

# Désacidification enzymatique des huiles hyperacides

A. DUCRET, M. PINA, D. MONTET et J. GRAILLE (1)

**Résumé.** — L'étude consiste en la mise au point des conditions opératoires permettant la réestérification enzymatique des acides gras libres avec les glycérides partiels. Les paramètres retenus donnent d'excellents résultats aussi bien sur un corps gras acide reconstitué que sur des huiles de tournesol et de palme hydrolysées ; ainsi l'acidité de ces substrats est abaissée au-dessous de 5 %, seuil en-deçà duquel le raffinage ne pose en principe aucune difficulté majeure. Ces mêmes conditions ne sont pourtant pas applicables telles quelles à l'huile de son de riz dont la fraction « oryzanol » non glycéridique est soupçonnée d'être l'inhibiteur principal du catalyseur enzymatique.

## INTRODUCTION

L'utilisation d'enzymes en biotechnologie est devenue aujourd'hui un champ pluridisciplinaire très vaste qui suscite un intérêt grandissant au fil des années dans le monde industriel. Les potentialités de la Biotechnologie pourraient notamment trouver quelques applications dans le domaine du raffinage des Corps Gras et plus particulièrement au niveau de la phase de neutralisation.

La neutralisation permet l'élimination des acides gras libres (AGL) sous forme de savons de sodium. La technique devient problématique pour les huiles hyperacides comme le sont un certain nombre d'huiles tropicales (huile de son de riz, huile de palme, ...): ces huiles brutes sont, en effet, difficilement raffinables pour deux raisons essentielles :

— l'une technologique : la forte teneur en savons après neutralisation provoque la formation d'émulsions irréductibles ;

— l'autre économique : la perte importante au raffinage.

Une solution même partielle à ce problème serait susceptible d'intéresser les raffineurs. Le raffinage par miscella est une solution honorable pratiquée couramment au Japon ; cependant, cette technique est difficilement applicable dans les pays en développement.

Le problème avait déjà été abordé par voie chimique. Bhattacharyya *et al.* ont ainsi associé à la neutralisation alcaline l'extraction des AGL par l'isopropanol azéotropique. Certains auteurs ont pensé laisser les AGL dans le milieu en les réestérifiant avec du glycérol ; c'est ainsi que R.H. Millwala et A.D. Shitole utilisent le zinc comme catalyseur alors que A.C. Bhattacharyya et D.K. Bhattacharyya utilisent l'acide paratoluène sulfonique et le chlorure d'étain. Mais, ces réactions effectuées à une température élevée (de l'ordre de 200 °C) pendant plusieurs heures s'accompagnent de modifications de la matière grasse se traduisant en particulier par une couleur brune intense et générant des espèces chimiques toxiques inhérentes et inévitables dont la formation est liée aux catalyseurs mis en œuvre.

Une approche enzymatique pour résoudre ce problème pourrait revêtir un certain intérêt

En effet, la température optimale d'action de la plupart des enzymes est inférieure à 60 °C ; ces enzymes permettent donc l'utilisation de substrats fragiles et leur spécificité d'action limite les réactions parasites. De plus, les réactions enzymatiques pourraient être moins polluantes. La mise en

œuvre d'enzymes pour le traitement de ce problème semble donc être une approche tout à fait originale et adaptée au statut alimentaire des substrats concernés.

Dans la plupart des réactions décrites dans la littérature, les enzymes sont mises en œuvre pour des réactions très voisines de celles pour lesquelles la nature les a destinées *in vivo*. Depuis quelques années, l'utilisation de ces enzymes dans des conditions radicalement différentes permet la catalyse de réactions *in vitro* qui n'ont plus rien à voir avec les réactions pour lesquelles elles étaient programmées *in vivo*. En particulier, les lipases normalement prévues pour réaliser la réaction d'hydrolyse peuvent catalyser la réaction inverse lorsqu'elles sont utilisées dans des conditions bien précises (phase aqueuse limitée). De nombreux travaux traitent des propriétés des lipases en synthèse organique ; citons ceux de S. Okumura *et al.* relatifs à l'étude d'enzymes d'origine microbienne. Développant cette idée, M. Pina et J. Graille sont parvenus à synthétiser des glycérides partiels définis à partir de glycérol et d'AGL. Les synthèses sont réalisées en milieu solvant (hexane ou chloroforme) par la Lipase de *Rhizopus arrhizus*. Des résultats similaires sont obtenus avec les lipases extraites d'*Aspergillus niger* et de *Rhizopus nodosus*. G. Lazar *et al.* ont fait le point des connaissances sur les synthèses d'esters gras avec les alcools, les sucres, le glycérol et ses dérivés ainsi qu'avec des alcools comprenant des atomes de soufre ou d'azote dans leur molécule.

