

Relations de dépendance entre la composition acide et triglycéridique des huiles extraites de 21 cultivars d'olivier

H. Fourati ^a, M. Ayadi ^b, B. Karray ^b, M. Khlif ^b, M. Cossentini ^{a*}

^a Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieurs de Sfax, BP. 805, 3000 Sfax, Tunisie

^b Institut de l'Olivier de Sfax, 3000 Sfax, Tunisie

(Reçu le 20 Août 2001, accepté le 16 Décembre 2002)

RESUME : Les études relatives à la variation de la nature et des teneurs en acide gras et en triacylglycérols de l'huile d'olive ont fait l'objet d'une série de travaux de recherche ayant montré l'influence de la variété sur les teneurs de ces composés et non pas sur leur nature. Par contre, celle portant sur la détermination des liens de dépendance qui pourraient exister entre les acides gras et les triacylglycérols restent encore limitées. Le présent travail se propose d'apporter des éléments de réponse à cette préoccupation et ce à travers l'estimation des corrélations entre la composition acide et la composition triglycéridique de 21 cultivars d'olivier différents installés sur une parcelle à l'Institut de l'Olivier à Sfax. Les résultats de l'analyse des acides gras par CPG et des triacylglycérols par HPLC ont confirmé l'influence de la variété sur les teneurs en ces composés. Le calcul des corrélations multiples et la détermination des équations de régressions multiples ont montré que les teneurs en acide oléique et linoléique dépendent effectivement de celles des triacylglycérols produits d'estérification de ces acides gras respectivement. Par contre, la teneur en acide palmitique semble être déterminée à la fois par les triacylglycérols produits d'estérification de cet acide et les triacylglycérols produits d'estérification des autres acides.

Mots clés : huile d'olive, variété, composition acide, composition triglycéridique, corrélations.

ABSTRACT: The relative study to the variation of the nature, the content in fatty acid composition and content in triacylglycerol composition of olive oil has made the object of a series of works having shown the influence of the variety on contents of these composed and not on their nature. On the other hand, that on the determination of the bonds of dependence that could have exist between fatty acids and the triacylglycerol one rest again not processed clearly. The present work aims to bring elements of reply to this preoccupation and this through the estimation of the relation-ship between the fatty acid composition and the triacylglycerol composition of 21 different olive cultivars installed in an experimental field at the Olive Tree Institute in Sfax. Obtained results by GC and HPLC have confirmed the influence of the variety on the contents of these composed. The multiple correlation calculation and the determination of the multiple regression equations have shown that contents in oleic and linoleic acid depend effectively on those of the triacylglycerol products of the esterification of these acids respectively. On the other hand, the content in the palmitic acid seems to be determined both by the triacylglycerol products of esterification of this acid and the triacylglycerol products of esterification of the other acids.

Key words: olive oil, variety, fatty acid composition, triacylglycerol composition, correlations

INTRODUCTION

L'huile d'olive est constituée principalement de triacylglycérols (esters de glycérol et d'acides gras) et de très faibles quantités d'acides gras libres, de phospholipides, de glucolipides, de pigments, d'hydrocarbures, de protéines, de composés aromatiques, de stérols et de substances résineuses non identifiées [1-3]. Ces constituants sont classés en une partie insaponifiable non glycéridique ou "constituants mineurs" (1-1.5 %), qui revêt une importance fondamentale du point de vue valeur biologique et une partie saponifiable ou fraction glycéridique, qui représente la plus grande part du poids total (98.5-99 %) et comprend notamment les triacylglycérols et les acides gras libres. Ces composés sont souvent utilisés comme indices pour apprécier l'authenticité de l'huile et détecter

* correspondant, fax : 74 246347



toute adultération qui pourrait affecter la qualité exigée par la norme internationale de commercialisation de l'huile d'olive (COI) [4].

