

## Note sur la composition en acides gras et en triglycérides de l'huile de safou en relation avec la solidification partielle de cette huile.

Th. SILOU, S. KIAKOUAMA, J. BEZARD et G. SEMPORE\*

NOTE ON THE FATTY ACID AND TRIGLYCERIDE COMPOSITION OF SAFOU OIL IN RELATION TO ITS PARTIAL SOLIDIFICATION.

Th. SILOU, S. KIAKOUAMA, J. BEZARD and G. SEMPORE.

*Fruits*, May-Jun. 1991, vol. 46, n° 3, p. 271-276.

ABSTRACT - At ordinary temperatures (about 25°C), oil pressed from safou pulp generally displays two phases (solid and liquid). Like palm oil, it solidifies slowly. The separation trial using settling gave two fractions whose fatty acid and triglyceride compositions were similar to each other and to total oil. Such findings raise once again the problem of the correlation between the composition of an oil (especially fatty acids and triglycerides) and its physical state (solid, semi-solid and liquid).

NOTE SUR LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS ET EN TRIGLYCERIDES DE L'HUILE DE SAFOU EN RELATION AVEC LA SOLIDIFICATION PARTIELLE DE CETTE HUILE.

Th. SILOU, S. KIAKOUAMA, J. BEZARD et G. SEMPORE.

*Fruits*, May-Jun. 1991, vol. 46, n° 1, p. 271-276.

RESUME - A la température ordinaire (25°C environ) l'huile extraite de la pulpe de safou, par pression, présente généralement, deux phases : l'une solide, l'autre liquide. Comme l'huile de palme, cette huile est une huile à solidification lente. L'essai de séparation, par décantation, conduit à deux fractions qui ont leurs compositions en acides gras et en triglycérides très voisines l'une de l'autre, d'une part et semblables à celle de l'huile totale, d'autre part.

Une telle observation repose le problème de la corrélation entre la composition d'une huile (acides gras, triglycérides notamment) et son état physiques (solide, semi-solide, liquide).

### INTRODUCTION

Le safou, fruit de *Dacryodes edulis* est très largement consommé dans le Golfe de Guinée en général, au Cameroun, au Congo, au Gabon et au Zaïre en particulier.

Il fait l'objet d'un commerce intense qui tend à s'internationaliser dans la sous-région Afrique Centrale (1).

Ceci justifie les recherches entreprises au Congo ces dernières années aussi bien sur le plan agronomique que sur le plan technologique (2).

Dans la perspective de la mise au point d'une technologie d'extraction d'huile, à partir de la pulpe du safou, notre Laboratoire a initié des travaux relatifs à l'analyse des

étapes déterminantes de ce procédé : choix et traitement de la matière première, extraction proprement dite, conditionnement, etc.

C'est ainsi, que nous avons suivi la variation des lipides (3) et des triglycérides (4) en fonction de l'état de maturité des fruits afin de définir la meilleure période de récolte, mis au point une méthode réfractométrique de détermination rapide de la teneur en huile des fruits (5) en vue de leur sélection pour l'huilerie. Nous avons également étudié le séchage solaire de la pulpe de safou (6) de façon à définir le taux d'humidité minimum techniquement et économiquement rentable pour un procédé d'extraction d'huile.

La présente note de recherche est consacrée à l'essai de fractionnement de l'huile extraite de la pulpe de safou.

Comme l'huile de palme (*Elaeis guineensis*) (7) et l'huile de *Canarium schweinfurthii* (8) l'huile de la pulpe de safou est semi-solide.

\* - Th. SILOU et S. KIAKOUAMA - Laboratoire d'Etudes physico-chimiques - Faculté des Sciences - B.P. 69 - BRAZZAVILLE (Congo).  
J. BEZARD et G. SEMPORE - Laboratoire de Physiologie animale et Nutrition - Université de Bourgogne - B.P. 138 - 21004 DIJON (France).