En appliquant l'aptitude qu'ont les lipases à pouvoir fonctionner en synthétases, il était donc logique de penser pouvoir réestérifier les AGL des huiles hyperacides avec les fonctions alcools libres du glycérol.

Y. Kosugi *et al.*, en ajoutant du glycérol à de l'huile de son de riz très acide (35 % d'acidité) en présence de différentes lipases, font chuter la teneur en AGL de 35 à 10 % environ. En contrepartie, on observe une augmentation massive des monoglycérides (MG). Mais on peut être plus exigeant et concevoir que le traitement d'une huile acide par une lipase permettrait de réestérifier les AGL non plus avec du glycérol rajouté mais avec les glycérides partiels endogènes du milieu. En reconstituant de cette manière des triglycérides (TG), on pourrait abaisser considérablement l'acidité des huiles hyperacides jusqu'à un niveau suffisamment bas, compatible avec le raffinage industriel. Une acidité comprise entre 2 et 5 % serait tout à fait acceptable comparée aux 15 à 30 % à l'origine.

Toutefois, si la synthèse d'esters gras par voie enzymatique a été déjà beaucoup étudiée comme nous l'avons vu précédemment, son application à la réduction de l'acidité native des huiles hyperacides est très limitée. A ce jour, on connaît seulement les très récents travaux de J. Kurashige

(1) Division Chimie des Corps Gras, CIRAD-IRHO, BP 5035, 34032 Montpellier cedex, France.

sur la conversion des DG en TG de l'oléine de palme avec la Lipase de *Pseudomonas fluorescens* et ceux de Bhattacharyya *et al.* sur la désacidification enzymatique des huiles végétales avec la lipase de *Mucor miehei*.

Dans le présent travail, nous nous sommes attachés dans un premier temps à mettre au point des conditions opératoires de réestérification des acides gras libres avec les fonctions hydroxyles libres des glycérides partiels d'un corps gras acide reconstitué, puis, dans un deuxième temps, nous les avons testés sur différentes huiles acides : huile de tournesol hydrolysée au laboratoire, huiles de palme et de son de riz naturellement acides.

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

### Substrats utilisés

- Un corps gras acide est reconstitué en mélangeant de la monooléine et de l'acide oléique du commerce ; sa composition glycéridique s'établit comme suit : TG = 8,5 %, DG = 25,9 %, MG = 20,9 %, AGL = 44,7 % ;
- l'huile de tournesol vierge commerciale est hydrolysée au laboratoire selon un protocole qui sera détaillé plus loin ;
- les huiles de palme brutes ont été fournies par la station de La Mé en Côte d'Ivoire ;
- les huiles de son de riz proviennent d'une part de la société japonaise Nisho Iwai et d'une huilerie thaïlandaise par l'intermédiaire du délégué CIRAD à Bangkok.

### Biocatalyseur

Tous les essais de désacidification ont été effectués avec la lipase de *Mucor miehei* fixée sur une résine macroporeuse échangeuse d'anions, commercialisée par Novo Industri (Lipozyme<sup>TM</sup>).

### Préparation des huiles acides

Afin d'éviter une extraction fastidieuse des produits de l'hydrolyse quand celle-ci est réalisée dans des milieux émulsionnés classiques, l'hydrolyse de la matière grasse a été, dans un premier temps, réalisée directement avec du Lipozyme dans du trichlorotrifluoroéthane saturé en eau. La lipase est ajoutée à raison de 10 % (p/p) par rapport au substrat mis en solution homogène dans le solvant à raison de 250 g/l. La réaction est conduite dans un erlenmeyer bouché hermétiquement à 37 °C sous agitation magnétique. Quand le taux d'hydrolyse souhaité est atteint, l'enzyme est éliminée par filtration sur coton, puis le filtrat est séché sur sulfate de sodium ; le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite à 40 °C.

