation chez l'animal. CRITT Valicentre. Journée d'étude et d'information, 25.10.90, Orléans.

REGNIER, J.M., CHAZAN, J.B., RIBAILLIER, D. et RENARD, M. 1986. Caractérisation des facteurs antinutritionnels des tourteaux de colza en fonction de l'origine des graines et des traitements technologiques. Rapport à Association de Coordination Technique pour l'Industrie Agro Alimentaire. 26 p.

SENDFELD, V.A., FIEBIG, H.J. und AITZETMÜLLER, K. 1988. Bestimmung des gesamtglucosinolatgehaltes von rapssamen durch ionenchromatographie von enzymatisch freigesetztem sulfat. Fat Sci. Technol. 90 : 83-85.

SLOMINSKI, B.A. and CAMPBELL, L.D. 1989. Indoleacetonitriles. Thermal degradation products of indole glucosinolates in commercial rapeseed (*Brassica napus*) meal. J. Sc. Food Agric. 47 : 75-84.

Tableau 1. Influence du séchage sur la teneur en glucosinolates des graines entières de colza "00" (moyenne de 2 répétitions)

Température de séchage en degrés Celsius	Durée de séchage en heures	Humidité % après traitement	GLS en umoles/g de matière sèche			
			GLST	ALGLS	INGLS	
40	Non séchées	0	11,0	35,7 (a) (100)	30,3 (a) (100)	5,3 (a) (100)
		1	4,1	33,4 (93,6)	28,5 (94,1)	4,8 (90,6)
		4	3,2	32,0 (89,6)	27,4 (90,4)	4,6 (86,8)
		15	2,8	32,3 (90,5)	27,4 (90,4)	4,8 (90,6)
	Moyenne			32,6 (b) (91,3)	27,8 (b) (91,7)	4,8 (b) (90,5)
60		1	4,5	34,8 (97,5)	30,1 (99,3)	4,6 (86,8)
		4	3,0	33,2 (92,0)	28,4 (93,7)	4,8 (90,6)
		15	2,1	33,3 (93,3)	27,0 (89,1)	4,8 (90,6)
		Moyenne			33,3 (b) (93,3)	28,5 (b) (94,0)
103		1	0,4	31,8 (90,8)	27,0 (89,1)	4,8 (90,6)
		4	0	30,6 (85,7)	26,2 (86,5)	4,5 (84,9)
		15	0	31,6 (88,5)	27,3 (90,1)	4,5 (84,9)
		Moyenne			31,4 (b) (88,0)	26,9 (b) (88,8)

(a) et (b) correspondent aux indicateurs de signification du test Newman-Keuls à 5 %

Tableau 2. Influence du séchage sur la teneur en glucosinolates des graines de colza à fortes teneurs en GLS

Température en degrés Celsius	Teneur en GLS en μ moles/g de matière sèche*		
	GLST	ALGLS	INGLS
sans séchage	114,1 (a) (100)	109,4 (a) (100)	4,8 (a) (100)
40	106,9 (b) (93,7)	102,3 (b) (93,5)	4,99 (a) (104,0)
60	111,7 (a) (97,9)	108,0 (a) (98,7)	3,77 (b) (78,5)
80	96,9 (c) (84,9)	93,1 (c) (85,1)	3,86 (b) (80,4)
103	93,4 (d) (81,9)	89,7 (d) (82,0)	3,65 (b) (76,0)

* Moyenne de 2 répétitions pour des durées de séchage de 0,5-1-2-4-8 et 15 heures

Tableau 3. Evolution de la teneur moyenne en glucosinolates de 2 types de graines de colza durant la trituration

Stade de trituration	GLS en μ moles/g de matière sèche					
	Graines "0" (3 essais)			Graines "00" (4 essais)		
	GLST	ALGLS	INDGLS	GLST	ALGLS	INDGLS
GE	87,8 (a) (100)	81,3 (a) (100)	7,3 (100)	22,4 (a) (100)	14,9 (a) (100)	7,4 (a) (100)
FLO	75,8 (a) (86,3)	68,5 (a) (84,3)	6,5 (89,0)	17,4 (a,b) (77,7)	13,0 (a) (87,2)	4,4 (b) (59,5)
ECA	53,7 (b) (61,2)	49,2 (b) (60,5)	4,5 (61,6)	13,0 (b,c) (58,0)	9,6 (b) (64,4)	3,4 (b,c) (45,9)
TxDT	34,9 (b) (39,7)	33,8 (b) (41,6)	1,4 (19,2)	8,8 (c) (39,3)	7,1 (b) (47,7)	1,7 (c) (23,0)
TxF	34,7 (b) (39,5)	33,3 (b) (40,9)	1,1 (15,1)	8,5 (c) (37,9)	7,0 (b) (47,0)	1,5 (c) (20,0)
E.T.	9,5	7,6	2,4	3,3	2,2	1,15
CV %	16,5	14,3	57,4	23,3	21,4	31,2

(a) (b) (c) correspondent aux indicateurs de signification du test Newman-Keuls à 5 %