

LES LIPIDES DE L'AVOCAT

(*Persea Americana*, var. *Fuerte*)

(Fin)

par P. MAZLIAK

Laboratoire de Physiologie végétale appliquée, Sorbonne.

II. Variation de la composition en acides gras des lipides du péricarpe selon la composition de l'atmosphère autour des fruits en maturation

Divers travaux ont montré que la composition de l'atmosphère a une importante répercussion sur le métabolisme des fruits (fermentation en milieu pauvre en oxygène ou enrichi en gaz carbonique, synthèse d'acides organiques, ralentissement de l'évolution pectique et pigmentaire en milieu confiné, etc.).

La composition de l'atmosphère entourant les plantes intervient en particulier dans la biosynthèse des lipides.

BLOCH (1) et ses élèves ont montré, sur des micro-organismes, que l'acide oléique se formait par désaturation oxydative du stéaryl-CoA : cette réaction exige absolument de l'oxygène et du N A D P réduit pour se produire.

STUMPF (2) et ses élèves ont montré que le système enzymatique extrait du mésocarpe d'avocat ne synthétisait que des acides saturés en l'absence d'oxygène et exigeait absolument ce gaz pour réaliser la synthèse de l'acide oléique.

JAMES (3) enfin a montré que les acides insaturés n'étaient synthétisés dans des préparations de feuilles ou de chloroplastes isolés de laitue, qu'en condition aérobie.

Il nous a donc paru intéressant d'examiner la composition en acides gras des lipides du péricarpe de différents lots d'avocats ayant mûri, en sachets de plastique, dans plusieurs atmosphères différant par la teneur en oxygène et en gaz carbonique.

Les fruits reçus au laboratoire de BELLEVUE (1), ont été mis dans des sachets de plastique soudés selon le procédé breveté par MARCELLIN (4). Cinq atmosphères

(1) Voir la 1^{re} partie de cet article : FRUITS, Vol. 20, n° 2, février 1965, p. 49.

TABLEAU I
OBTENTION DES DIVERSES ATMOSPHERES
DANS LESQUELLES ONT ETE PLACES LES AVOCATS

	Mode d'obtention	Analyse de l'atmosphère en fin de maturation (après 10 jours) à 12°C *	
		CO ₂ p. cent	O ₂ p. cent
1ère atmosphère	6 perforations d'épingle dans le sachet de plastique	4	16
2ème atmosphère	6 perforations d'épingle dans le sachet de plastique	5	16
3ème atmosphère	4 perforations d'épingle dans le sachet de plastique	6 à 7	15 à 16
4ème atmosphère	2 perforations d'épingle dans le sachet de plastique	7	13
5ème atmosphère	4 cm ² de silastène sont collés sur le sachet de plastique (polyéthylène)	5 à 6	1,5

* - Les analyses d'atmosphère ont été faites à l'appareil de Scholander par Madame Dubois, au Laboratoire de Biologie végétale du C.N.R.S., Bellevue.

gazeuses différentes ont été réalisées par les procédés décrits dans le tableau n° I.

Après 10 jours de maturation des fruits à 12°C sous différentes atmosphères, les lipides sont extraits et analysés selon les techniques décrites dans la première partie de cette étude.

Variations de la composition des lipides totaux.

Le tableau n° 2 présente les variations de la composition en acides gras des lipides totaux du péricarpe

TABLEAU II
COMPOSITION EN ACIDES GRAS DE PERICARPES D'AVOCATS AYANT MURI
DANS DIFFERENTES ATMOSPHERES (en sachets de plastique)

