

Répartition interne/externe des acides gras des triglycérides de quelques huiles gamma linoléniques

J. M. MUDERHWA (1, 2), C. DHUIQUE-MAYER (1), M. PINA (1), P. GALZY (2),
P. GRIGNAC (3) et J. GRAILLE (1)

Résumé. — La répartition interne/externe des acides gras des huiles gamma linoléniques (bourrache, onagre et pépins de cassis) a été étudiée selon la méthode IUPAC, à l'aide de la lipase pancréatique. La détermination de la composition en acides gras totaux montre que les huiles de bourrache, de pépins de cassis et d'onagre que nous avons étudiées, renferment respectivement 21,1, 14,8 et 8,1 % d'acide gamma linoléniq (GLA). La concentration en GLA en position interne est définie par hypothèse comme étant la fraction biodisponible ou taux utile. Sur cette base, c'est l'huile de bourrache qui est la plus intéressante ; le taux utile est de 12,3 % molaires par rapport aux acides gras totaux. L'huile de pépins de cassis a un taux de 5,7 % molaires seulement, à cause de la répartition statistique du GLA sur les trois positions du glycérol. L'huile d'onagre a un taux utile de 3,4 % molaires.

INTRODUCTION

L'importance des huiles gamma linoléniques suscite actuellement un développement expérimental agronomique important en vue de sélectionner [1] et d'intensifier la culture des plantes [2] dont l'huile est riche en cet acide gras particulier, notamment la bourrache, l'onagre et le cassis.

L'acide gamma linoléniq (18 : 3, n-6) est un acide gras essentiel de la famille linoléniq. La désaturation permettant de passer de l'acide linoléniq (18 : 2, n-6) à l'acide gamma linoléniq (GLA) est une étape indispensable chez l'homme [3, 4]. Les acides gras essentiels (AGE) sont impliqués non seulement dans l'élaboration des membranes cellulaires (synthèse des phospholipides et des esters de cholestérol) mais aussi en tant que précurseurs des prostanoïdes (prostaglandines, prostacyclines et thromboxanes [5, 6]) ; ces hormones jouent d'importants rôles régulateurs dans le fonctionnement de tous les organes et assurent notamment la régulation de fonctions vasculaires aussi importantes que la pression artérielle et l'agrégation plaquettaire.

Toutes ces données justifient l'intérêt d'étudier la répartition interne/externe des acides gras de ces huiles gamma linoléniques afin de les différencier sur le critère de la richesse en GLA en position 2.

Ceci est important sur le plan nutritionnel car les 2 monoglycérides issus de la digestion pancréatique sont les transporteurs principaux des acides gras essentiels à travers la paroi intestinale.

I. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. — Matériel.

L'huile d'onagre a été extraite des graines des cultures expérimentales de l'IRHO et de l'ENSA/INRA. Les huiles de bourrache et de pépins de cassis nous ont été fournies

gracieusement par les Sociétés Phytodif et Nestlé respectivement. L'acidité oléique des huiles de départ est de 0,96 pour l'onagre, de 2,05 pour la bourrache et de 1,54 pour le cassis. Ces huiles, ainsi que les solutions de triglycérides purifiés, sont conservées sous atmosphère d'azote dans des flacons inactiniques au congélateur.

Les réactifs utilisés sont conformes à la recommandation de la méthode IUPAC concernant la détermination de la composition des acides gras en position 2 dans les triglycérides [7].

La lipase pancréatique mise en œuvre provient de Sigma Chemical Co. St Louis (Etats-Unis).

Les plaques commerciales (Merck) utilisées pour la chromatographie sur couche mince (CCM) sont des couches de gel de silice G 60, de 0,25 mm d'épaisseur. En CCM préparative et quantitative, les dépôts sont réalisés avec un déposateur automatique Linomat III de Camag ; la quantification s'effectue à 500 nm à l'aide d'un photodensiomètre à réflexion (Scanner-Camag), couplé à un intégrateur Merck (Hitachi) D2000.

2. — Méthodes analytiques.

