

INFLUENCE DU RAFFINAGE DES HUILES VÉGÉTALES  
SUR LA PRÉSENCE DE STÉROÏDES APOLAIRES*H. NIEWIADOMSKI, J. SAWICKI (GDAŃSK)*

Le raffinage des huiles comprend plusieurs étapes: désacidification, décoloration, désodorisation. Ces processus provoquent une élimination partielle des stérols de l'huile ainsi que des transformations chimiques de ces stérols. La partie des stérols qui subit les transformations chimiques ne se laisse pas déterminer par la méthode de la digitonine, on l'appelle „disparition des stérols au cours du raffinage”. Nos études avaient pour but de connaître la structure des stéroïdes, formés à partir des stérols. La désacidification des huiles ne provoque pas, hors l'autooxydation des stérols, d'importantes transformations chimiques. D'une façon générale, les transformations des stérols qui ont lieu au cours de ce processus sont analogiques aux transformations des stérols durant le stockage des huiles. La décoloration constitue une opération qui est à la base des plus fortes transformations des stérols. Au cours ce processus on se sert des terres activées par des acides comme adsorbants. Le processus même de décoloration s'effectue à température élevée, dans les conditions presque anhydres. Au cours de la décoloration il y a donc des conditions favorisant la déshydratation des stérols avec formation de stéroïdes apolaires. La chimie des stéroïdes connaît les réactions de déshydratation des stérols sous l'action des terres activées. Ces réactions ont lieu dans des conditions anhydres et à température élevée. La désodorisation ne conduit pas à des transformations importantes des stérols. Ce processus comporte surtout l'élimination des stérols et de quelques autres substances importantes contenues dans l'huile; il appauvrit donc la composition de l'huile.

Pour l'étude des transformations des stérols l'on utilisa des huiles industrielles d'une degré de raffinage différent. C'étaient des huiles de

colza et de soja. Les huiles subissaient la saponification et l'extraction de l'insaponifiable, séparé par la suite par chromatographie en couche mince. Le chromatogramme démontra que l'huile brute et désacidifiée contient toujours une certaine quantité de stérols oxydés du type de 7-hydroxy-sitostérol. L'huile décolorée, régénérée par la terre contenant de l'huile et désodorisée, contenait toujours, en dehors des stérols, une certaine quantité de stéroïdes apolaires. Ces composés étaient privés du groupe hydroxyle. Ils présentaient la réaction de Lieberman-Burchard, caractéristique pour les stérols, et la réaction de Rosenheim, typique pour les stéroïdes avec un système de doubles liaisons conjuguées. Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet pour les stéroïdes apolaires démontrait le maximum pour  $\lambda = 230 \text{ m}\mu$  (dans l'hexane). Ceci correspond au maximum d'absorption pour les hydrocarbures stéroïdiques du type hétéro-annulaire. La réaction de Lieberman-Burhard effectuée de manière standard démontra que les stéroïdes apolaires appartiennent aux stéroïdes „réagissant rapidement”. Ils doivent donc avoir dans leur molécule un groupe de doubles liaisons conjuguées.

La présence des stéroïdes apolaires dans des huiles décolorées a été confirmée par la distillation moléculaire des huiles et par une identification directe de ces composés dans les distillats obtenus. Ceci a permis d'éviter la saponification des huiles qui peut parfois conduire à la formation de composés nouveaux.

L'étude plus détaillée des stéroïdes apolaires provenant de l'huile désodorisée, nous a permis de constater qu'il n'y a pas de différence dans leur structure, en comparaison avec ces substances isolées de l'huile décolorée. Il en résulte que la décoloration est une opération provoquant les plus forts changements de composition des stérols dans les huiles végétales. Nos études, limitées par la suite des circonstances aux transformations des stérols au cours du raffinage, démontrent que le processus s'effectue dans des conditions drastiques et provoque des forts changements quantitatifs et qualitatifs dans la composition des stérols, et ce qui est certain, également dans la composition d'autres substances non glycéridiques. L'emploi des terres acides pour la décoloration des huiles est à éliminer. A recommander est l'emploi de terres neutres étant donné que leur action déshydratante est limitée. Les stéroïdes apolaires formés au cours du raffinage exercent une certaine action prooxydative vis-à-vis de l'huile et peut-être également une action physiologique, ce qui n'a pas été étudié.