	p. cent des acides gras totaux *					
	C ₁₆	C _{16:1} ⁿ	C ₁₈	C _{18:1} ⁿ	C _{18:2} ⁿ	C _{18:3} ⁿ
atmosphère I	12,83	2,69	traces	68,26	14,4	1,71
atmosphère II	12,14	3,86	traces	69,49	13,41	0,96
atmosphère III	13,87	4,46	traces	67,59	12,65	1,42
atmosphère IV	13,85	4,10	traces	67,6	12,10	1,2
atmosphère V	16,13	4,83	traces	63,6	12,03	0,78
atmosphère I	14,1	3,35	traces	70,4	12	0,97
atmosphère II	14,16	4,24	traces	67,83	11,9	1,21
atmosphère III	12,39	5,32	traces	69	11,63	0,59
atmosphère IV	16,3	5,10	traces	68,1	10,4	traces
atmosphère V	16,63	5,58	traces	66,03	10,56	0,27
atmosphère I	15	5,98	traces	63,9	13,18	1,89
atmosphère II	13,5	4,37	traces	69,46	11,14	0,95
atmosphère III	16,45	4,25	traces	66,92	11,38	0,95
atmosphère IV	18,25	7,3	traces	64,4	10,1	traces
atmosphère V	20,41	6,74	traces	62,37	10,3	0,49

atmosphères	I	II	III	IV	V
CO ₂ p. cent	4	5	6-7	7	5-6
O ₂ p. cent	16	16	15-16	13	1,5

* - les pourcentages maximum sont encadrés. Chaque analyse est la moyenne d'au moins trois mesures

en fonction de la teneur en oxygène de l'atmosphère. Les résultats sont tout à fait identiques pour les trois parties du fruit : *exocarpe*, *mésocarpe* ou *endocarpe*. Les conclusions suivantes se dégagent nettement de ce tableau :

1) Lorsque l'atmosphère s'appauvrit en oxygène, le pourcentage de l'acide saturé en C₁₆ (*acide palmitique*) augmente. Le sens de variation est bien net dans les trois parties du fruit.

2) Les acides insaturés en C₁₈ (*oléique*, *linoléique* et *linoléinique*) sont présents en plus forts pourcentages lorsque la teneur de l'atmosphère en oxygène est la plus élevée.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de BLOCH, STUMPF ou JAMES et indiquent que la biosynthèse des acides gras insaturés au cours de la maturation de l'avocat est plus active en présence d'oxygène. On note cependant que l'acide *palmitoléique* insaturé en C₁₆, ne varie pas comme les acides insaturés en C₁₈ mais comme l'*acide palmitique*.

Variation de la composition des lipides neutres.

Les triglycérides du péricarpe présentent une variation de leur composition en acides gras exactement identique à celle des lipides totaux, en fonction de la

TABLEAU III
COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES LIPIDES NEUTRES DE
PERICARPES D'AVOCATS AYANT MURI DANS DIFFERENTES
ATMOSPHERES (en sachets de plastique)

	p. cent des acides gras totaux				
	C ₁₆	C _{16:1}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
atmosphère I	11,6	4,6	70	12,5	1,25
atmosphère II	16,8	4,8	65	13,5	traces
atmosphère I	15,37	4,2	70	10,5	traces
atmosphère II	18,4	7,7	60,5	13,5	traces
atmosphère I	15,25	4,95	68	11,68	traces
atmosphère II	19,1	10,5	57,2	12,8	0,25

	CO ₂ %	O ₂ %
atmosphère I	4	16
atmosphère II	5 - 6	1,5

teneur de l'atmosphère en oxygène. Le tableau n° 3 indique quelques résultats. Dans les trois régions du fruit, les teneurs en *acide oléique* sont beaucoup plus élevées lorsque l'atmosphère du sachet de plastique est riche en oxygène. Lorsque cette atmosphère est très appauvrie en oxygène, c'est le pourcentage d'*acide palmitique* qui s'élève.

Variation de la composition des phospholipides.

Le tableau n° 4 présente les variations de la composition en acide gras des phospholipides de mésocarpe ou d'endocarpe d'avocats ayant mûri dans diverses atmosphères.

On note que l'*acide palmitique* est présent en plus fort pourcentage lorsque l'atmosphère de maturation est pauvre en oxygène.

Dans l'endocarpe, les acides *oléique* et *linoléique* sont présents en plus fort pourcentage lorsque l'atmosphère est riche en oxygène ; dans le mésocarpe, cependant, on ne retrouve pas ce résultat.