L'étude de la composition et de la répartition interne/externe des acides gras sur les différentes fonctions alcools du glycérol comprend l'une et/ou l'autre des étapes suivantes :

- mise en évidence de la présence ou non de constituants non triglycéridiques,
- neutralisation éventuelle des huiles par une solution de KOH isopropanolique ou éthanolique de normalité connue en vue d'éliminer l'acidité libre,
- purification sur une colonne d'alumine pour supprimer les glycérides partiels,
- détermination de la composition en acides gras totaux de l'huile purifiée,
- réaction enzymatique et détermination de la répartition interne/externe.

La teneur en acides gras en position 2 dans les triglycérides a été déterminée selon la méthode IUPAC, sauf indica-

(1) Division Chimie des Corps gras CIRAD/IRHO, B.P. 5035, 34032 Montpellier Cedex (France).

(2) Chaire de Génétique et Microbiologie ENSA-INRA (*).

(3) Chaire de Phytotechnie ENSA-INRA (*).

(*) 9, Place Viala, 34060 Montpellier Cedex (France).

tions contraires, en mettant à profit la spécificité 1,3 de la lipase pancréatique vis-à-vis des triglycérides.

La mise en évidence de la présence ou non des constituants non triglycéridiques a été effectuée par chromatographie sur couche mince (CCM) selon le protocole expérimental décrit par ailleurs [8, 9].

Après réaction enzymatique, le taux d'hydrolyse est estimé par CCM quantitative [8, 9].

Les 2 monoglycérides et les 1-2 diglycérides sont séparés des autres constituants par CCM préparative. Le mélange de migration est le mélange hexane/oxyde diéthylique/acide acétique 10/90/1 (V/V/V) pour les 2 monoglycérides ($R_f = 0,50$) et le mélange hexane/oxyde diéthylique/acide acétique 50/50/1 (V/V/V) pour les 1,2 diglycérides ($R_f : 0,50$).

Après séchage des plaques, les produits sont visualisés par transparence à la lumière du jour et les bandes repérées sont détachées par grattage, puis la poudre de silice ainsi récupérée est transférée telle quelle dans un ballon pour méthylation. Les glycérides partiels sont transformés directement en esters méthyliques par le méthylate de sodium et le méthanol chlorhydrique selon la norme AFNOR [10]. Les triglycérides de départ sont transformés en esters méthyliques selon la même méthode. Les esters méthyliques sont repris par un volume connu d'hexane tel qu'on ait des solutions à 1 %. Un μl de solution est injecté dans l'appareil de chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Conditions de CPG :

Les solutions sont analysées sur un appareil Carlo Erba 4160 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur Delsi Enica 10.

La séparation des constituants s'effectue à l'aide d'une colonne capillaire de silice fondue DB Wax 30W (J et W) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- longueur : 30 m,
- diamètre interne : 0,3 mm,
- épaisseur de film : 0,25 μm .

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- température : injecteur-diviseur : 250 C,
- détecteur : 275 C,
- four : 180 C,
- gaz vecteur : hélium, débit 3 ml/min,
- rapport de division : 1/50.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

1. — Composition en acides gras totaux des huiles purifiées.

La composition en acides gras totaux des huiles de bourrache, d'onagre et de pépins de cassis est exclusivement déterminée sur les triglycérides, exempts de glycérides partiels et d'acides gras libres. Les résultats exprimés en % molaires sont reportés dans le tableau I. L'examen de ce tableau permet de différencier ces trois huiles et appelle les commentaires suivants :

— l'huile de bourrache est la plus riche en GLA mais elle renferme moins d'acide linoléique comparativement aux deux autres huiles. Sa composition en acides gras fait apparaître des acides gras longs dont la longueur de chaîne est supérieure ou égale à 20 carbones, parmi lesquels l'acide érucique atteint un taux de 1,6 % ;

— l'huile d'onagre est la moins riche en GLA mais la plus riche en acide linoléique et la somme des acides gras longs est inférieure à 1 % ; tout comme l'huile de bourrache, elle ne contient pratiquement pas l'isomère alpha linoléique ;

