

T1972TECH14

SUR LE PROBLEME DE LA DETERMINATION DE LA COMPOSITION GLYCERIDIQUE DES HUILES DE GRAINES DE TOURNESOL RICHES EN HUILE

A. N. MIRONOVA et V. N. GRIGOR'EVA (U.R.S.S.)

L'étude de la composition des acides gras et des glycérides des huiles végétales comestibles est importante, car ils ont une influence déterminante sur la valeur biologique des huiles et leur stabilité à l'oxydation.

La composition des acides gras des huiles de tournesol extraites des graines de variétés riches en huile (50 %) varie fortement en fonction des conditions de culture, des caractéristiques variétales et du degré de maturité des graines (1 - 5).

Certains auteurs (6) avaient déjà eu l'occasion de constater que la teneur en acides saturés des huiles obtenues en usine à partir de graines de tournesol riches en huile ne variait que très peu.

Entre la teneur en acides linoléique (y) et oléique (x), il existe une dépendance corrélative ($r = 0,96$), valable pour une teneur en acide linoléique de 50 - 72 %. Cette dépendance est caractérisée par l'équation :

$$y = 80,34 - 0,86 x$$

Par conséquent, il est apparu intéressant d'étudier la composition glycéridique des huiles de graines de tournesol riches en huile et d'établir une comparaison avec les données déjà publiées (7 - 9) sur la composition glycéridique des huiles ayant des indices d'iode plus faibles (116 - 135), une teneur en acide linoléique respectivement moins élevée (42 - 62 %) et une teneur en acide oléique plus élevée (23 - 50 %).

Pour la détermination de la composition glycéridique, on a utilisé la méthode de l'hydrolyse enzymatique avec emploi de lipase pancréatique, apte à l'enlèvement sélectif des acides gras dans la position 1,3.

L'étape suivante comportait la séparation des produits d'hydrolyse sur couches minces de gel de silice imprégné d'acide borique, l'élution des fractions avec de l'éther, la méthylation des acides gras et l'analyse de leurs esters méthyliques par chromatographie en phase gazeuse.

La composition glycéridique des huiles a été calculée sur la base des données obtenues suivant la méthode de Vander Wal (10).

L'hydrolyse a été réalisée dans les conditions suivantes :

A l'échantillon d'huile d'un poids de $1,0 \pm 0,1$ g, il a été ajouté, respectivement, 10 ml d'un tampon ammoniacal (pH = 8,5) ; 2 ml d'une solution aqueuse de chlorure de calcium concentrée à 22 % ; 0,2 ml d'une solution aqueuse de glycocholate de sodium concentrée à 25 % ; 2 - 3 gouttes d'un indicateur universel et 10 % (par rapport au poids d'huile) de lipase pancréatique. Le mélange a été incubé pendant 30 minutes à 40 - 42°C dans un courant de gaz inerte, utilisé en même temps pour le brassage de l'échantillon. La constance du pH du milieu a été maintenue en ajoutant une solution de NH_4OH 4N. L'hydrolyse a été arrêtée après 30 minutes par addition de 2 ml d'acide chlorhydrique 4N. Le degré d'hydrolyse a été fixé suivant l'indice d'acide ; il a été estimé suffisant avec un indice d'acide de 90 - 120.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été réalisée à l'aide d'un chromatographe de la marque PYE, modèle 69, série 104, à programmation de température, dans une colonne d'une longueur de 180 cm remplie de 10 % de PEGS sur Celite 545 avec un flux de gaz porteur (argon) de 30 ml/minute.

La composition des acides gras des huiles analysées, leurs indices d'iode et de composition glycéridique sont cités dans les tableaux I et II.