L'effet le plus important de la teneur en oxygène de l'atmosphère sur la composition des phospholipides se manifeste dans le domaine des acides gras à plus courte chaîne. Dans l'endocarpe, comme dans le mésocarpe, les phospholipides de fruits ayant mûri dans une atmosphère pauvre en oxygène présentent par exemple de très faibles teneurs en *acide myristique* (C₁₄) : cet acide ne forme que 1 à 2 % des acides totaux alors que l'*acide palmitique* (C₁₆) forme 20 à 30 %. En présence d'oxygène, au contraire, on note une très forte augmentation du pourcentage de l'*acide myristique* qui représente 12 à 17 % des acides totaux, soit plus que

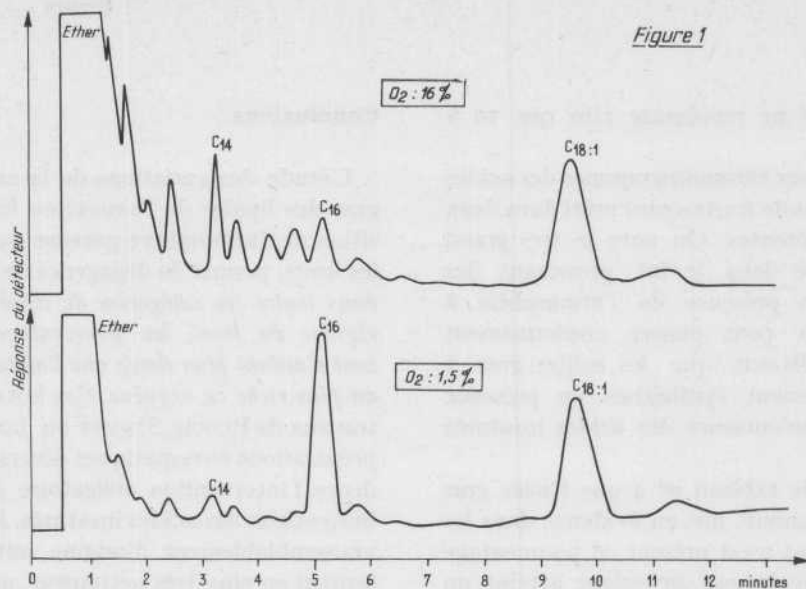


FIG. 1. — Comparaison entre deux chromatogrammes des acides gras des phospholipides de péricarpes d'avocats ayant mûri soit dans une atmosphère contenant 16 % d'oxygène, soit dans une atmosphère ne contenant que 1,5 % d'oxygène. On remarque les quantités importantes d'acides à courte chaîne en présence d'oxygène.

TABLEAU IV
COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES PHOSPHOLIPIDES DE PERICARPES D'AVOCATS AYANT MURI DANS DIFFERENTES ATMOSPHERES (en sachets de plastique)

	p. cent acides gras totaux à longue chaîne *									
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₄ ¹	C ₁₆	C ₁₆ ¹	C ₁₈	C ₁₈ ¹	C ₁₈ ²	C ₁₈ ³	acide polaire (conjugué)?
atmosphère I	traces	16,4	1,2	12,4	2,2	0,7	45	9,8	1,2	5,35
atmosphère II	0,3	4,5	2,6	15,1	2,1	0,6	35	2,3	traces	21,3
atmosphère III	traces	traces	traces	43,8	3,1	1,3	34	3,1	traces	14,7
atmosphère IV	0,3	2,4	1,1	33	4,8	0,6	43,1	6,3	traces	traces
atmosphère I	2,3	11,8	4,9	9,6	3,2	traces	36,4	7,4	traces	traces
atmosphère II	0,2	5	2,9	8,6	2,6	traces	48	6,8	0,6	-
atmosphère III	traces	traces	traces	20	2,3	1,05	52,5	5,85	traces	18,15
atmosphère IV	traces	1,2	0,5	22,2	3,8	traces	60,5	8,8	traces	-

ENDOCARPES
MESOCARPES

Composition des atmosphères

atmosphères	I	II	III	IV
CO ₂ p. cent	4	6 - 7	7	5 - 6
O ₂ p. cent	16	15 - 16	13	1,5

* - les pourcentages majeurs ont été encadrés.