Pour des raisons qui seront développées dans la discussion, cette hydrolyse a été mise en œuvre par la suite en ajoutant au milieu réactionnel 10 % (p/p) d'eau distillée par rapport au corps gras. En fin de réaction, l'enzyme est alors éliminée par filtration sur büchner et l'eau par entraînement azéotropique avec du benzène.

### Techniques analytiques

- Le dosage de l'acidité des huiles est effectué selon la norme IUPAC ;
- la teneur en eau des huiles est déterminée par la méthode de Karl Fischer à l'aide d'un titrimètre automatique à lecture directe Baird et Tatlock type AF3. Le dosage

est effectué sur 1 ml d'huile diluée à 40 % dans du chloroforme dont la teneur en eau est exactement connue ;

- quantification par chromatographie sur couche mince.

L'analyse des produits de la réaction est effectuée par chromatographie sur couche mince selon le protocole suivant : Les échantillons sont dilués dans l'hexane et les quantités déposées sont telles que l'on obtienne entre 4 et 12 µg de chaque catégorie lipidique, ce qui permet d'être dans la zone de linéarité de réponse.

Les dépôts sont effectués à l'aide d'un déposeur automatique (Linomat III de Camag) sur des plaques (Merck), recouvertes d'un gel de silice 60G de 0,25 mm d'épaisseur et préalablement lavées à l'éther diéthylique.

La migration s'effectue dans un mélange hexane/éther éthylique/acide acétique (70/30/1, V/V/V). Les plaques sont séchées, révélées à 180 °C pendant 5 minutes après pulvérisation d'un mélange en parties égales d'acétate de cuivre saturé dans l'eau et d'acide orthophosphorique à 80 %.

La quantification est effectuée à l'aide d'un photodensitométrètre (Camag TLC Scanner I), couplé à un intégrateur Merck (Hitachi) D2000.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'acidité des huiles hyperacides provient des traitements subis en amont par les graines et les pulpes au cours desquels les TG sont partiellement hydrolysés par les lipases cellulaires. En particulier, l'huile de son de riz est rapidement détériorée dans le son par une enzyme lipolytique activée après l'opération de polissage. Toutefois, le problème n'a pas été abordé directement sur ces huiles hyperacides mais sur un corps gras acide artificiellement reconstitué, puis sur des huiles expérimentalement hydrolysées de manière à avoir des substrats de départ avec une acidité beaucoup plus importante que les huiles hyperacides proprement dites, afin de faciliter la mise en œuvre et tester l'efficacité du procédé proposé.

### Mise en œuvre des conditions opératoires sur un corps gras reconstitué

Le but étant de réaliser une réaction de réestérification des AGL avec les glycérides partiels, les conditions opératoires ont été choisies de telle sorte qu'elles soient proches de celles utilisées par J. Muderhwa *et al.* pour le biofaçonnement des huiles végétales par interestérification régiosélective 1-3. Il faut notamment tenir compte de la teneur et de l'activité de l'eau du milieu réactionnel ; en effet, la réaction doit être effectuée en présence d'une phase aqueuse limitée afin de favoriser la réaction dans le sens de la synthèse.

Nous avons retenu ainsi un rapport enzyme/substrat de 4 % en poids avec une teneur en eau de 0,4 %, l'eau étant apportée exclusivement par le biocatalyseur dont l'eau de constitution représente 10 % de son poids. Dans ces conditions, l'activité de l'eau  $a_w$  est de alors de 0,43 et favorise la réaction de synthèse par rapport à l'hydrolyse.

Pratiquement, le milieu réactionnel comprend : 4 g de corps gras mélangés à 160 mg de Lipozyme.

Deux séries de réactions sont effectuées à 60 °C en milieu fondu (sans solvant) sous agitation rotative dans un ballon fixé sur un évaporateur rotatif réglé à 100 tr/min, l'une sous pression atmosphérique, l'autre sous 100 mm Hg.