— en ce qui concerne l'huile de pépins de cassis, il faut noter sa richesse relativement importante en GLA et en acide linoléique ainsi qu'un taux non négligeable d'acide stéaridonique ; dans les autres huiles, ce dernier acide gras n'est qu'à l'état de traces. Il n'y a pas d'acides gras à longue chaîne mais cette huile présente un taux d'acide alpha linoléique de près de 11 %, soit presque l'équivalent de l'isomère recherché, ce qui est un inconvénient pour la réalisation de concentrats en GLA. Par contre, la présence de C18 : 3 (n-3) et de C18 : 4 (n-3) est un avantage en ce sens que c'est la seule huile gamma linoléique qui apporte, en plus du GLA, des quantités importantes d'acides gras de la série n-3 dont, en particulier, l'acide stéaridonique qui est l'anabolite immédiat du C18 : 3 (n-3) comme le GLA est l'anabolite immédiat du C18 : 2 (n-6). A ce propos, il faut également remarquer que le rapport C18 : 2/C18 : 3 (n-3), qui est de l'ordre de 5, se trouve pratiquement dans la fourchette recommandée par Beare-Rogers [11] et Helme [12].

2. — Répartition interne/externe des acides gras.

La répartition interne/externe des acides gras est établie à l'aide de la lipase pancréatique : les acides gras libérés correspondent donc aux positions externes tandis que les 2-monoglycérides restants permettent de déterminer ceux occupant la position interne.

Toutefois, il est nécessaire de s'assurer que les 2-monoglycérides issus de la lipolyse sont statistiquement représentatifs de la position centrale des triglycérides de départ. Pour cela, il faut que le taux d'hydrolyse soit de l'ordre de 30 % environ, ce qui a été vérifié par CCM quantitative. De plus, ainsi que le préconise Rietsch [13], les produits de la réaction (triglycérides résiduels, acides gras libres, 1-2-diglycérides et 2-monoglycérides) sont extraits à l'hexane avant acidification, ce qui évite toute

TABLEAU I. — Composition des acides gras des triglycérides des huiles de bourrache, d'onagre et de pépins de cassis (Les valeurs sont exprimées en % molaires)

| Acides gras | Huiles | | |
|--------------|-----------|--------|------------------|
| | Bourrache | Onagre | Pépins de cassis |
| 12 : 0 | — | 0,1 | — |
| 14 : 0 | 0,1 | 0,1 | 0,3 |
| 16 : 0 | 12,8 | 6,9 | 7,9 |
| 16 : 1 | 0,4 | 0,1 | 0,2 |
| 18 : 0 | 3,5 | 1,6 | 1,7 |
| 18 : 1 | 19,0 | 11,2 | 11,1 |
| 18 : 2 | 37,2 | 71,0 | 49,8 |
| 18 : 3 (n-6) | 21,1 | 8,1 | 14,8 |
| 18 : 3 (n-3) | 0,2 | 0,1 | 10,9 |
| 18 : 4 | 0,2 | 0,1 | 2,8 |
| 20 : 0 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| 20 : 1 | 2,9 | 0,2 | — |
| 22 : 0 | 0,1 | 0,1 | — |
| 22 : 1 | 1,6 | 0,1 | — |
| 24 : 1 | 0,7 | — | — |

isomérisation des 1-2-diglycérides néoformés en 1-3-diglycérides et des 2-monoglycérides en 1(-3)-monoglycérides. Les valeurs issues des 1-2-diglycérides et des 2-monoglycérides constituent une moyenne de 6 déterminations par CPG (3 réactions enzymatiques et 2 analyses par CPG pour chacune d'elles).

Pour confirmer la validité de la lipolyse, on peut recalculer la composition molaire des acides gras des triglycérides (TG*) à partir de la composition molaire des acides gras des 2-monoglycérides d'une part et de celle des acides gras des 1-2-diglycérides d'autre part en appliquant, pour chaque acide gras (A), la formule ci-après déduite d'une relation proposée par Yurkowski et Brockerhoff [14] :

$$3 \text{ At} = 4 \text{ A (1-2-DG)} - \text{Ai}$$

où les indices t, 1-2-DG et i désignent respectivement la concentration totale, la concentration dans les 1-2-diglycérides et en position interne.

Les valeurs ainsi calculées sont indiquées dans le tableau II. La composition molaire recalculée des acides gras des triglycérides (TG*) est tout à fait comparable à la composition molaire déterminée directement sur l'huile totale (TG). Cette excellente concordance démontre donc la validité des résultats de la lipolyse et indique que les acides gras en positions externes ont été hydrolysés à la même vitesse indépendamment de leur condensation en carbone et de leur degré d'insaturation. Ceci est la propriété de la lipase pancréatique vis-à-vis des liaisons esters d'acides gras en C16 et C18 saturés et insaturés [15] ; en effet les huiles concernées sont essentiellement constituées de ces acides gras. Pour ce qui est des acides gras à longue chaîne de l'huile de bourrache, et notamment C20 : 1 et C22 : 1 qui sont à la limite du domaine de validité de la méthode IUPAC, les valeurs théoriques recalculées (TG*) après hydrolyse enzymatique sont identiques aux valeurs obtenues avec l'huile de départ.