Tableau I

n° d'échantillon	Indice d'iode % I ₂	Teneur en acides gras (%)			
		C ₁₆	C ₁₈	C ₁₆ ¹⁼	C ₁₈ ²⁼
1	133,7	5,9	4,4	25,3	64,6
2	134,6	9,1	5,0	17,1	68,8
3	137,8	7,5	5,2	15,8	71,5
4	139,2	6,1	4,3	18,4	71,2
5	141,1	5,9	4,7	14,9	74,5
6	141,4	7,2	2,8	16,4	73,6

Tableau II

N°	S ₃	S ₂ U		SU ₂		U ₃
		SUS	USS	USU	UUS	
1	0,1	3,6	1,7	1,0	21,6	72,0
2	0,1	4,1	0,5	1,0	32,0	62,3
3	0,0	2,3	0,4	1,0	26,5	69,8
4	0,1	3,4	0,3	0,6	30,0	65,6
5	0,0	2,4	0,2	0,6	25,9	70,9
6	0,0	2,1	0,3	0,9	24,3	72,4

Les huiles de tournesol se caractérisent (tab. II) par une teneur élevée en glycérides tri-insaturés (62 - 72 %) dans laquelle la trilinoléine représente 27 - 40,5 %, la trioléine 0,3 - 1,6 % et la dioléolinoléine 5,2 - 16 %. Le groupe de l'oléodilinoléine (24 - 31 %) est prédominé par l'isomère asymétrique (15 - 21 %).

Les glycérides mixtes S₂U et SU₂ (tableau II) sont représentés essentiellement par le groupe de glycérides asymétriques di-insaturés, monosaturés (21,6 - 32 %).

La répartition des acides gras dans les glycérides en position 2 et 1,3 en fonction de leur teneur dans l'huile a été représentée sur les figures 1 et 2.

Avec l'augmentation de la teneur en acides palmitique et stéarique des triglycérides, leur proportion dans la fraction des 2 - monoglycérides reste constante et représente 3 - 7 % de leur teneur globale dans les triglycérides. Cependant, leur proportion augmente dans la fraction des acides gras de la position 1,3. La proportion de l'acide oléique dans la fraction des 2 - monoglycérides et dans la fraction des acides gras libres détachés de la position 1,3 croît avec l'augmentation de sa teneur globale dans les triglycérides ; avec cela, la teneur en acide oléique en position 2 varie entre 23 et 42 % par rapport à sa teneur globale dans les triglycérides.

La proportion d'acide linoléique dans la fraction des 2-monoglycérides et dans la fraction des acides gras libres croît avec l'augmentation de sa teneur globale dans les triglycérides, son accroissement dans la fraction des 2-monoglycérides étant quelque peu supérieur. Sa teneur en position 2 varie entre 34 et 42 % par rapport à sa teneur globale dans les triglycérides.

L'analyse de la composition des acides gras de la fraction des 2-monoglycérides et de la fraction des acides gras libres a montré que la teneur en acides stéarique et palmitique restait pratiquement inchangée avec la variation de leur teneur en acide linoléique (fig. 3). L'augmentation de la teneur en acide linoléique est due à l'abaissement de celle en acide oléique. Avec cela, le caractère de la dépendance entre la teneur en acides linoléique et oléique dans ces fractions se rapproche de celui établi pour l'huile (les triglycérides).

Il est à noter, également, que le caractère de la répartition des acides gras dans les triglycérides, qui a été mis en évidence, est spécifique pour toutes les huiles de tournesol puisque les données publiées (7 - 9) sur la relation entre les acides gras de la fraction des 2-monoglycérides des huiles ayant des indices d'iode plus faibles sont en bonne concordance avec celles obtenues dans le présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DUBLJANSKAJA M.F. - M.Z.P., 1964, n° 11, p. 10
- (2) " " " 1965, n° 1, p. 6-9
- (3) DUBLJANSKAJA M.F., POPOV N.S., PANFILOVA N.A. - M.Z.P., 1967, n° 3, p. 8 - 11
- (4) DUBLJANSKAJA M.F. - Recueil de travaux scientifiques VNIIMK, éd. 2, Maïkop., 1967, p. 221
- (5) JAROSH N.P. - Ibid. p. 293
- (6) RZEHIN, V.P. ; MIRONOVA, A.N. ; GORSKOVA, E.I. ; MOROZOVA, T.B. - Les travaux du VNIIZ, 27ème édit. Lénigrad, 1970, p. 164 - 168.
- (7) JURRIENS, G. ; SHOUTER, L. - Rev. Fr. des Corps Gras, 1965, 12, p. 565
- (8) KAUFMANN H.P., WESSELS H. - Fette, Seifen, Anstrich., 1964, 66 n° 2, 81
- (9) GUNSTONE, F.D. ; QURESHI, M.G. - J. Amer. Oil Chem. Soc. 1965, 42, n° 11, p. 961
- (10) VANDER WAL R.G. - J. Amer. Oil Chem. Soc. 37, 18 (1960)