Au repos, elle se sépare en deux phases ; ce qui constitue un handicap pour le conditionnement de l'huile entière.

D'où l'idée de réaliser la séparation des deux fractions au Laboratoire et d'évaluer les conséquences nutritionnelles (présence ou absence des acides gras essentiels dans les différentes fractions) d'une telle opération par le biais de l'analyse de la composition et de la structure des acides gras et de triglycérides des différentes fractions.

## MATERIEL ET METHODES

### Matériel végétal.

Les fruits constituant les trois échantillons, ont été récoltés à BOKO entre janvier et mars 1990 à différentes périodes et sur différents pieds.

Ils ont été ouverts et séchés dans des séchoirs solaires directs selon la méthode décrite antérieurement (6).

Les pulpes préchauffées à 70°C pendant une heure, ont été soumises à l'extraction dans une presse électrique de modèle ALTECH équipée d'un moteur BE 100 4/4 (2,2 Kw) adaptée à l'extraction de l'huile de la pulpe de safou par la société AGRICONGO (5).

La séparation des deux fractions, de l'échantillon 1 a été faite un mois après extraction et conservation à température ambiante.

Pour les échantillons 2 et 3, la séparation est intervenue 6 mois après l'extraction, pour être certain du dépôt de toute la fraction solide.

Globalement, cette séparation conduit à deux fractions sensiblement égales (50 p. 100 V/V). Dans tous les cas, les indices d'acide de l'huile totale, des fractions solide et liquide varient très peu autour de la valeur 1.

### Analyse des acides gras.

Les esters méthyliques des acides gras des lipides totaux extraits de la pulpe préparée en présence de méthanol - BF<sub>4</sub> (9) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Becker. Packard modèle 417 équipé d'une colonne capillaire de verre de 30 m x 0,4 mm de diamètre intérieur recouverte de carbowax 20M.

L'analyse était faite à 195°C avec un débit d'azote de 3 ml min<sup>-1</sup>. La colonne était munie d'un injecteur ROS et l'appareil d'un détecteur par ionisation de flamme. Les pics étaient enregistrés et les aires sous pics mesurées à l'aide d'un enregistreur - intégrateur ICAP 10.

La réponse du détecteur aux différents esters méthyliques d'acides gras a été étudiée avec des mélanges quantitatifs (Nuchek-Prep, Elysian MN USA) et des coefficients de corrections des aires ont été établis.

### Analyse des triglycérides.

La fraction triglycéridique a été séparée des lipides totaux par chromatographie sur couche mince de gel de silice (Kieselgel Merck) de 250 µm d'épaisseur avec le milieu de migration hexane - éther sulfurique - méthanol - acide acétique (90 : 20 : 3 : 2 V/V).

Après vaporisation d'une solution alcoolique (0,5 p. 100) de 2'-7' - dichlorofluorescine, la bande correspondant aux triglycérides a été visualisée en lumière UV (350 nm) délimitée et grattée.

Les triglycérides adsorbés ont été élués par un mélange chloroforme-méthanol (90 : 10 V/V).

Les triglycérides ont été analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) à l'aide d'un appareil Waters ALC : GPC 20 équipé d'une colonne en acier inoxydable de 250 mm x 3 mm de diamètre intérieur remplie de silice greffée de radicaux octadécyl (Hibar Lichrospher 100 CH.18 4 µm Merck). Les analyses ont été effectuées à une température constante de 30°C avec un mélange d'acétone - acétonitrile (70 : 30 V/V) comme phase mobile à un débit de 1,2 ml min<sup>-1</sup>. Le mélange liquide était dégazé sous vide pendant 5 min avant son utilisation. Les pics des triglycérides séparés par la colonne ont été détectés par un réfractomètre différentiel R 401 (Waters) et les aires mesurées par un intégrateur-calculateur ICAP 10.