La répartition externe moyenne de chaque acide gras est calculée pour un acide gras (A) d'après la relation suivante :

$$3 \text{ At} = 2 \text{ Ae} + \text{Ai},$$

d'où l'on tire :

$$2 \text{ Ae} = 3 \text{ At} - \text{Ai}$$

où les indices e, i et t désignent respectivement la concentration molaire en positions externe, interne et totale.

Le tableau III indique, pour un acide gras donné, la répartition interne/externe exprimée en % molaires par rapport à la quantité totale de cet acide gras. Il ressort de ce tableau que :

Les acides gras saturés sont essentiellement en positions externes, ce qui est courant dans les huiles d'origine végétale. Il en est de même des acides gras à longue chaîne.

Les acides monoinsaturés, et notamment l'acide oléique (18 : 1), ont une répartition pratiquement statistique sur les trois positions du glycérol dans les huiles de bourrache et d'onagre. Quant à l'huile de pépins de cassis, la position interne est légèrement mieux pourvue (41,1 %).

Dans l'huile de pépins de cassis, l'acide stéaridonique, autre acide gras très recherché, a une répartition presque statistique.

L'acide linoléique, acide gras essentiel précurseur du GLA, a lui aussi dans les trois cas une distribution très proche de la répartition statistique indépendamment de sa concentration bien différente dans les trois huiles respectives. Cette répartition s'écarte de la distribution naturelle généralement observée dans les autres huiles végétales riches en ce constituant. Si cette répartition statistique est tout à fait logique dans le cas de l'huile d'onagre du fait de sa forte teneur en cet acide gras (71 %), il est surprenant, pour les huiles de bourrache et de pépins de cassis, de constater que la position interne n'est pas plus riche en cet acide.

TABLEAU II. — Vérification de la validité des résultats déduits de l'action de la lipase pancréatique (Les valeurs sont exprimées en % molaires)

| Acides gras | Huiles | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----------|--------|------|------|--------|--------|------|------|------------------|--------|------|------|
| | Bourrache | | | | Onagre | | | | Pépins de cassis | | | |
| | TG | 1,2 DG | 2.MG | TG* | TG | 1,2 DG | 2.MG | TG* | TG | 1,2 DG | 2.MG | TG* |
| 12 : 0 | — | — | — | — | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | — | — | — | — |
| 14 : 0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| 16 : 0 | 12,8 | 10,0 | 1,6 | 12,8 | 6,9 | 5,4 | 1,0 | 6,9 | 7,9 | 6,1 | 1,1 | 7,8 |
| 16 : 0 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 18 : 0 | 3,5 | 2,8 | 0,5 | 3,6 | 1,6 | 1,3 | 0,4 | 1,6 | 1,7 | 1,5 | 0,7 | 1,8 |
| 18 : 1 | 19,0 | 18,6 | 18,0 | 18,8 | 11,2 | 11,6 | 12,5 | 11,3 | 11,1 | 11,6 | 13,7 | 10,9 |
| 18 : 2 | 37,2 | 38,4 | 41,8 | 37,3 | 71,0 | 71,9 | 75,4 | 70,7 | 49,8 | 50,1 | 50,5 | 50,0 |
| 18 : 3 (n-6) | 21,1 | 25,1 | 37,0 | 21,1 | 8,1 | 8,8 | 10,3 | 8,3 | 14,8 | 15,5 | 17,0 | 15,0 |
| 18 : 3 (n-3) | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 10,9 | 11,6 | 13,5 | 11,0 |
| 18 : 4 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 2,8 | 2,8 | 3,0 | 2,7 |
| 20 : 0 | 0,2 | 0,2 | — | 0,3 | 0,3 | 0,2 | — | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,2 | 0,5 |
| 20 : 1 | 2,9 | 2,2 | 0,2 | 2,9 | 0,2 | 0,1 | — | 0,1 | — | — | — | — |
| 22 : 0 | 0,1 | 0,1 | — | 0,1 | 0,1 | 0,1 | — | 0,1 | — | — | — | — |
| 22 : 1 | 1,6 | 1,3 | — | 1,7 | 0,1 | 0,1 | — | 0,1 | — | — | — | — |
| 24 : 1 | 0,7 | 0,5 | — | 0,7 | — | — | — | — | — | — | — | — |

TG : composition molaire déterminée directement sur l'huile totale.