Certains auteurs ont montré que la composition en acides gras de l'huile d'olive dépend de plusieurs facteurs dont principalement le stade de maturité des olives, les conditions pédo-climatiques et la variété [1, 5-7].

D'autres auteurs intéressés plutôt par les huiles de melon, de courge et de citrouille ont constaté une corrélation forte entre les teneurs en acides gras et les triacylglycérols produits de leur estérification [8].

Pour l'huile d'olive, l'estimation de cette corrélation n'a pas fait l'objet d'études développées. Ces études se sont contentées de la détermination de la nature et des taux des acides gras et des triacylglycérols sans toutefois s'interroger sur les liens de dépendance qui pourraient exister entre ces deux paramètres.

Le présent travail s'insère dans la suite logique de ces études et se propose d'apporter des éléments de réponse à cette préoccupation et ce à travers l'estimation des corrélations entre la composition acídique et la composition triglycéridique de 21 cultivars d'oliviers différents installés sur une parcelle à l'Institut de l'Olivier à Sfax.

MATERIELS ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Le matériel biologique est constitué d'huile de 21 cultivars différents installés sur une parcelle expérimentale à l'Institut de l'Olivier à Sfax depuis 1992. La récolte des arbres a été effectuée au stade mi-véraison.

L'extraction de l'huile à partir des olives fraîches (2.5 Kg environ pour chaque échantillon) a été réalisée à l'aide d'un oléodoseur.

Les esters méthyliques des acides gras des différents échantillons d'huile étudiés ont été préparés avec de la potasse méthanolique [9]. Le dosage a été ensuite effectué par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil du type ATI UNICAM 610 sur colonne capillaire : 50 % cyanopropylméthyl-50 % phényl-méthyl polysiloxane. La température a été fixée à 220°C pour l'injecteur, à 180°C pour la colonne et à 250°C pour le détecteur (FID). La pression de l'air est de 1.5 bar, celle de l'hydrogène est de 0.8 bar. Le gaz vecteur est l'azote à la pression de 0.6 bar. L'identification des pics a été réalisée par comparaison avec des chromatogrammes de références.

Les triacylglycérols ont été analysés par HPLC selon la méthode préconisée par l'U.I.C.P.A. [9]. Elle consiste à dissoudre 0.5g d'huile dans 2 ml d'acétone ; après agitation, 20 µl de cette solution ont été analysés à l'aide d'un appareil du type JASCO, muni d'un détecteur UV à la longueur d'onde 210 nm. La colonne est en silice C18 de longueur 250 mm et de 4.6 mm de diamètre; les particules ont un diamètre de 5µm. L'éluant utilisé est l'acétone/acétonitrile (50-50, v/v) à un débit de 0.5 ml/mn. L'identification des pics a été réalisée par comparaison avec des chromatogrammes de références.

Les valeurs observées de la teneur en acides gras et en triacylglycérols ont permis de calculer les coefficients de corrélations multiples et de déterminer les équations de régression entre ces deux paramètres. Ce travail a été assuré moyennant le logiciel Stat-lav

RESULTATS ET DISCUSSION

Composition acídique des huiles

Les résultats de l'analyse qualitative de la composition acídique des huiles extraites des olives des différents cultivars étudiés a révélé la présence de 7 acides gras identifiés comme étant les acides palmitique C16:0, palmitoléique C16:1, stéarique C18:0, oléique C18:1, linoléique C18:2, linoléénique C18:3 et gadoléique C20:0 (Figure 1).

L'analyse des huiles extraites des cultivars étudiés a montré une grande variabilité dans leur composition acídique (Tableau I). Cette variabilité dans la composition acídique confirme la grande

hétérogénéité de ces cultivars observée lors de leur étude pomologique [10, 11]. Ce résultat est en accord avec ceux observés par d'autres auteurs qui ont noté une influence variétale sur le taux des acides gras [12, 13].