Les six fractions majeures de triglycérides (pourcentage > 3 p.100) séparées sur la colonne ont été collectées à la sortie du détecteur et leurs acides gras analysés par chromatographie en phase gazeuse sous forme d'esters méthyliques comme précédemment décrit. Le poids moléculaire moyen des triglycérides des fractions majeures isolées par chromatographie liquide a été calculé à partir de la composition en acides gras et de leur poids moléculaire. Le poids moléculaire des autres fractions mineures a été déterminé par comparaison aux fractions précédentes. La composition molaire des triglycérides analysés par chromatographie liquide a été calculée à partir de la composition pondérale, représentée par le pourcentage des aires et des poids moléculaires des triglycérides. L'identification complète de ces fractions a fait l'objet d'une publication antérieure (4).

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Il est largement admis que la présence majoritaire dans une huile des acides gras saturés confère à cette dernière une consistance pâteuse tendant vers l'état solide.

On aurait donc pu s'attendre au cours de la séparation de la fraction solide et de la fraction liquide de l'huile issue de la pulpe de safou à une accumulation des triglycérides à acides gras saturés dans la phase solide et des triglycérides à acides gras insaturés dans la phase liquide.

Les résultats expérimentaux consignés dans le tableau I indiquent une quasi-similitude des compositions en acides gras entre l'huile entière, la fraction solide et la fraction liquide.



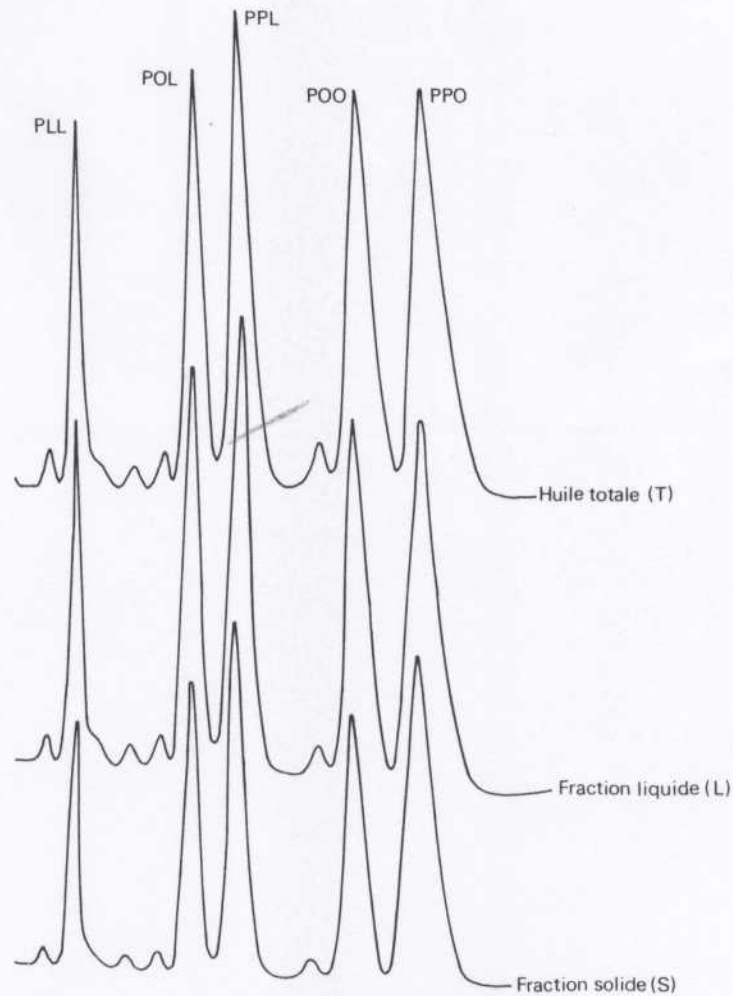


FIGURE 1 - CHROMATOGRAMMES DES TRIGLYCERIDES MAJEURS DE L'HUILE DE LA PULPE DE SAFOU (HPLC).

TABEAU 1 - Composition en acides gras (p. 100 pondéral) des différents échantillons d'huile étudiés.