TG* : composition molaire recalculée pour les triglycérides.

Le critère de qualité des huiles en acides gras essentiels étant basé sur leur concentration en position interne, on peut définir la concentration d'un acide gras essentiel, en l'occurrence l'acide gamma linoléique, en position interne comme étant la fraction biodisponible ou taux utile.

Sur cette base, qu'en est-il de cet acide dans les 3 huiles étudiées ?

Si l'on considère uniquement la proportion de GLA en position interne par rapport au GLA total des trois huiles respectives, on constate que l'huile de bourrache a la plus forte proportion en GLA en position interne (58,5 %) ; dans le cas de l'huile d'onagre, la position centrale n'en renferme que 42 % ; quant à l'huile de pépins de cassis, la répartition est quasiment statistique (38 %). En d'autres termes si l'on se réfère au taux utile de GLA par rapport aux acides gras totaux, on note que l'huile de bourrache, avec 12,3 % molaires, est de loin la plus intéressante. Ce taux n'est respectivement que de 5,7 % molaires et de 3,4 % molaires pour les huiles de pépins de cassis et d'onagre.

L'huile de pépins de cassis est la plus décevante du strict point de vue de la répartition interne/externe du GLA, compte tenu de la richesse globale en cet acide (14,8 %) ; en effet la répartition statistique sur les trois positions du glycérol, fait que les 2/3 de cet acide sont beaucoup moins biodisponibles. L'huile de pépins de cassis a un taux utile

en acide gamma linoléique comparable à celui de l'huile d'onagre alors que la concentration de cet acide dans ses triglycérides est presque deux fois supérieure.

On remarque d'autre part, que le rapport 18 : 2/18 : 3 (n-3) qui est égal à 4,6 dans l'huile de départ est légèrement réduit (3,7) en position interne.

En conclusion on retiendra que :

— l'huile de bourrache paraît, malgré la présence d'acides gras à longue chaîne, la plus intéressante du fait de sa richesse en GLA et de la répartition interne/externe satisfaisante de cet acide ;

— il est dommage que l'huile de pépins de cassis, du moins en ce qui concerne l'échantillon étudié, possède une répartition interne/externe proche de la répartition statistique pour le GLA. Ce désavantage est d'autant plus regrettable que la teneur de ce même acide dans l'huile en faisait une source de choix. Néanmoins cette huile est la seule qui apporte également des quantités importantes en acides gras essentiels de la série (n-3) et l'équilibre qui en découle par rapport à la série (n-6) pourrait la promouvoir avantageusement par rapport aux deux autres ;

— l'huile d'onagre, bien que moins riche en GLA ne renferme toutefois ni acides gras à longue chaîne, ni l'isomère alpha linoléique. Cette huile demeure intéressante dans la mesure où les techniques culturales mises au point pour la plante sont les plus avancées et les utilisations de l'huile les plus nombreuses.

TABLEAU III. — Répartition interne/externe des acides gras des triglycérides des huiles de bourrache, d'onagre et de pépins de cassis

(Les résultats sont exprimés en % molaire par rapport à la totalité de l'acide gras considéré dans l'huile)