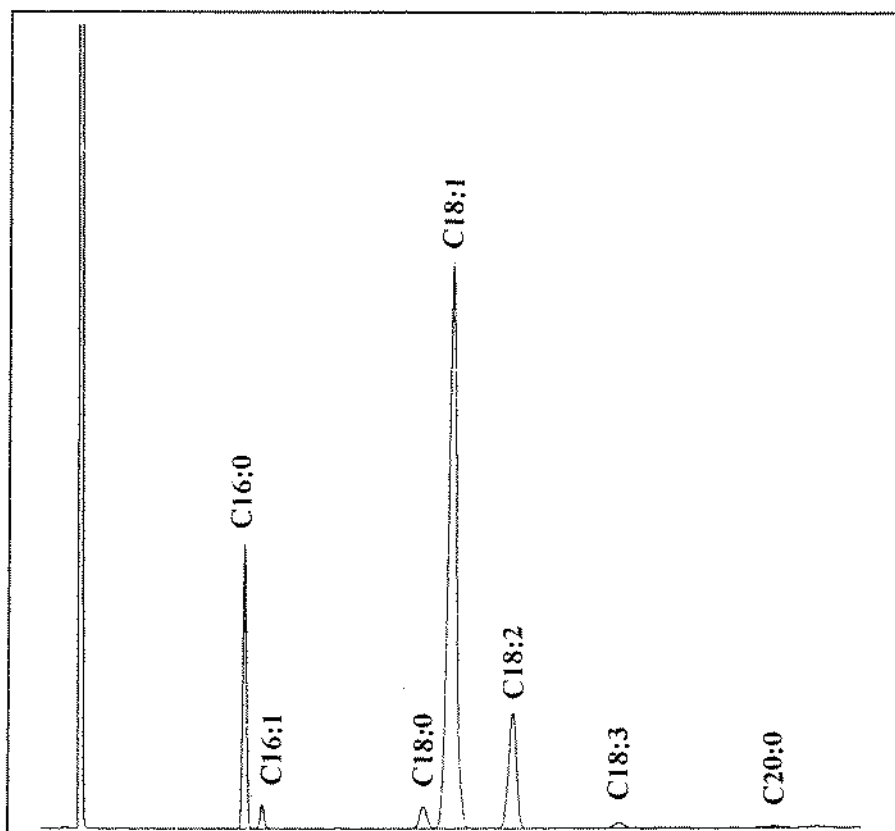


Figure 1: Exemple de chromatogramme CPG des acides gras de l'huile du cultivar A7

Tableau I : Composition acide (%) des huiles étudiées *

Cultivar	C16 : 0	C16 : 1	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3	C20 : 0
Norme COI	7.5-21	0.3-3.5	0.5-5	55-83	3.5-21	<1	0.2
A ₁	13.236	0.993	2.350	67.868	14.034	1.216	0.303
A ₂	15.577	2.541	1.418	67.123	11.797	1.050	0.241
A ₃	19.839	3.148	1.272	51.054	23.688	0.798	0.201
A ₄	23.364	4.404	2.297	53.054	15.645	0.918	0.318
A ₅	23.712	6.557	0.910	40.897	26.988	1.007	0.935
A ₆	13.321	1.061	2.372	64.543	17.342	0.659	0.702
A ₇	16.996	1.603	1.909	67.676	10.226	1.112	0.247
A ₈	11.617	0.420	0.340	68.868	17.132	0.984	0.359
A ₉	14.805	1.790	2.769	51.717	27.093	1.413	0.413
A ₁₀	24.021	6.050	1.249	43.938	23.785	0.775	0.182
A ₁₁	20.267	3.058	1.309	56.367	17.440	1.309	0.250
A ₁₂	20.411	3.390	1.396	45.195	28.218	0.725	0.302
A ₁₃	26.388	5.033	1.983	43.258	21.889	1.097	0.352
A ₁₄	19.785	3.678	1.560	42.056	31.856	0.798	0.418
A ₁₅	12.861	1.200	1.722	75.028	8.292	0.579	0.318
A ₁₆	16.824	2.652	1.862	56.761	20.659	0.732	0.327
A ₁₇	20.477	2.9550	2.105	49.253	23.481	1.540	0.402
A ₁₈	13.181	1.033	3.184	70.948	10.174	0.998	0.285
A ₁₉	17.218	1.883	1.930	63.830	14.064	0.617	0.293
A ₂₀	14.882	1.667	2.191	60.486	18.901	1.760	0.458
A ₂₁	19.340	1.850	1.913	63.928	11.860	0.693	0.263