Acides gras	Echantillon 1			Echantillon 2			Echantillon 3		
	T	S	L	T	S	L	T	S	L
C14 : 0	0,1	0,1	0,1	/	0,1	0,1	/	/	/
C16 : 0	46,1	48,1	46,8	44,9	46,0	42,8	44,8	47,2	44,7
C18 : 0	2,5	2,4	2,6	2,6	2,4	2,5	2,4	2,4	2,2
C18 : 1	29,8	28,0	29,2	32,0	31,7	33,3	31,4	30,8	31,0
C18 : 2	19,8	19,6	20,2	18,6	18,8	19,7	19,8	18,6	20,5
C18 : 3	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
C20 : 0	0,8	0,8	0,1	/	/	/	/	/	/
C22 : 0	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
R	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1

T = huile totale    S = fraction solide    L = fraction liquide

R =  $\frac{\text{p. 100 acides gras insaturés}}{\text{p. 100 acides gras saturés}}$

En effet, pour les 3 échantillons étudiés le rapport  $R = (A.G. \text{ insaturés}) / (A.G. \text{ saturés})$  est voisin de l'unité quel que soit l'état physique ; la diminution systématique de l'ordre de 10 p. 100 observée entre la fraction liquide et la fraction solide ne nous paraît pas suffisante pour expliquer la différence d'états physiques.

Par ailleurs, l'huile totale (semi-solide) et la fraction liquide ont des rapports identiques dans les 3 échantillons.

On est alors tenté de pousser l'investigation jusqu'à l'analyse de la structure des triglycérides dans l'espoir de trouver une justification au comportement des différentes fractions de l'huile de la pulpe de safou.

L'examen du tableau 2 permet de constater que l'huile totale, la fraction solide et la fraction liquide sont constituées à plus de 95 p. 100 de six triglycérides majoritaires et qui sont dans l'ordre d'importance :

$PPO > POO \approx PPL > POL > PLL > PSO$ .  
avec :

P : C16:0, acide palmitique  
S : C18:0, acide stéarique  
O : C18:1, acide oléique  
L : C18:2, acide linoléique

Pour POO, POL, PPL, triglycérides contenant deux acides gras insaturés les pourcentages varient dans le sens :

Fraction solide (S) < Huile totale (T) < fraction liquide (L).

Il y a une légère préférence de ces triglycérides pour la phase liquide.

Par contre la situation est plus complexe pour les triglycérides contenant deux acides gras saturés ; aucune

tendance nette n'est observée pour les concentrations :

PPO : (L) < (T) < (S)  
PPL : (S) < (T) < (L)  
PSO : (T) < (S) = (L)

La définition :

d'une part, du rapport entre les triglycérides contenant deux acides gras insaturés et ceux contenant deux acides gras saturés

$$R_1 = (POO + POL + PLL) / (PPO + PPL + PSO)$$

et d'autre part du rapport entre les triglycérides contenant l'acide linoléique et ceux qui n'en contiennent pas :

$$R_2 = (PPL + POL + PLL) / (POO + PPO + PSO)$$

permet une interprétation un peu plus aisée.

La valeur de  $R_1$  est de l'ordre de 0,90 pour l'huile totale et pour la fraction liquide alors qu'il est plus faible d'environ 10 p. 100 pour la fraction solide (0,79).

De même  $R_2$  vaut respectivement 0,88 pour l'huile totale et 0,86 pour la fraction solide alors qu'il est de l'ordre de 10 p. 100 plus grand dans la fraction liquide (0,95).

Ces résultats confirment la légère accumulation des acides gras insaturés en général et de l'acide linoléique en particulier dans la fraction liquide, qui a déjà été observée dans le tableau 1.

Mais l'écart de concentration observé ne paraît pas suffisant pour justifier les différents états physiques dans lesquels se trouve l'huile.