| Acides gras | Huiles | | | | | | | | |
|--------------|-----------|-------------|-------------|--------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|
| | Bourrache | | | Onagre | | | Pépins de cassis | | |
| | TG | 2 | 1 + 3 | TG | 2 | 1 + 3 | TG | 2 | 1 + 3 |
| 12 : 0 | — | — | — | 0,1 | 0,03 (33,3) | 0,07 (66,7) | — | — | — |
| 14 : 0 | 0,1 | 0,03 (33,3) | 0,07 (66,7) | 0,1 | 0,03 (33,3) | 0,07 (66,7) | 0,3 | 0,03 (11,1) | 0,27 (88,9) |
| 16 : 0 | 12,8 | 0,5 (4,2) | 12,3 (95,8) | 6,9 | 0,3 (4,8) | 6,6 (95,2) | 7,9 | 0,4 (4,6) | 7,5 (95,4) |
| 16 : 1 | 0,4 | 0,1 (25,0) | 0,3 (75,0) | 0,1 | 0,03 (33,3) | 0,07 (66,7) | 0,2 | 0,07 (33,3) | 0,13 (66,7) |
| 18 : 0 | 3,5 | 0,2 (4,8) | 3,3 (95,2) | 1,6 | 0,1 (8,3) | 1,5 (91,7) | 1,7 | 0,2 (13,7) | 1,5 (86,3) |
| 18 : 1 | 19,2 | 6,0 (31,6) | 13,0 (68,4) | 11,2 | 4,2 (37,2) | 7,0 (62,8) | 11,1 | 4,6 (41,1) | 6,5 (58,9) |
| 18 : 2 | 37,2 | 14,0 (37,5) | 23,2 (62,5) | 71,0 | 25,1 (35,4) | 45,9 (64,6) | 49,8 | 16,8 (37,8) | 33,0 (66,2) |
| 18 : 3 (n-6) | 21,1 | 12,3 (58,5) | 8,8 (41,5) | 8,1 | 3,4 (48,4) | 4,7 (57,6) | 14,8 | 5,7 (38,3) | 9,1 (61,7) |
| 18 : 3 (n-3) | 0,2 | 0,03 (16,7) | 0,17 (83,3) | 0,1 | 0,03 (33,3) | 0,07 (66,7) | 10,9 | 4,5 (41,3) | 6,4 (58,7) |
| 18 : 4 | 0,2 | 0,13 (66,7) | 0,07 (33,3) | 0,1 | 0,03 (33,3) | 0,07 (66,7) | 2,8 | 1,0 (35,7) | 1,8 (64,3) |
| 20 : 0 | 0,2 | — | 0,2 (100,0) | 0,3 | — | 0,3 (100,0) | 0,5 | 0,07 (13,3) | 0,43 (86,7) |
| 20 : 1 | 2,9 | 0,07 (2,3) | 2,83 (97,7) | 0,2 | — | 0,2 (100,0) | — | — | — |
| 22 : 0 | 0,1 | — | 0,1 (100,0) | 0,1 | — | 0,1 (100,0) | — | — | — |
| 22 : 1 | 1,6 | — | 1,6 (100,0) | 0,1 | — | 0,1 (100,0) | — | — | — |
| 24 : 1 | 0,7 | — | 0,7 (100,0) | — | — | — | — | — | — |