TABLEAU V
COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES CIRES D'AVOCATS AYANT MURI DANS DIFFERENTES ATMOSPHERES (en sachets de plastique)

	p. cent acides gras totaux, à longue chaîne										
	C ₁₄	C ₁₄ ¹	C ₁₆	C ₁₆ ¹	C ₁₈	C ₁₈ ¹	C ₁₈ ²	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆
atmosphère I	0,15	traces	10,7	2,3	1,25	33,2	6	0,9	3	15,5	20,8
atmosphère II	traces	traces	11	2,3	2,1	40	6,9	traces	4,75	16,6	12,6
atmosphère III	0,4	traces	5,6	1,8	0,5	13,5	4,9	0,7	8,4	27	28

Composition des atmosphères

atmosphères	I	II	III
CO ₂ p. cent	4	6-7	5-6
O ₂ p. cent	16	15-16	1,5

l'acide palmitique (qui ne représente plus que 10 à 12 %).

La fig. 1 présente deux chromatogrammes des acides gras des phospholipides de fruits ayant mûri dans deux atmosphères très différentes. On note le très grand pic d'acide myristique dans le lot provenant des fruits ayant mûri en présence de l'atmosphère à 16 % d'oxygène. On peut penser, conformément aux hypothèses de BLOCH, que les acides gras à chaîne courte, activement synthétisés en présence d'oxygène, sont des précurseurs des acides insaturés à plus longue chaîne.

On note enfin sur le tableau n° 4 que l'acide gras polaire, de nature inconnue, mis en évidence dans les phospholipides d'avocat n'est présent en pourcentage important que lorsque le gaz carbonique atteint un taux voisin de 7 %.

Variation de la composition des cires en acides gras.

Le tableau n° 5 présente les résultats comparés de l'analyse des acides gras des cires provenant des exocarpes de fruits ayant mûri dans différentes atmosphères.

On constate que lorsque la teneur de l'atmosphère en oxygène est très faible (1,5 %), les cires présentent des pourcentages élevés en acides gras à très longue chaîne : béhénique, lignocérique et cérotique et un pourcentage plus faible d'acides insaturés.

Conclusions.

L'étude des variations de la composition en acides gras des lipides de l'avocat en fonction de la composition de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ont mûri les fruits, permet de dégager cette conclusion générale : dans toutes les catégories de lipides et dans toutes les régions du fruit, les pourcentages d'acides insaturés sont d'autant plus élevés que l'atmosphère de maturation est plus riche en oxygène. Ces faits concordent avec les travaux de BLOCH, STUMPF ou JAMES, conduits sur des préparations enzymatiques diverses et mettant en évidence l'intervention obligatoire de l'oxygène dans la biosynthèse des acides insaturés. Les phospholipides — vraisemblablement d'origine mitochondriale — présentent en plus, très nettement, une augmentation très importante des acides gras à plus courte chaîne (comme l'acide myristique) en présence d'oxygène. Ce fait pourrait s'expliquer si l'on considère ces acides comme des précurseurs possibles des acides insaturés. (D'après STUMPF (2) en effet, la biosynthèse des acides gras insaturés est très active dans les mitochondries d'avocat).

Le gaz carbonique intervient aussi dans la biosynthèse des acides gras, notamment dans la carboxylation d'acétyl-CoA en malonyl-CoA. Cette réaction représente le stade initial de la biosynthèse des acides saturés et l'on constate bien que dans les atmosphères pauvres en oxygène mais enrichies en CO₂, les pourcentages d'acides saturés sont élevés, particulièrement dans les cires.

III. Etude des paraffines et des alcools des cires cuticulaires

Dans le premier article de cette étude (5), nous avons décrit la composition en acides gras des cires cuticulaires de l'avocat. Nous présentons dans ce chapitre III les résultats de l'analyse de l'insaponifiable de ces cires. Les paraffines et les alcools ont été étudiés par les méthodes chromatographiques que nous avons mises au point précédemment (6).

Étude des paraffines.

Cette fraction de l'insaponifiable est séparée par chromatographie sur une colonne d'alumine, et élue à l'éther de pétrole. Le mélange des paraffines élues est analysé par chromatographie en phase gazeuse, sur une colonne de silicone de 3 m, à 300° C. Un chromatogramme de ces corps est représenté à la

fig. 1 et les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau n° 1. Nous avons vérifié que les logarithmes des volumes de rétention de tous les corps identifiés s'inscrivaient bien sur une droite dans un graphique de variation en fonction du nombre d'atomes de carbone (fig. 2) (fig. et tableaux ci-contre).