TABLEAU 2 - Composition en triglycérides majeurs de l'échantillon 1 dans l'huile totale (T), la fraction solide (S) et la fraction liquide (L.).

n° du pic	attribution	% pondéral		
		T	S	L
1	* PLL	9,94	9,16	10,40
2	** /	0,46	0,50	0,61
3	/	0,80	0,63	0,79
4	POL	14,76	13,95	15,87
5	PPL	20,01	19,97	21,13
6	/	1,35	1,01	0,99
7	POO	20,35	17,30	19,64
8	PPO	27,24	29,45	26,67
9	/	0,94	3,38	0,10
10	/	1,10	0,90	0,60
11	PSO	3,05	3,16	3,16
12	/	tr	0,56	tr
	$R_1$	0,89	0,79	0,90
	$R_2$	0,88	0,86	0,95

\* C16 : 0 acide palmitique (P)  
C18 : 0 acide stéarique (S)  
C18 : 1 acide oléique (O)  
C18 : 2 acide linoléique (L)

\*\* Les triglycérides dont la teneur est inférieure 1,5 p. 100 n'ont pas été analysés.

$R_1 = (POO + POL + PLL) / (PPO + PPL + PSO)$

$R_2 = (PLL + POL + PPL) / (POO + PPO + PSO)$



Ces conclusions apparemment inattendues trouvent partiellement leur explication dans les résultats des travaux de SAMBUC et NAUDET (7) sur l'huile de palme.

En effet, à l'issue de l'étude du comportement de cette huile à la solidification, ces deux auteurs concluent que ce comportement particulier à la cristallisation est plus vraisemblablement due à la structure glycéridique de l'huile de palme qu'à sa composition en acides gras.

Une analyse des triglycérides de l'huile de palme leur aurait permis de relativiser aussi l'importance de cette famille de composés et d'accorder une attention plus grande, qu'ils ne l'ont fait dans leurs travaux, aux constituants mineurs de cette huile tels que les monoglycérides et les acides gras libres et sur certaines impuretés, l'eau notamment.

Ils constatent en effet, que l'introduction des monoglycérides des acides stéarique et palmitique fait démarrer la solidification plus tôt et l'accélère par rapport à l'huile sans ces additifs. Par contre, la présence de l'eau jusqu'à 16p. 100 (teneur maximale autorisée pour les margarines) retarde la solidification. Enfin, l'effet combiné des monoglycérides et de l'eau provoque un début de solidification très rapide, probablement par précipitation des monoglycérides ajoutés, qui deviennent alors des pôles de cristallisation.

Par ailleurs il serait souhaitable, comme l'ont fait BEZARD et coll. (10) de procéder à une analyse fine de la structure des triglycérides quand on sait, par exemple, que dans l'appellation palmito-oléo-linoléine (POL) se trouvent regrouper les six isomères de position suivants : LOP, LPO, POL, PLO, OLP, OPL.

Selon les positions occupées par les acides gras P, O et L ces triglycérides peuvent manifester différentes propriétés physicochimiques et donc adopter différents états physiques ; car, comme on le constate lors de la transestérifi-

cation, la « randomisation » des positions modifie les propriétés physiques des graisses.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE

Deux conclusions et une perspective se dégagent de ce travail.

D'abord il est important de noter que l'huile de safou est comme l'huile de palme, une huile à solidification lente. La fraction solide séparée par décantation de la fraction liquide a sa composition en acides gras et en triglycérides presque indifférente à celles de l'huile totale ou de la fraction liquide. Ces observations nous conduisent, par analogie aux résultats obtenus sur l'huile de palme, à émettre l'hypothèse entre autres d'un amorçage de la solidification de l'huile par des constituants mineurs ou des impuretés résultant du procédé d'extraction de l'huile.

C'est un point important pour le fractionnement et le conditionnement de cette huile car toute fraction liquide conditionnée, ayant la même composition que l'huile totale, peut subir une deuxième solidification à la suite d'une modification mineure de sa composition (apparition d'un monoglycéride par dégradation) amplifiée par la présence accidentelle d'eau.