(*) : Le pourcentage est donné en surface relative des pics



Par ailleurs la comparaison des taux en acides gras, essentiellement, C16:0, C18:1 et C18:2 pour les 21 cultivars, avec les taux respectifs de la norme fixée par le COI [4], révèle la non conformité de la composition acide des huiles de 9 cultivars (tableau I).

Composition triglycéridique des huiles

L'analyse qualitative de la structure triglycéridique des différents échantillons d'huile étudiés par HPLC a révélé l'existence de douze types de triacylglycérols à savoir : LLL, OLLn, OLL, OOLn, PLL, OOL, POL, PPL, OOO, POO, PPO, SOO. Chaque triacylglycérol est, ainsi, désigné par trois lettres correspondant aux initiales des trois acides gras estérifiant les trois positions du glycérol (OOO: trioléine, OLL : oléo-dilinoléine, POL: palmito-oléo-linoléine et LLL: trilinoléine) (Figure 2).

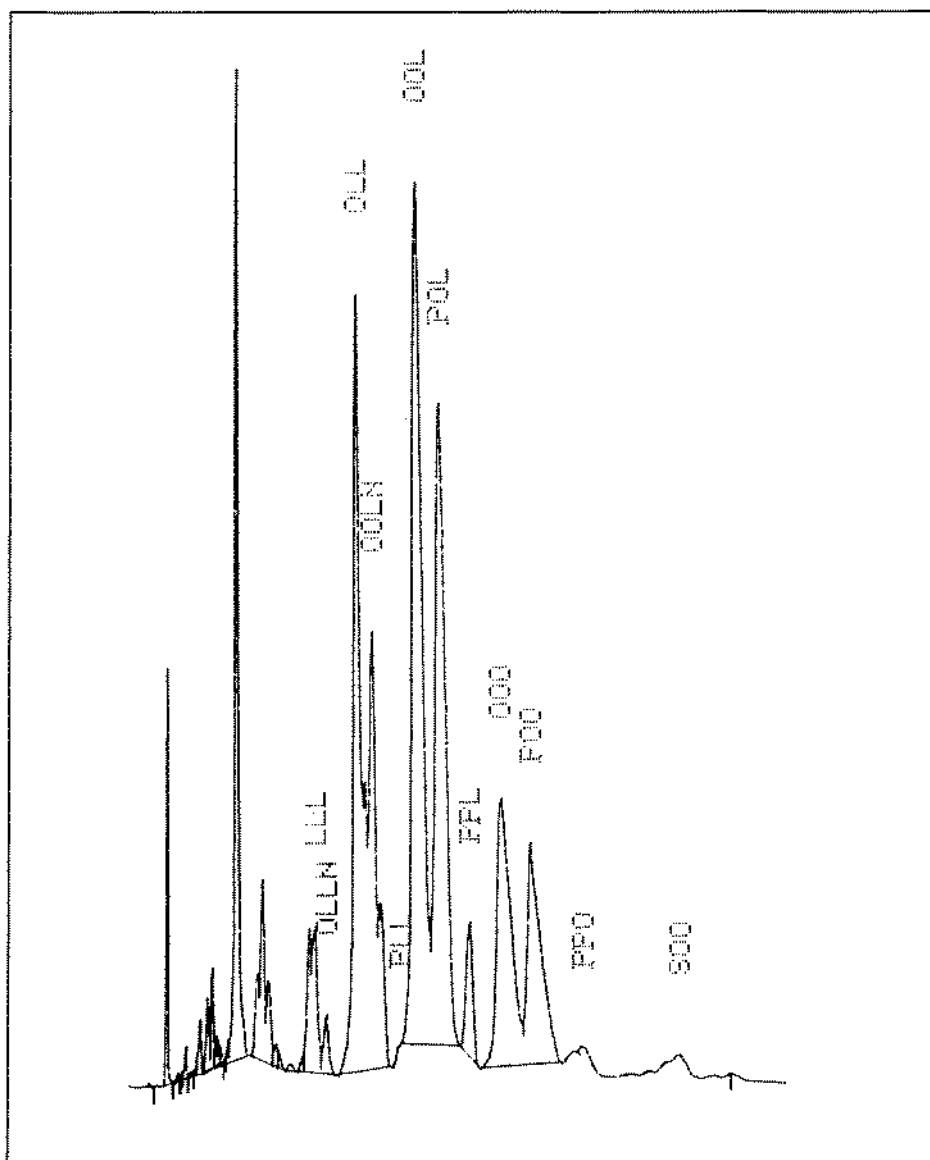


Figure 2: Exemple de chromatogramme HPLC des triacylglycérols de l'huile du cultivar A6

Comme la composition acide, les taux des différentes espèces triglycéridiques varient d'un cultivar à l'autre (tableau II). Il est à remarquer que les triacylglycérols provenant exclusivement d'acides gras saturés ou triinsaturés tels que le SSS, le PPP et le LnLnLn sont totalement absents dans tous les échantillons étudiés. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Tiscornia [14] et Sacchi [15].

Tableau II : Composition en triacylglycérols (%) des huiles d'olive étudiées*