Les constituants les plus abondants de cette fraction, sont cinq paraffines à nombre impair d'atomes

de carbone : le *tricosane* (C_{23}), le *pentacosane* (C_{25}), l'*heptacosane* (C_{27}), le *nonacosane* (C_{29}), qui est le constituant majeur, et l'*hentriacontane* (C_{31}).

Dans cette cire, comme dans la cire des pommes (7), nous retrouvons des paraffines à nombre pair d'atomes de carbone, en quantité moindre. Le mode de biosynthèse de ces corps est encore totalement ignoré et l'on peut simplement signaler ces constatations curieuses : 1) dans toutes les cires végétales actuellement étudiées (8, 9), les *paraffines à nombre impair d'atomes de carbone* sont beaucoup plus importantes que les homologues à nombre pair d'atomes de carbone ; 2) le *nonacosane* (en C_{29}) est très généralement l'hydrocarbure le plus abondant dans les cires végétales. C'est le cas dans la cire d'avocat (où il représente 43 % des paraffines totales).

Étude des alcools.

Les alcools primaires de l'insaponifiable sont élués hors de la colonne d'alumine par le mélange méthanol-éther (3 : 100, en volumes). Les alcools sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse, à 300° C, sur Silicone. Un chromatogramme de cette fraction est représenté à la fig. 3 et les résultats sont groupés dans le tableau n° 2 (page suivante).

Les alcools les plus abondants dans la cire d'avocat sont les corps à nombre pair d'atomes de carbone suivants : *tétradécanol* (C_{14}), *hexadécanol* (C_{16}), *octadécanol* (C_{18}) et *eicosanol* (C_{20}). On note la présence, en quantités bien moindres, d'alcools primaires à nombre impair d'atomes de carbones.

Vue d'ensemble de la composition chimique des cires d'avocat.

Nous avons groupé dans le tableau n° 3 les principaux résultats des analyses que nous avons faites sur la cire d'avocat.

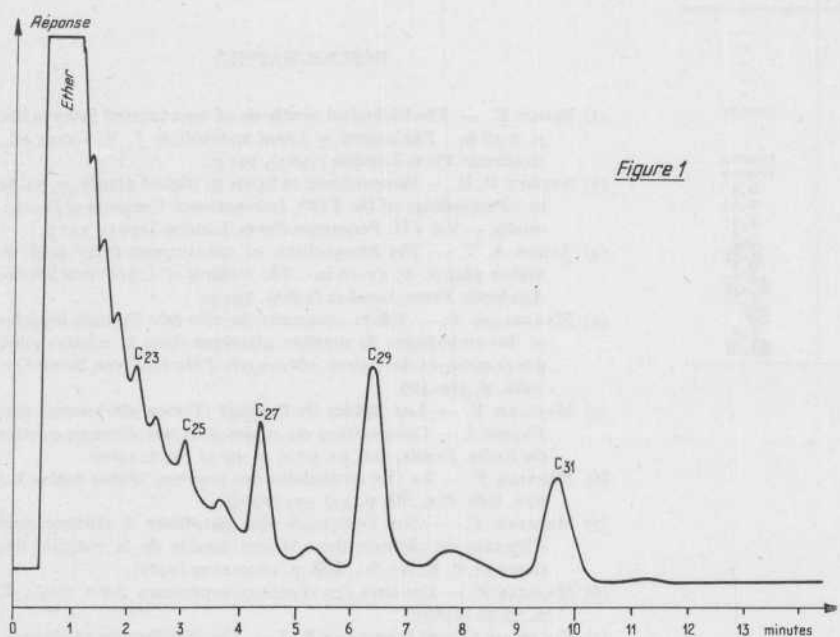


Figure 1

FIG. 1. — Chromatogramme des paraffines des cires d'avocat. (Longueur de colonne : 3 m. Phase stationnaire : Silicone 710, 15 % sur Chromosorb W Silanisé — 60-80 mesh. Gaz vecteur : azote. Débit : 31/h. Température : 300° C. Détecteur : ionisation de flamme).