() Les valeurs entre parenthèses représentent, pour un acide gras donné, la proportion centésimale en position interne et pour les 2 positions externes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PINA M., GRAILLE J., GRIGNAC P., LACOMBE A., QUENOT O. et GARNIER P. (1984). — Recherche d'oenothères riches en acide gamma-linolénique. *Oléagineux*, **39**, p. 593-596.
- [2] LACOMBE A., QUENOT O., GRIGNAC P., GRAILLE J., PINA M. et GARNIER P. (1985). — Tentative de production d'acide gamma-linolénique par la culture de l'onagre (genre *Oenothera*). *Oléagineux*, **40**, p. 35-40.
- [3] BRENNER R. R. (1980). — Nutritional and hormonal factors influencing a desaturation of essential fatty acids *Golden Jubilee International Congress on essential fatty acids and Prostaglandins*, 4-7 mai 1980, University of Minnesota, Minneapolis, Abstract, n° 6, p. 18.
- [4] MEAD J. P. and FULCO A. J. (1976). — *The unsaturated and polyunsaturated fatty acids in health and disease*. C. C. Thomas Publ., Springfield, U.S.A., American Lectures Series, 175 p.
- [5] Von EULER U. S. (1935). — The specific depressor substance in the human prostatic and seminal secretion. *Klin Wochenschr.*, **14**, p. 1182-1183.
- [6] Van DORP D. A., BEERTHUIS R. K., NUGTEREN D. H., and VONKEMAN H. (1964). — Enzymatic conversion of all — *cis* — polyunsaturated fatty acids into prostaglandins. *Nature*, **203**, p. 839-841.
- [7] IUPAC (1979). — Détermination de la teneur en acides gras en position 2 dans les triglycérides — Division de Chimie appliquée — Commission des matières grasses et dérivés. In : *Méthodes d'analyse des matières grasses et dérivés*, 6^e éd., 1^{re} Partie (Sections I et II) 2.210.
- [8] MUDERHWA J. M., RATOMAHENINA R., PINA M., GRAILLE J. and GALZY P. (1985). — Purification and properties of the lipase from *Candida deformans* (Zach) Langeron et Guerra. *J Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, p. 1031-1036.
- [9] MUDERHWA J. M., RATOMAHENINA R., PINA M., GRAILLE J. and GALZY P. (1986). — Purification and properties of the lipases from *Rhodotorula pilimanae* Hendrick and Burk. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **23**, p. 348-354.
- [10] AFNOR (1984). — Préparation des esters méthyliques d'acides gras. *Recueil de Normes françaises des Corps gras, Graines oléagineuses et Produits dérivés*. 3^e éd., NF T 60-233, p. 95-104.
- [11] BEARE-ROGERS J. L. (1985). — Les effets nutritionnels des graisses alimentaires. *Rev. Fr. Corps gras*, **32**, p. 3-9.
- [12] HELME J. P. (1986). — Les acides gras essentiels : importance des acides gras polyinsaturés à chaîne longue des familles n-6 et n-3. *Rev. Fr. Corps gras*, **33**, p. 103-114.
- [13] RIETSCH J. (1982). — Etude de la structure glycéridique de la nouvelle huile de colza. *Rev. Fr. Corps gras*, **29**, p. 75-77.
- [14] YURKOWSKI M. and BROCKERHOFF H. (1966). — Fatty acid distribution of triglycerides determined by deacylation with methyl magnesium bromide. *Biochim. Biophys. Acta*, **125**, p. 55-59.
- [15] SAVARY P. and DESNUELLE P. (1956). — Sur quelques éléments de la spécificité pendant l'hydrolyse enzymatique des triglycérides. *Biochim. Biophys. Acta*, **21**, p. 349-360.

SUMMARY

Internal and external distribution of triglyceride fatty acids in a few gamma linolenic oils.

J. M. MUDERHWA, C. DHUIQUE-MAYER, M. PINA, P. GALZY, P. GRIGNAC and J. GRAILLE, *Oléagineux*, 1987, **42**, N° 5, p. 207-211.

The internal and external distribution of fatty acids in gamma linolenic oils (borage, oenothera, blackcurrant seeds) was studied using the IUPAC method, which involves pancreatic lipase. Determination of total fatty acid composition shows that the borage, oenothera and blackcurrant seed oils studied include 21.1, 14.8 and 8.1 % of gamma linolenic acid (GLA) respectively. The internal GLA concentration is hypothetically defined as the bioavailable fraction or useful rate. On this basis, borage oil is the most interesting; the useful molar rate is 12.3 %, compared to total fatty acids. Blackcurrant seed oil has a molar rate of only 5.7 %, because of the statistical distribution of GLA on the 3 glycerol positions. Oenothera oil has a useful molar rate of 3.4 %.

RESUMEN

Distribución interna/externa de ácidos grasos de los triglicéridos de algunos aceites gammalinolénicos.

J. M. MUDERHWA, C. DHUIQUE-MAYER, M. PINA, P. GALZY, P. GRIGNAC y J. GRAILLE, *Oléagineux*, 1987, **42**, N° 5, p. 207-211.

La distribución interna/externa de ácidos grasos de los aceites gammalinolénicos (borraja, onagra y semillas de grosella negra) se estudió de acuerdo al método IUPAC, empleándose lipasa pancreática. La determinación de la composición de ácidos grasos totales muestra que los aceites de borraja, semillas de grosella negra y onagra que se estudiaron, contienen respectivamente un 21,1, un 14,8 y un 8,1 % de ácido gammalinolénico (GLA). La concentración de GLA en posición interna se define por hipótesis como la fracción biodisponible o el porcentaje útil. En esta base el aceite de borraja es el más interesante; el porcentaje útil es de un 12,3 % moleculares en relación a los ácidos grasos totales. El aceite de semillas de grosella negra tiene un porcentaje de un 5,7 % moleculares nada más, por la distribución estadística del GLA en las tres posiciones del glicerol. El aceite de onagra tiene un porcentaje útil de un 3,4 % moleculares.