## Streszczenie

WPŁYW RAFINACJI OLEJÓW NA WYSTĘPOWANIE W NICH  
APOLARNYCH STEROIDÓW

H. NIEWIADOMSKI, J. SAWICKI (GDAŃSK)

W czasie rafinacji olejów roślinnych część steroli w nich zawartych ulega eliminacji, względnie przemianom chemicznym. Celem pracy było zbadanie tych przemian. Stwierdzono, że w czasie odkwaszania oleju ma miejsce niewielka autooksydacja steroli. Odbarwianie natomiast przeprowadzane z dodatkiem kwaśnych adsorbentów — ziem bielących — powoduje dehydratację steroli. Szczególnie łatwo dehydratowane są utlenione formy steroli typu 7-hydroksy sitosterolu. Powstające podczas odbarwiania węglowodory steroidowe stwierdza się następnie także w oleju odwodnionym, który jako olej rafinowany przeznaczony jest do konsumpcji. Tak więc podczas rafinacji olejów mamy do czynienia z powstawaniem węglodorów steroidowych, których obecności nie stwierdza się w olejach roślinnych surowych. Związki te mają działanie prooksydacyjne na trójglicerydy.

## Résumé

INFLUENCE DU RAFFINAGE DES HUILES VÉGÉTALES  
SUR LA PRÉSENCE DE STÉROÏDES APOLAIRES

H. NIEWIADOMSKI, J. SAWICKI (GDAŃSK)

Au cours du raffinage des huiles végétales une partie des stérols qui y sont contenus subit l'élimination ou bien des modifications chimiques. Le but du travail consistait dans l'étude de ces transformations. On a établi qu'au cours de la désacidification de l'huile a lieu une légère auto-oxidation des stérols. Par contre la décoloration, réalisée avec addition d'adsorbants acides — terres blanchissantes — provoque la déshydratation des stérols. La déshydratation est particulièrement facile dans le cas des oxydes des stérols du type 7-hydroxy-sitostérol. Les hydrocarbures stéroïdiques qui se forment au cours de la décoloration sont ensuite à constater également dans l'huile désodorisée qui en tant que raffinée est destinée à la consommation. Ainsi donc, au cours du raffinage des huiles, nous avons à faire avec la formation des hydrocarbures stéroïdiques, dont la présence n'a pas été constatée dans des huiles végétales brutes. Ces composés démontrent une activité pro-oxidative vis-à-vis des triglycérides.

## S u m m a r y

THE TRANSFORMATION OF STEROLS DURING THE REFINING  
PROCESS OF PLANT OILS

H. NIEWIADOMSKI, J. SAWICKI (GDAŃSK)

During the refining process of plants oils the sterols are partly transformed into dehydrated compounds. These nonpolar steroids are formed under the influence of acid activated bleaching earth used as adsorbents in the edible oil technology. Non-polar steroids being artifacts of the refining proces — have a conjugated system of double bounds and they also can exert a prooxidative action on triglycerides.

## Z u s a m m e n f a s s u n g

RAFFINIERUNG PFLANZLICHER ÖLE UND AUFTRETEN  
APOLARER STEROIDE

H. NIEWIADOMSKI, J. SAWICKI (GDAŃSK)

Während des Raffinierverfahrens pflanzlicher Öle werden die Steroide teilweise in dehydrierte Verbindungen umgewandelt. Diese apolaren Steroide werden unter dem Einfluss von bleichenden durch Säuren aktivierten Erden gebildet. Diese Erden dienen in der Speisefett-Technologie als Adsorptionsmittel. Die apolaren Steroide, die im Laufe des Raffinierverfahrens entstehen, besitzen ein beieordnetes System von Doppelbindungen und üben ebenfalls eine oxydierende Wirkung auf Triglyzeride aus.

## Р е з ю м е

ВЛИЯНИЕ РАФИНОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА  
НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ АПОЛЯРНЫХ СТЕРИДОВ

Г. НЕВЯДОМСКИ, Я. САВИЦКИ (ГДАНЬСК)

Во время рафинирования растительного масла часть стероидов, содержащихся в нем, частично исключается либо подвергается химическим преобразованиям. Цель работы — изучение этих преобразований. Отмечено, что во время деоксидации растительного масла происходит незначительная автоокси-

дация стерина. В то же время отбеливание, проведенное с добавлением кислых алсорбентов, вызывает дегидратацию стерина. Особенно легко подвергаются дегидратации окисленные формы стерина типа 7-гидрокси ситостерина. Образующиеся во время отбеливания стеридные углеводы обнаруживаются затем также в дегидратизированном масле, которое как рафинированное растительное масло предназначается для употребления. Таким образом, во время рафинирования масла образуются стеридные углеводы, которые не обнаруживаются в сырых растительных маслах. Эти соединения оказывают прооксидационное влияние на триглицериды.