Des prélèvements successifs permettent de suivre par CCM quantitative l'évolution de la réaction en fonction du temps, de 0 à 72 heures.

Les résultats consignés dans le tableau I montrent que, sous pression atmosphérique, la désacidification est correcte dans les premières heures (diminution de l'acidité libre de 45 % à 34 % en 6 heures) ; mais, très rapidement, cette diminution se stabilise et en fin de réaction, on remarque que l'acidité augmente dans le milieu réactionnel. Ce phénomène pouvait être prévisible dans la mesure où l'eau engendrée par la réestérification ne peut être éliminée. Elle s'accumule donc dans le milieu jusqu'à une teneur pour laquelle les conditions de la réestérification ne sont plus respectées. Le domaine d'hydratation du milieu réactionnel qui conditionne l'activité de l'eau étant étroit et strict, c'est alors l'hydrolyse qui prend le pas sur la synthèse.

TABLEAU I. — Evolution de l'acidité (%) d'un corps gras reconstitué en fonction du temps de réaction sous différentes pressions

Pression (mm Hg)	Temps de réaction (h)					
	0	3	6	24	48	72
760	45	38	34	33	32	38
100	45	32	26	15	9	3

En revanche, dans le cas où la réaction s'effectue sous 100 mm de Hg, pression pour laquelle le point d'ébullition de l'eau n'est que de 51,6 °C, l'eau libre néoformée est éliminée en continu sans affecter l'eau d'hydratation fortement liée au biocatalyseur et libérable seulement à des pressions bien plus faibles. Dans ces conditions, rien ne s'oppose à ce que la réestérification se poursuive normalement jusqu'à son terme ; c'est ce qui est observé, l'acidité libre étant considérablement réduite au terme de la réaction. En effet, après 72 heures de réaction, l'acidité atteint 3 % seulement, ce qui est un résultat remarquable et justifie notre choix de travailler à la pression de 100 mm Hg.

### Application à des huiles hydrolysées

#### Huile de tournesol hydrolysée

Avant de tester les conditions opératoires, mises au point précédemment, directement sur une huile naturellement hyperacide, nous avons voulu vérifier l'efficacité du procédé de désacidification sur des huiles artificiellement acidifiées. Pour cela, dans un premier temps, une huile de tournesol vierge a été hydrolysée en milieu homogène afin d'obtenir une acidité libre de 40 % environ, acidité proche de celle du milieu synthétique utilisé auparavant.

Les compositions glycéridiques du mélange de départ, au bout de 24 heures avant ajout de glycérol et enfin après 72 heures de réaction sont consignées dans le tableau II.

Il faut tout d'abord constater qu'après 24 heures de réaction, l'acidité de l'huile et les TG n'ont que très peu évolué. Seuls les monoglycérides ont pratiquement disparu en étant probablement réestérifiés en diglycérides. Le fait que la très légère diminution de l'acidité (38,7 % au lieu de 40,5 % de départ) ne s'accompagne pas d'une augmentation de TG pourrait s'expliquer par le fait que l'estérification des AGL doit s'effectuer à des vitesses différentes selon la nature du glycéride partiel mis en jeu et que la réestérification d'un

TABLEAU II. — Evolution de la composition glycéridique (%) d'une huile de tournesol hydrolysée en fonction du temps de réaction

	Temps de réaction (h)		
	0	24(a)	72
TG	49,5	49,7	62,4
AG	40,5	38,7	9,5
DG	8,3	11,3	24,4
MG	1,7	0,3	3,6

(a) ajout de glycérol

AGL sur un glycéride se réalise d'autant plus rapidement que le nombre d'hydroxyles libres sur la molécule est important.

De plus, l'étude de la composition glycéridique de l'huile hydrolysée de départ met en évidence un défaut de fonctions hydroxyles par rapport au nombre de fonctions carboxyliques libres. Ce manque de fonctions hydroxyles pourrait s'expliquer par le fait qu'une hydrolyse trop poussée entraîne la formation de glycérol ; celui-ci étant hydrosoluble, il est perdu lors de la récupération de la phase grasse.