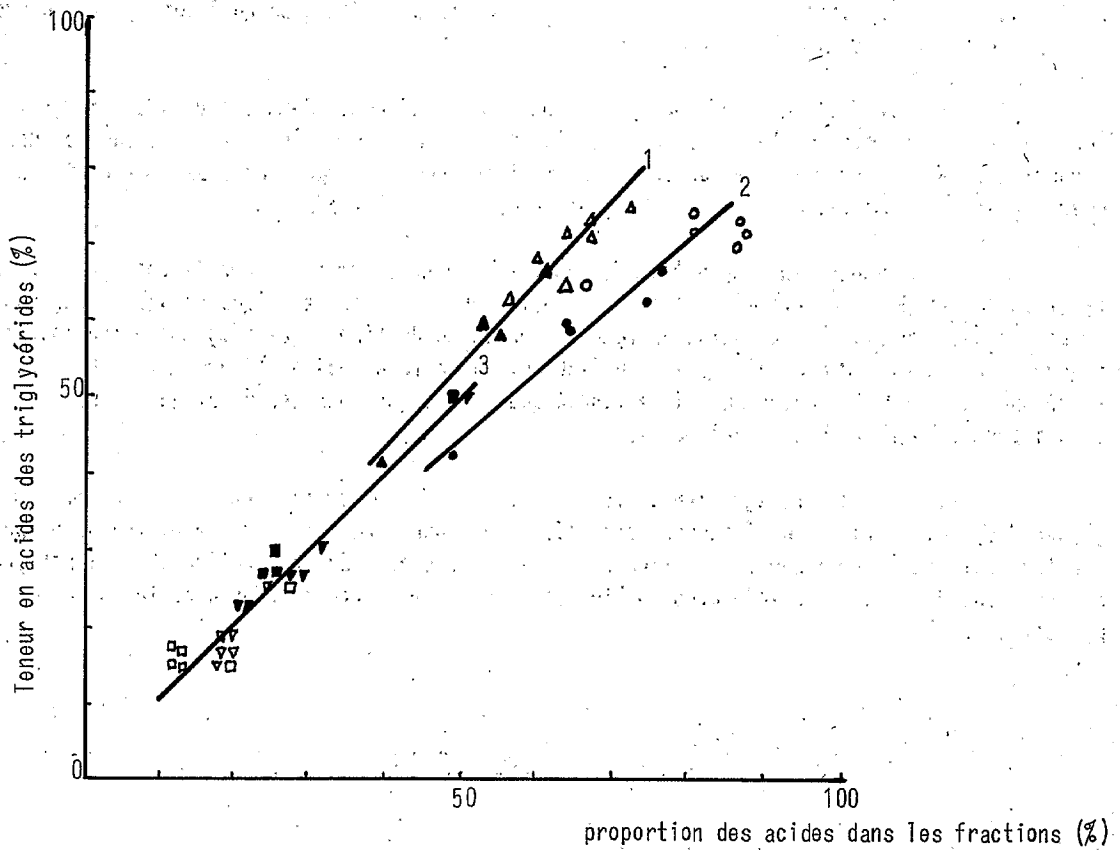


Fig. 1 - Proportion des acides dans les fractions en fonction de leur teneur dans les triglycérides.