Cultivar	LLL	OLLn	OLL	OOLn	PLL	OOL	POL	PPL	OOO	POO	PPO	SOO
A ₁	3.87	1.02	13.09	10.84	0.05	28.30	15.38	1.56	15.01	-	9.10	1.78
A ₂	3.59	0.97	11.71	11.33	0.38	25.91	17.40	1.93	15.46	10.04	-	1.29
A ₃	9.1	1.32	17.41	15.60	0.38	17.30	19.62	4.38	4.93	7.20	1.58	0.46
A ₄	3.20	1.81	15.01	11.35	0.95	21.50	25.32	5.90	6.66	8.00	0.01	0.27
A ₅	10.01	2.56	18.77	23.46	0.58	12.19	20.23	8.32	1.47	2.40	-	-
A ₆	3.92	0.62	17.98	7.55	0.02	27.87	16.82	1.55	12.29	9.31	0.43	1.66
A ₇	3.57	1.27	8.72	10.55	0.54	25.39	17.08	1.98	17.33	11.33	-	1.99
A ₈	5.36	0.86	19.00	9.03	0.22	27.02	15.36	1.74	12.03	7.82	-	1.56
A ₉	8.07	1.48	21.55	12.82	1.98	21.57	18.76	2.83	4.53	5.57	-	0.85
A ₁₀	9.13	1.72	15.21	20.67	0.46	14.39	23.15	6.54	3.31	5.39	-	0.03
A ₁₁	6.63	2.09	14.29	11.39	0.69	21.44	21.81	4.83	7.22	7.79	0.81	1.02
A ₁₂	9.54	1.42	19.11	19.70	0.36	15.97	20.24	6.36	3.93	3.58	-	-
A ₁₃	6.66	2.28	13.24	19.45	1.01	14.23	21.82	9.08	3.07	6.06	2.80	0.30
A ₁₄	11.3	1.47	21.24	21.61	0.40	15.94	18.23	5.45	2.19	2.17	-	-
A ₁₅	3.06	0.72	14.91	15.01	0.36	13.67	4.97	0.59	29.00	12.60	0.46	3.65
A ₁₆	8.18	1.75	26.47	20.25	0.15	3.91	15.50	0.68	11.23	10.16	0.66	1.06
A ₁₇	3.80	2.39	16.15	19.44	0.72	17.74	22.97	6.12	4.34	5.83	0.49	-
A ₁₈	1.75	0.46	9.50	7.65	0.02	29.57	15.73	1.54	20.62	10.84	-	2.31
A ₁₉	1.40	0.08	13.72	8.46	0.06	31.48	20.03	2.49	14.26	8.09	-	-
A ₂₀	6.62	1.33	17.46	10.10	0.54	27.25	18.40	2.26	9.05	5.95	0.12	0.91
A ₂₁	2.86	0.73	9.94	7.88	3.65	25.06	20.12	0.60	14.73	13.12	1.29	-