Afin de compenser l'excès de fonctions carboxyliques libres par rapport aux fonctions hydroxyles disponibles, la quantité stoechiométrique manquante d'hydroxyles a été ajoutée dans le milieu réactionnel par addition de glycérol.

Ainsi, 145 mg de glycérol ajoutés dans le milieu réactionnel après 24 heures de réaction ont permis d'améliorer très sensiblement la resynthèse en 2 jours supplémentaires de réaction. En effet, avec ces conditions réactionnelles beaucoup plus favorables, l'acidité du milieu a rapidement chuté jusqu'à 9,5 %, soit une disparition de près de 75 % de l'acidité initiale. Ce résultat est également remarquable et comparable à celui obtenu précédemment avec le corps gras acide reconstitué à partir de monoglycérides, à savoir 80 % de perte d'acidité en 2 jours. On peut donc penser que la poursuite de la réaction au-delà de 72 h permettrait d'atteindre le seuil de 5 % d'acidité souhaité pour permettre le raffinage.

De plus, il faut également noter la progression de la proportion de TG (+ 13 %) dans le milieu réactionnel, soit un gain de 26 % par rapport aux TG initiaux. Ce point est très important dans la mesure où l'objectif final n'est pas la seule diminution de l'acidité, mais surtout que celle-ci s'accompagne d'une reconstitution des triglycérides.

#### Huile de palme hydrolysée

Pour compléter l'étude, nous avons de la même façon hydrolysé jusqu'à 42,5 % d'acidité une huile de palme brute d'acidité naturelle de l'ordre de 10 %. Mais dans ce cas, cette hydrolyse s'est effectuée en milieu biphasique avec élimination de l'eau par entraînement azéotropique afin d'éviter les inconvénients précédents lors de la récupération de la phase grasse ayant provoqué la perte du glycérol.

Avec ce corps gras, la réaction de réestérification effectuée pendant 3 jours permet de faire chuter l'acidité jusqu'à 5,5 % seulement ce qui correspond à un rendement de désacidification de 87 %, rendement comparable à ceux obtenus pour les cas similaires précédents.



## Application aux huiles acides natives

### Huile de palme

Deux huiles de palme brutes d'origines différentes mais dont les acidités sont comparables, de l'ordre de 10 %, ont été traitées selon les mêmes conditions réactionnelles décrites précédemment. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III. — Acidités résiduelles (%) des huiles de palme brutes

	Temps de réaction (h)			
	0	24	48	72
H. de palme n° 1	10,6	7,9	6,8	5,1
H. de palme n° 2	10,2	7,7	6,7	5,0

Dans les deux cas, la diminution de l'acidité est identique et au bout de 3 jours, le rendement de désacidification est supérieur à 50 %, ce qui permet d'atteindre pratiquement le seul admissible de 5 % d'acidité résiduelle permettant une neutralisation normale par la soude.

Quoique moins spectaculaire que dans le cas des corps gras acidifiés par hydrolyse, et compte tenu qu'il est probablement plus facile de diminuer l'acidité dans de plus grandes proportions quand le substrat de départ présente une acidité de plus de 40 % que lorsqu'il présente une acidité de l'ordre de 10 %, ces résultats vérifient néanmoins et confirment globalement la validité de la méthode proposée.

### Huile de son de riz

L'huile de son de riz brute utilisée a une acidité de 11,3 % donc du même ordre que celle des huiles de palme précédemment traitées. La composition du mélange glycéridique initial montre que le rapport stoechiométrique entre hydroxyles disponibles et carboxyles libres est globalement assurée. La réaction s'effectue dans les mêmes conditions que précédemment et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.

Le corps gras étant brut et n'ayant subi aucune modification, sa composition glycéridique native permettait théoriquement de penser que dans ce cas l'addition de glycérol ne serait pas nécessaire. Or, après 3 jours de réaction, la composition du milieu réactionnel n'a pratiquement pas évolué, si ce n'est la probable transformation des monoglycérides en diglycérides s'accompagnant d'une diminution

TABLEAU IV. — Evolution de composition glycéridique (%) de l'huile de son de riz brute en fonction du temps de réaction

	Temps de réaction (jours)		
	0	3(a)	10
TG	72,3	72,9	73,0
AG	11,5	11,0	8,9
DG	15,2	16,1	16,5
MG	1,0	—	1,6

(a) ajout de glycérol

minime de l'acidité. Ce constat tendrait à confirmer l'hypothèse émise précédemment selon laquelle les diglycérides sont des substrats dont la réestérification est très lente dans nos conditions expérimentales.