Acide linoléique : 1° - dans la fraction des acides gras libres (▲▲)

2° - dans la fraction des 2 monoglycérides (●●)

Acide oléique : 3° - dans la fraction des acides gras libres (▼▼)

et dans la fraction des 2 - monoglycérides (■■)

(▲●▼■) données des auteurs

(▲●▼■) données publiées

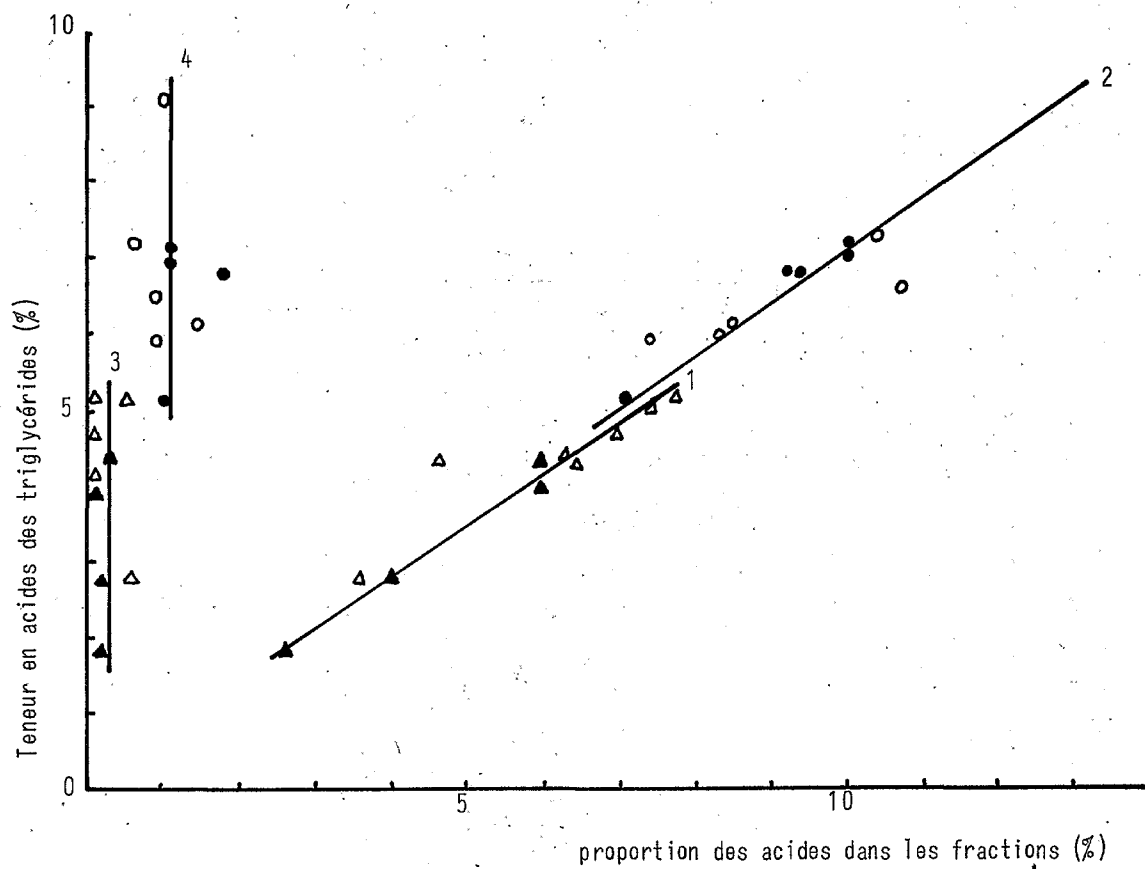


Fig. 2 - Proportion des acides dans les fractions en fonction de leur teneur dans les triglycérides

Dans la fraction des acides gras libres : 1° - acide stéarique
2° - acide palmitique