(*) : Le pourcentage est donné en surface relative des pics

Relation de dépendance entre les acides gras et les triacylglycérols

Le calcul des corrélations multiples et la détermination des équations de régressions multiples pour les acides C16:0, C18:1 et C18:2 (acides gras les plus abondants et qui sont déterminants de la qualité de l'huile d'olive), considérées comme variables dépendantes, et les triacylglycérols respectifs, formant les variables explicatives, a révélé une nette relation de dépendance. En effet, pour l'acide palmitique et les triacylglycérols produits d'estérification de cet acide gras, le coefficient de corrélation est de 0.89. La régression est exprimée par l'équation suivante :

$$C16:0 = 4.525 + 1.500 PPL + 0.320 PPO + 0.430 POO + 0.220 POL + 0.660 PLL.$$

Si par ailleurs, on insère d'autres variables explicatives relatives aux autres triacylglycérols produits d'estérification des autres acides gras, le coefficient de corrélation atteint 0.98. La régression est exprimée par l'équation suivante :

$$C16:0 = 78.551 - 0.297 LLL - 0.450 OLLn - 0.817 OLL - 0.879 OOLn - 0.606 PLL - 0.958 OOL - 0.253 POL + 0.477 PPL - 0.298 OOO - 526 POO - 0.487 PPO.$$

Pour l'acide oléique et les triacylglycérols, produits de son estérification, le coefficient de corrélation est de 0.99. La régression est exprimée par l'équation suivante :

$$C18:1 = - 1.800 + 1.151 OOO + 0.177 OOLn + 0.918 OOL + 0.788 SOO + 0.789 OLL + 2.959 OLLn + 0.051 POL + 0.938 POO + 0.938 PPO.$$

Si on insère les triacylglycérols produits d'estérification des autres acides gras, le coefficient de corrélation ne changera pratiquement pas. La régression est exprimée par l'équation suivante :

$$C18:1 = 16.933 + 0.325 LLL + 4.549 OLLn + 0.450 OLL - 0.136 OOLn - 1.295 PLL + 0.759 OOL - 0.176 POL - 0.558 PPL + 1.128 OOO + 0.845 POO + 0.795 PPO - 0.902 SOO.$$

Pour l'acide linoléique et les triacylglycérols produits de son estérification, le coefficient de corrélation est de 0.93. La régression est exprimée par l'équation suivante :

$$C18:2 = - 8.885 + 1.068 LLL + 0.762 OLL - 1.205 OLLn + 0.971 PLL + 0.192 OOL + 0.094 POL + 1.259 PPL.$$

Si on insère les triacylglycérols produits d'estérification des autres acides gras, le coefficient de corrélation augmente légèrement et il sera 0.98. La régression est exprimée par l'équation suivante :



$C18:2 = 53.367 - 0.461 LLL - 3.985 OLLn - 0.084 OLL + 0.431 OOLn + 0.980 PLL - 0.174 OOL - 0.480 POL - 0.559 PPL - 1.380 OOO - 0.605 POO - 0.694 PPO + 1.845 SOO.$

CONCLUSION

Ce travail a montré la grande variabilité entre les 21 cultivars étudiés, au niveau des teneurs en acides gras et en triacylglycérols confirmant, ainsi, la grande hétérogénéité observée lors de leur étude pomologique.