Ensuite, la similitude des compositions de l'huile totale de la fraction solide et de la fraction liquide laisse supposer, en première approximation, la conservation des qualités nutritionnelles dans ces deux fractions par rapport à l'huile de départ. L'analyse stéréospécifique des triglycérides par lipolyse devrait éclairer davantage ce problème.

Enfin, ces résultats préliminaires ouvrent une voie à des recherches que nous croyons intéressantes, notamment l'étude fine du mécanisme de solidification de l'huile de la pulpe de safou, qui est un préalable à une séparation efficace des deux phases de l'huile.

## BIBLIOGRAPHIE

1. KIAKOUAMA (S.) et SILOU (Th.). 1987.  
Le safou ou atanga, fruit à vocation régionale dans le golfe de Guinée.  
*Muntu, Revue du CICIBA*, 6, 137-151.
2. DIRECTION GENERALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, REPUBLIQUE POPULAIRE DU CONGO, 1990.  
Programme national safou.  
*Document interne*.
3. KIAKOUAMA (S.) et SILOU (Th.). 1990.  
Evolution des lipides de la pulpe de safou (*Dacryodes edulis*) en fonction de l'état de maturité du fruit.  
*Fruits*, 45 (5), 403-408.
4. BEZARD (J.), SEMPORE (G.), SILOU (Th.) et KIAKOUAMA (S.) 1991.  
Variation de la composition de la fraction glycéridique de l'huile de la pulpe de safou en fonction de l'état de maturité du fruit.  
*Rev. fr. Corps gras*, 1991, sous presse.
5. SILOU (Th.). 1991.  
Détermination de la teneur en huile de la pulpe de safou (*Dacryodes edulis*) par réfractométrie.  
*Fruits*, 46 (1), 93-100.
6. SILOU (Th.), GOMA MANIONGUI (J.), BOUNGOU (P.) et OUAMBA (J.M.). 1990.  
Séchage solaire de la pulpe de safou.  
*soumis à Tropicultura*.
7. SAMBUC (E.) et NAUDET (M.). 1980.  
Comportement de l'huile de palme à la solidification.  
*Oléagineux*, 35 (12), 559-563.
8. AGBO NZI (G.), KOUAME (C.O.) et SIMARD (R.E.). 1990.  
*Canarium schweinfurthii*, physico-chemical properties of the fruit pulp.  
*Colloque scientifique PRELUDE 21 - 22/11/1990 Namur, Belgique*.
9. UIPAC. Division de Chimie appliquée.  
Méthodes d'analyse des matières grasses et dérivés.  
6e Edition, 1978, Paris.
10. BEZARD (J.), OUEDRAOGO (M.A.) et SEMPORE (G.). 1990.  
Analyse stéréospécifique de la palmito-oléo-linoléine de l'huile de coton.  
*Rev. fr. Corps gras*, 37 (5/6), 171-175.

**NOTA SOBRE LA COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS Y EN TRIGLICERIDOS DEL ACEITE DE SAFOU EN RELACION CON LA SOLIDIFICACION PARCIAL DE ESTE ACEITE.**

**Th. SILOU, S. KIAKOUAMA, J. BEZARD y G. SEMPORE.**

*Fruits*, May-Jun. 1991, vol. 46, nº 3, p. 271-276.

RESUMEN - A la temperatura ordinaria (alrededor de 25°C) el aceite extraído de la pulpa de safou, por presión, presenta generalmente, dos fases : una que es sólida, y otra que es líquida.

Al igual que el aceite de palma, este aceite es de solidificación lenta. La prueba de separación, por decantación, conduce a dos fracciones que en sus composiciones de ácidos grasos y de triglicéridos son muy parecidas la una de la otra, por una parte, y semejantes a la del aceite total, por otra parte.

Tal observación hace resurgir el problema de la correlación entre la composición de un aceite (ácidos grasos y triglicéridos particularmente) y su estado físico (sólido, semi-sólido, líquido).