Dans la fraction des 2 monoglycérides : 3° - acide stéarique
4° - acide palmitique

(Δ○) données des auteurs

(▲●) données publiées

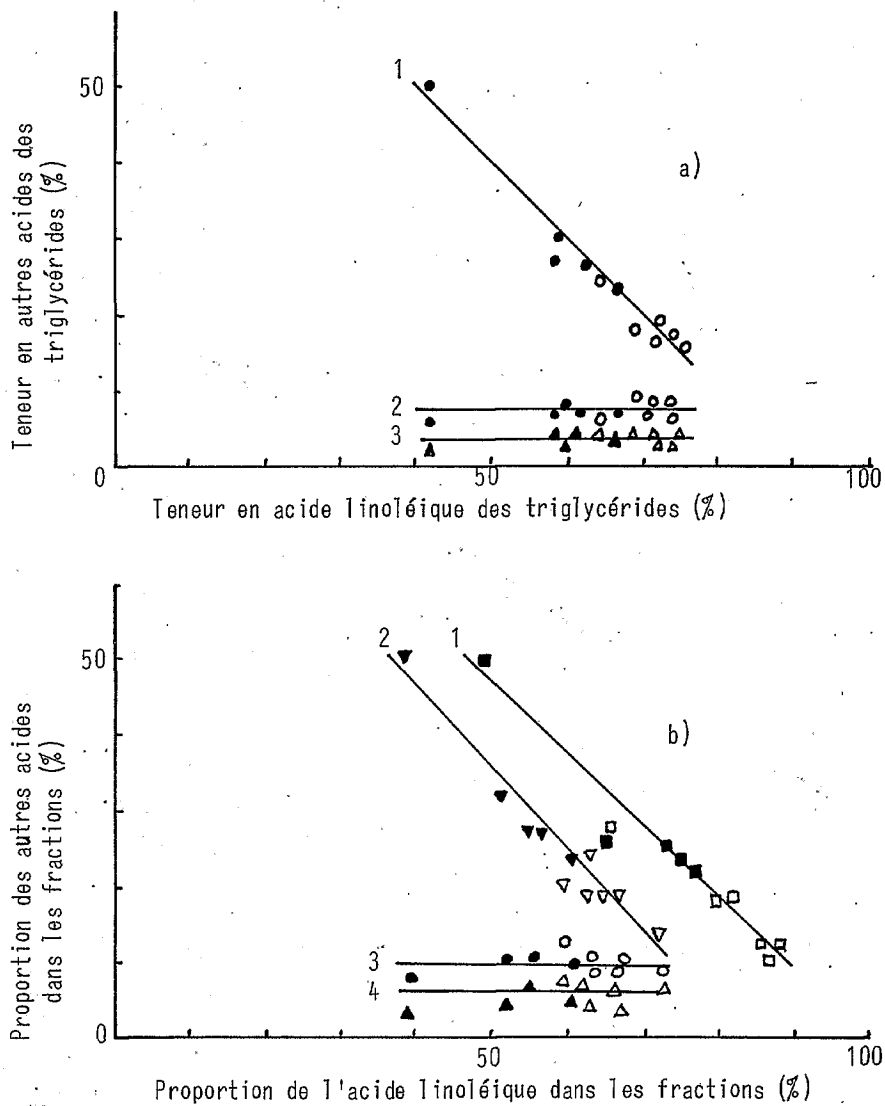


Fig. 3 - a) Variation de la teneur en (1) acide oléique, (2) acide palmitique, (3) acide stéarique, en fonction de la teneur en acide linoléique des triglycérides.

b) Variation de la proportion d'acide oléique dans les fractions des 2-monoglycérides (1) et des acides gras libres (2) ; de l'acide palmitique (3) et de l'acide stéarique (4) dans la fraction des acides gras libres en fonction de la teneur en acide linoléique des fractions.

(○▽□△) données des auteurs

(●▼■▲) données publiées