

SHORT COMMUNICATION

SUR LE CHOLESTEROL DU POLLEN DE LA PORCELLE *HYPOCHOERIS RADICATA*

MICHEL DEVYS et MICHEL BARBIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette (Essonne), France

(Reçue le 23 Février 1966)

Résumé—Le pollen de la Porcelle *Hypochoeris radicata*, riche en cholestérol, contient environ 13 fois plus de squalène que le pollen du Maïs *Zea mays*. La teneur de ces deux pollens en méthionine est comparable.

Abstract—The pollen of the Porcelle *Hypochoeris radicata*, rich in cholesterol, contains about 13 times more squalene than the pollen of the Maize *Zea mays*. The methionine content of the two pollens is comparable.

INTRODUCTION

SELON des travaux précédents de notre laboratoire,^{1, 2} le 24-méthylène cholestérol est souvent le stérol principal des pollens. Ce stérol est un produit intermédiaire de la biosynthèse des phytostérols en C₂₉ par méthylations en position 24 par la méthionine; à ce sujet, voir par exemple.^{3, 4}

Le pollen de la Porcelle *Hypochoeris radicata* est caractérisé par le pourcentage élevé des stérols qu'il contient (5–10 fois plus que dans les autres pollens étudiés jusqu'à ce jour⁵). Par ailleurs, dans ce pollen, le cholestérol représente environ 90 pour cent de la fraction stérolique totale⁵; c'est la première fois que ce stérol est isolé avec une telle abondance à partir des cellules d'un végétal supérieur. Le stérol principal des feuilles de cette même plante est le β -sitostérol.⁶

Le pollen d'*Hypochoeris radicata* contient également les phytostérols habituellement observés dans les pollens,² mais en quantités moindres par rapport au cholestérol (environ 10 pour cent de la fraction stérolique totale).

Il nous a paru intéressant d'effectuer des dosages du squalène et de la méthionine sur le pollen d'*Hypochoeris radicata* et sur un pollen de *Zea mays*. Le stérol principal de ce dernier pollen est le 24-méthylène cholestérol (environ 60 pour cent de la fraction stérolique totale).⁶ Les résultats obtenus sont reportés dans le présent travail.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les dosages comparés du squalène dans le pollen de *Zea mays* et dans celui d'*Hypochoeris radicata* ont été réalisés par chromatographie en phase gazeuse, après fractionnement préalable sur colonne d'acide silicique. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1. Le pollen de la Porcelle *Hypochoeris radicata* contient 13 fois plus de squalène que celui du maïs *Zea mays*.

¹ M. BARBIER, M. F. HÜGEL et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **42**, 91 (1960).

² M. F. HÜGEL, W. VETTER, H. AUDIER, M. BARBIER et E. LEDERER, *Phytochem.* **3**, 7 (1964).

³ E. LEDERER, *Biochem. J.* **93**, 449 (1964).

⁴ V. R. VILLANUEVA, M. BARBIER et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. France* 1423 (1964).

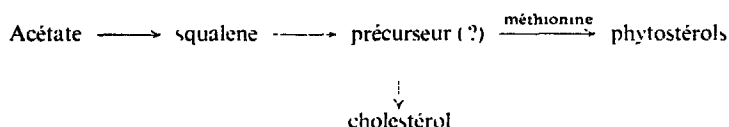
⁵ M. DEVYS et M. BARBIER, *Compt. Rend.* **261**, 4901 (1965).

⁶ M. DEVYS et M. BARBIER, résultats inédits.

TABLEAU 1. POURCENTAGES EXPRIMÉS PAR RAPPORT AU POIDS DU POLLEN

Pollens	Stérols (%)	Méthionine (%)	Squalène (%)	Principal stérol
Maïs (<i>Zea mays</i>)	0,1	0,22	0,02	24-méthylène cholestérol
Porcelle (<i>Hypochoeris radicata</i>)	0,9	0,16	0,26	cholestérol

Les dosages comparés de la méthionine ont été obtenus sur des hydrolysats avec l'appareil de Moore et Stein. La teneur en méthionine du pollen d'*Hypochoeris radicata* est normale. Cependant, le rapport méthionine/squalène, qui est de 11 pour le pollen de Maïs, devient 0,6 pour celui de la Porcelle (voir Tableau 1). Le rapport méthionine/stérols est, dans le pollen de Maïs, de 2,2; dans le pollen de Porcelle il est de 0,17.



Ces résultats mettent en évidence un rapport entre l'abondance du squalène et celle du cholestérol, mais ne permettent cependant pas de conclure, quant aux raisons précises de ce phénomène.

Le schéma ci-dessus situe le cholestérol dans la biosynthèse des phytostérols. Les précurseurs peuvent se transformer en cholestérol, ou bien être méthylés par la méthionine pour conduire aux phytostérols.

Le pollen d'*Hypochoeris radicata*⁵ contient probablement le pollinastanol.⁷ Cette substance possède une chaîne latérale identique à celle du cholestérol. La présence du pollinastanol et de quantités abondantes de cholestérol dans un même pollen est remarquable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dosage de la Méthionine

500 mg de pollen ont été séchés 4 jours sous vide, à 20°. Une hydrolyse en tube scellé, par 5 N HCl, a été effectuée pendant 16 hr à 100°. L'hydrolysate filtré sur un petit tampon de coton, a été amené à sec sous vide. Ces hydrolysats ont été analysés avec l'appareil de Moore et Stein, en reprenant par l'eau et en effectuant les mesures sur des prises d'essai de 1/10 ème. Les résultats observés sont reportés dans le Tableau 1.

Dosage du Squalène

500 mg de pollen séchés comme ci-dessus ont été extraits au reflux de l'éthanol. Le résidu a été de nouveau extrait par l'éther. Les extraits alcooliques et étherés réunis ont été amenés à sec sous vide, puis repris 3 fois par de l'éther de pétrole. Les solutions éthero-pétroliques ont été chromatographiées sur colonne d'acide silicique Mallinckrodt, en suivant les éluions par chromatographie en phase gazeuse. En effectuant les chromatographies des extraits provenant de 500 mg de pollen sur des colonnes de 12 g d'acide silicique, on constate que le squalène est élué par la 3 ème fraction de 50 ml d'éther de pétrole.

⁷ M. F. HÜGEL, M. BARBIER et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. France* 2012 (1964).

L'évaluation des quantités de squalène a été obtenue par la chromatographie gaz-liquide des fractions le contenant. On a utilisé un appareil Chromagas CGI à ionisation de flamme, avec une colonne de 2 m contenant de la célite HDMS T 26 imprégnée de 10% de QFI; température: 210°, vitesse des gaz: 120 ml/mn; temps de rétention du squalène dans ces conditions: 5,2 mn. Ces essais ont été vérifiés par répétition avec un témoin interne de squalène authentique et par passage sur une colonne d'une autre composition (célite imprégnée de 5% de silicone SE-30). Les évaluations ont été faites par la mesure des surfaces des pics, en comparant avec une gamme de concentrations de squalène authentique et en répétant les mesures.

Remerciements—Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Nous remercions Mlle P. Gros pour les analyses effectuées avec l'appareil de Moore et Stein, ainsi que M. Louveau, Directeur de la Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, Bures-sur-Yvette, pour les échantillons de pollens.