Compte tenu du très faible rendement de désacidification en dépit de l'adéquation du rapport stoechiométrique entre hydroxyles et carboxyles du mélange glycéridique initial, nous avons procédé à l'ajout de glycérol (100 mg) après 3 jours de réaction ; cette quantité a été calculée dans ce cas de telle sorte que toute l'acidité soit susceptible d'être éliminée par le seul glycérol. Contrairement à notre attente, la réaction n'est relancée que dans des proportions limitées. En effet, après 6 jours supplémentaires de réaction, les résultats observés sont très médiocres : l'acidité est passée seulement de 11 à 8,9 %, soit une baisse globale de 19 % sans augmentation de la resynthèse triglycéridique. La très légère diminution de l'acidité s'accorde avec la faible synthèse de monoglycérides à partir de glycérol.

Il semble donc que les conditions de réestérification mises au point ne soient pas applicables telles quelles à l'huile de son de riz, contrairement aux autres huiles traitées.

Comment justifier une telle différence de comportement entre deux huiles traitées dans des conditions pratiquement identiques ? Faudrait-il chercher l'explication dans ce qui pourrait différencier effectivement ces huiles, à savoir la fraction insaponifiable caractérisant chaque huile ? Il est en effet tout à fait remarquable de constater que dans le cas de l'huile de son de riz, la partie non glycéridique est caractérisée par sa fraction « oryzanol ».

Cette fraction, constituée d'un mélange d'esters de l'acide ferrulique avec des alcools triterpéniques, pourrait expliquer le manque d'efficacité de la réestérification enzymatique des AGL avec les glycérides partiels ; l'étude de l'influence de l'insaponifiable de l'huile de son de riz sur la réaction de réestérification fera l'objet d'un prochain article.

**Remerciements.** — Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aide du Conseil Général de l'Hérault (contrat n° 88-471), au sein duquel nous tenons à remercier plus particulièrement le Professeur Y. Pietrasanta (ENSC Montpellier - France).

## BIBLIOGRAPHIE

- GRAILLE J., PINA M. et MONTET D. (1988) — *Oléagineux*, **43**, N° 4, p. 181-190.
- MISHRA A., GAPALAKRISHNA A.G. et PRABHAKAR J.V. (1988). — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, p. 1605-1609.
- BHATTACHARYYA A.C., MUJUMDAR S. et BHATTACHARYYA D.K. (1987). — *Oléagineux*, **42**, N° 11, p. 431-433.
- MILLWALLA R.H. et SHITOLE A.D. (1987). — *J. Oil Technol. Assoc. India*, **19**, p. 70-71.
- BHATTACHARYYA A.C. et BHATTACHARYYA D.K. (1987). — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, p. 128-131.
- OKUMURA S., IWAI M. et TSUJISAKA Y. (1981). — *Agric. Biol. Chem.*, **45**, p. 185-189.
- PINA M. et GRAILLE J. (1983). — *Bull. Tech. Gattefossé Rep.*, **76**, p. 34-36.
- GRAILLE J. et PINA M. (1985). — *Developments in Food Science*, **11**, p. 285-294.
- TAHOUN M.K., EL-KADY M.F. et WAHBA A.A. (1985). — *Microbios Lett.*, **28**, p. 133-139.
- TAHOUN M.K., EL-KADY M.F. et WAHBA A.A. (1986). — *Microbios*, **47**, p. 45-51.