FIG. 2. — Relation linéaire entre les logarithmes des volumes de rétention corrigés ($\log V'_R$) des paraffines trouvées dans les cires d'avocat et le nombre d'atomes de carbone (n) présent dans leur molécule. (Les V'_R sont exprimés relativement au V'_R de l'*hexacosane*).

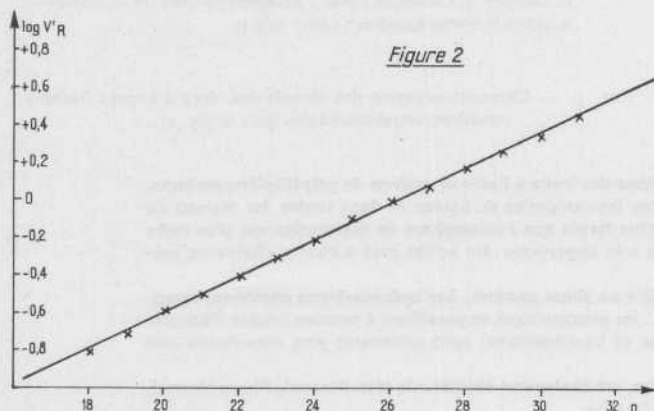


Figure 2

TABLEAU I
ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES PARAFFINES DE LA CIRE D'AVOCAT

Paraffines identifiées	Nombre d'atomes de C	p. cent	Log. V'_R mesurés sur le chromatogramme	Log. V'_R des témoins purs
octadécane	18	traces	1,19	1,20
nonadécane	19	traces	1,26	1,30
eicosane	20	traces	1,41	1,40
hénéicosane	21	0,2	1,50	1,50
docosane	22	0,6	1,60	1,60
tricosane	23	2,3	1,70	1,70
tétracosane	24	1,5	1,79	1,79
pentacosane	25	4,8	1,90	1,89
hexacosane	26	2,3	0	0
heptacosane	27	17,5	0,08	0,08
octacosane	28	1,5	0,185	0,185
nonacosane	29	43	0,27	0,28
triacontane	30	1,4	0,37	0,37
hentriacontane	31	24,5	0,46	0,46

TABLEAU II
ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES ALCOOLS PRIMAIRES DES CIRES D'AVOCAT

Alcools identifiés	Nombres d'atomes de carbone	p. cent	Log \bar{K}_R mesurés sur les chromat.	Log $V'R$ témoins purs
tridecanol	13	1,6	1,66	1,70
tétradécanol	14	16,3	1,76	1,80
pentadécanol	15	3,3	1,90	1,90
hexadécanol	16	22,5	0	0
heptadécanol	17	1,6	0,13	0,11
octadécanol	18	39,5	0,24	0,22
nonadécanol	19	traces	0,33	0,32
eicosanol	20	2,5	0,36	0,40
hénéicosanol	21	1,6	0,50	0,50
docosanol	22	1,6	0,59	0,60
?	-	4,3	0,65	-
tétracosanol ?	24	2,4	0,77	0,80
?	-	2,7	0,86	-

TABLEAU III
COMPOSITION CHIMIQUE DES CIRES D'AVOCAT

Nombre d'atomes de carbone du constituant	Pourcentages des principaux constituants par rapport à l'ensemble des constituants de même type		
	Acides p. cent	Alcools p. cent	Paraffines p. cent
13	-	1,6	-
14	0,2	16,3	-
15	-	3,3	-
16	13,3	22,5	-
17	-	1,6	-
18	41,5	39,5	traces
19	(avec les acides insaturés) 2,9	traces	traces
20	0,9	2,5	traces
21	0,4	1,6	0,2
22	3	1,6	0,6
23	0,5	-	2,3
24	15,5	2,4	1,5
25	0,7	-	4,8
26	20,8	-	2,5
27	traces	-	17,5
28	-	-	1,5
29	-	-	43
30	-	-	1,4
31	-	-	24,5

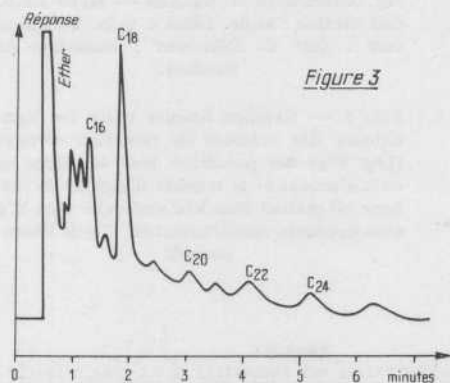


Figure 3

On remarque sur ce tableau que la longueur de la chaîne moléculaire des constituants principaux n'est pas la même pour les alcools, les acides et les paraffines. Nous avons pu faire des constatations semblables sur la cire cuticulaire des pommes et la cire de Car-nauba.