Il a par ailleurs, révélé l'existence d'une relation de dépendance entre les acides gras et les triacylglycérols. Le coefficient de corrélation entre l'acide palmitique C16 :0 et les 5 triacylglycérols produits de son estérification à savoir PPL, PPO, POO, POL et PLL est de 0.89. L'insertion de nouvelles variables explicatives représentant les triacylglycérols produits d'estérification des acides stéarique, oléique, linoléique et linoléique engendre un net accroissement de ce coefficient qui atteint 0.98.

Pour l'acide oléique C18 :1 et les triglycérides produits de son estérification à savoir OOO, OOLn, OOL, POL, POO, PPO et SOO, la corrélation est de l'ordre de 0.99. L'insertion de nouvelles variables explicatives représentant les triacylglycérols produits d'estérification des acides palmitique et linoléique n'a aucun effet sur la corrélation.

Pour l'acide linoléique C18 :2 et les triacylglycérols produits de son estérification à savoir LLL, OLL, OLLn, PLL, OOL, POL et PPL, la corrélation est de 0.93. L'insertion de nouvelles variables explicatives représentant les triacylglycérols produits d'estérification des acides palmitique, stéarique, oléique et linoléique induit, une légère augmentation du coefficient de corrélation qui atteint 0.98.

De ce qui précède, il ressort que les teneurs en acide oléique et linoléique dépendent effectivement des triacylglycérols produits d'estérification de ces acides gras respectivement. Par contre, la teneur en acide palmitique semble être déterminée à la fois par les triacylglycérols produits de son estérification de cet acide et ceux produits d'estérification des autres acides gras.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. K. Kiritsakis, *Olivae*, 1990, 72, 28.
- [2] G. Bianchi, G. Vlahov, *Fett Wissenschaft Technologie-Fat Science Technology*, 1994, 96, 75.
- [3] G. Montedoro, *Olivae*, 1989, 29, 28.
- [4] Conseil Oleicole International, *Normes Internationales de commercialisation de l'huile d'olive et de l'huile de grignons d'olive*, 1998, C.O.I. / T.15 / NC n° 2 / Rév. 8.
- [5] M. S. Rana, A. A. Ahmed, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1981, 58, 630.
- [6] D. Boskou, *Olivae*, 1996, 72, 25.
- [7] N. Kammoun, M. Ayadi, M. Khelif et M. T. Hamdi. *Acte des 4^e Journées Nationales sur les Acquis Récents de la Recherche Agronomique et Vétérinaire. Hammamet (Tunisie)*, 1997, 69-73.
- [8] M. L. Ghaleb, M. Farines, J. Soulier, *Rev. Fr. corps gras*, 1991, 38, 20-25.
- [9] U. I. C. P. A., *Méthodes d'analyse des matières grasses et dérivés*. Edit : ITERG. 1979, 280-283.
- [10] H. Fourati, M. Khelif, M. Cossentini, *Acte des Sixièmes Journées Nationale sur les Résultats de la Recherche Agronomique*. 1999, 239-244.
- [11] H. Fourati, B. Karray, M. Khelif, M. Cossentini, *Acta Horticulturae*, 2002, 586, 141-145.
- [12] M. Talantikite, H. Ait Amar, *Olivae*, 1988, 23, 30.
- [13] P. Fiorino, F. Nizzi Griffi, *Olivae*, 1991, 35, 32.
- [14] E. Triscornia, N. Fiorina, F. Evangelisti, *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 1982, 59, 530.
- [15] R. Sacchi, F. Addeo, I. Giudicianni, L. Paolillo, *Ital. J. Food Sci.*, 1992, 2, 120.