- [11] MUTHUKUMARAN N et DHAR S C (1983) — *Leather Sci.*, **30**, p. 97-100
- [12] LAZAR G., WEISS A et SCHMID R.D. (1985) — Proc. — World Conf. Emerging Technol. Fats Oils Ind., Cannes. BALDWIN A R (Ed), *Am Oil Chem Soc.*, p. 346-354
- [13] KOSUGI Y, IGUSA H. et TOMIZUKA N (1987). — *Yukagaku. J. jap. Oil Chem. Soc.*, **36**, 769-776.
- [14] KURASHIGE J (1987). — Proc. — World Conf. Emerging Biotechnol. Fats Oils Ind., Hambourg. T H APPLEWHITE (ed), *Am Oil Chem. Soc.*, p. 138-141
- [15] BHATTACHARYYA S., BHATTACHARYYA D K., CHAKRABORTY A R et SENGUPTA R. (1989) — *Fat Sci. Technol.* **91**, p. 27-30
- [16] BHATTACHARYYA S et BHATTACHARYYA D K (1989). *J. am. Oil Chem. Soc.*, **66**, p. 1469-1471.
- [17] IUPAC (1987). — Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives Proposed by C Paquot and A. Hautfenne Section 2. 2-201, 7th ed Blackwell Scientific Publication — Oxford.
- [18] PINA M (1983) - Actes du groupe de travail chimie n° 2, Gerdat. Montpellier, France
- [19] GUPTA H P. (1966) — *Oil and Oilseeds J.*, India, **19**, p. 6-8.
- [20] GRAILLE J, MUDERHWA J. et PINA M. (1987). — *Fette Wissench Technol.*, **89**, p. 224-226
- [21] MUDERHWA J, PINA M et GRAILLE J (1988) — *Oléagineux*, **43**, N° 10, p. 385-392
- [22] MUDERHWA J, PINA M. et GRAILLE J. (1988) — *Oléagineux*, **43**, N° 11, p. 427-433.
- [23] MUDERHWA J, PINA M et GRAILLE J. (1988). — *Oléagineux*, **43**, N° 12, p. 465-470.
- [24] MUDERHWA J, PINA M et GRAILLE J. (1989) — *Rev. fr. Corps Gras*, **36**, p. 533-541
- [24] MUDERHWA J, PINA M, MONTET D, FEUILLARD P et GRAILLE J (1989). — *Oléagineux*, **44**, N° 1 p. 35-43
- [25] GAYDOU E M., RAONIZAFINIMANANA R et BIANCHINI J P (1980) — *J. am Oil Chem. Soc.*, **57**, p. 141-142

## SUMMARY

**Enzymatic deacidification of hyperacid oils.**

A. DUCRET, M. PINA, D. MONTET et J. GRAILLE, *Oléagineux*, 1989, **44**, N° 12, p. 603-607.

The study consisted in developing the operating conditions for enzymatic re-esterification of free fatty acids with partial glycerides. The parameters adopted gave excellent results, both on a reconstituted acid oil and on hydrolyzed sunflower and palm oil: the acidity of these substrates was thus reduced to under 5 %, the threshold beyond which refining poses no particular difficulty in theory. However, the same conditions were not applicable without modification to rice bran oil, since the non-glyceride « oryzanol » fraction is suspected of being the main enzymatic catalyst inhibitor.

## RESUMEN

**Desacidificación enzimática de aceites hiperácidos.**

A. DUCRET, M. PINA, D. MONTET y J. GRAILLE, *Oléagineux*, 1989, **44**, N° 12, p. 603-607.

El estudio consiste en desarrollar condiciones de operación que permiten realizar una nueva interesterificación enzimática de ácidos grasos libres con los glicéridos parciales. Los parámetros elegidos proporcionan resultados excelentes, tanto en una grasa ácida reconstituida como en aceites de girasol o de palma hidrolizados; de este modo la acidez de estos substratos se reduce por debajo de un 5 %, nivel éste por debajo del cual la refinación no plantea ningún problema de importancia. Ahora bien, estas mismas condiciones no pueden aplicarse tales como son al aceite de salvado de arroz cuya fracción de « oryzanol » no glicerídica se sospecha que sea el principal inhibidor del catalizador enzimático.

# SODECI

société de développement  
des cultures industrielles

23, rue de l'Amiral-d'Estaing  
75116 PARIS - Tél. : 47 23 72 30  
Télex Sofifom 610581 F

Représentant en France  
de  
SODECI INTERNATIONAL

Spécialisée dans l'agro-industrie tropicale pour  
toutes opérations d'études, de création, de  
réhabilitation et de gestion de Plantations.