Les résultats ne s'accordent pas entièrement avec les anciennes hypothèses de CHIBNALL et PIPER sur la biosynthèse des constituants des cires. Si, comme ces auteurs, on peut imaginer que les alcools se forment par réduction des acides gras homologues, il est plus difficile d'admettre d'après les résultats précédents, que les paraffines se forment par décarboxylation des acides gras. On note en effet dans les cires d'avocat, que les paraffines les plus abondantes sont des corps en C_{27} , C_{29} et C_{31} et nous n'avons pas pu mettre en évidence, dans les cires, les acides gras en C_{28} , C_{30} et C_{32} .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BLOCH K. — The biological synthesis of unsaturated fatty acids. p. 1-16 in : *The control of Lipid metabolism* J. K. Grant ed., Academic Press-London (1963), 191 p.
- (2) STUMPF P. K. — Biosynthesis of lipids in higher plants. p. 74-84 in : *Proceedings of the Fifth International Congress of Biochemistry* — Vol VII, Pergamon Press, London (1963), 535 p.
- (3) JAMES A. T. — The biosynthesis of unsaturated fatty acids in higher plants. P. 17-28 in : *The Control of Lipid metabolism*, Academic Press, London (1963), 191 p.
- (4) MARCELLIN P. — Effets comparés du rôle des Enduits liquides et des emballages de matière plastique dans la conservation des pommes et des poires. 16^e congrès d'Horticulture, Bruxelles, 1962, p. 460-469.
- (5) MAZLIAK P. — Les lipides de l'avocat (*Persea americana*, var. *Fuerte*) I — Composition en acides gras des diverses parties du fruits. *Fruits*, vol. 20, n° 2, p. 49-57 (févr. 1965).
- (6) MAZLIAK P. — La cire cuticulaire des pommes (*Pirus malus* L.). *Rev. Gén. Bot.*, 70, p. 437-553 (1963).
- (7) MAZLIAK P. — Sur l'existence des paraffines à nombre pair d'atomes de carbone dans la cire liquide de la cuticule des pommes. *C. R. Ac. Sc.*, 252, p. 1507-1509 (1961).
- (8) MAZLIAK P. — Les cires des végétaux supérieurs. *Ann. Biol.*, 2, p. 35-78 (1963).
- (9) EGLINTON G. and HAMILTON R. J. — The distribution of alkanes. p. 187-217 in *Chemical Plant Taxonomy*, edited by T. Swain — Academic Press-London (1963) 543 p.

FIG. 3. — Chromatogramme des alcools des cires d'avocat (mêmes conditions expérimentales qu'à la fig. 1).

RÉSUMÉ. — II. Différentes atmosphères sont réalisées autour des fruits à l'aide de sachets de polyéthylène perforés.

Les dosages chromatographiques montrent que, dans toutes les catégories de lipides et dans toutes les régions du péricarpe, les pourcentages d'acides insaturés sont d'autant plus élevés que l'atmosphère de maturation est plus riche en oxygène. Les phospholipides présentent une augmentation très importante des acides gras à courte chaîne en présence d'une atmosphère riche en oxygène.

III. Les paraffines des cires sont étudiées par chromatographie en phase gazeuse. Les hydrocarbures normaux, comptant de 18 à 31 atomes de carbone sont identifiés dans les cires : les pourcentages de paraffines à nombre impair d'atomes de carbone (tricosane, pentacosane, heptacosane, monacosane et hentricontane) sont nettement plus importants que les paraffines à nombre pair d'atomes de carbone.

Une fraction d'alcools, des cires à longue chaîne moléculaire, est également étudiée : le tétradécanol, l'hexadécanol, et l'eicosanol sont les composés les plus abondants de cette fraction.