

Les émulsifs non ioniques dans les denrées alimentaires. Première partie, Etablissement par chromatographie en couche mince, et spectrophotométrie d'absorption IR, de la constitution de quelques émulsifs couramment utilisés

Autor(en): **Srebrnik-Friszman, S. / Charon, C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **61 (1970)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983243>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Bestimmungsmethode für Fluor in Pflanzen, Böden, Dünger, Knochen, Wasser und Harn mittels einer ionenspezifischen Elektrode. Vergleichsbestimmungen wurden mit den klassischen Methoden durchgeführt; die vorgeschlagene Methode hat sich als genau, reproduzierbar, empfindlich und rasch erwiesen. Mit der Zugabe einer Zitratlösung werden Störungen verhindert und der Arbeitsablauf vereinfacht.

Références bibliographiques

1. *Buck M.* (1963): Ber. der Landesanstalt für Bodennutzungsschutz des Landes NRW **4**, 7—13.
2. *Edmond C. R.* (1969): Anal. Chem. **41** (10), 1327—28.
3. *Frant M. S. et Ross J. W.* (1966): Science **154**, 1153.
4. *Frant M. S. et Ross J. W.* (1968): Anal. Chem. **40** (7), 1169—70.
5. *Gericke S. et Kurmies B.* (1951): Z. Anal. Chem. **132**, 335—45.
6. Nat. Bur. Stand. (USA) (1969): Spec. Publ. 314, Washington, D. C., 84.
7. *Oelschläger W.* (1962): Z. Anal. Chem. **191** (6), 408—15.
8. Orion Research Inc. (1967): Orion Ionanalyser Instruction Manuel Fluoride Electrode 2^o Edition.
9. Orion Research Inc. (feb. 1970): Newsletter-Specific Ion Electrode Technology.
10. *Reusmann G. et Westphalen I.* (1969): Staub-Reinhalt. Luft **29** (10), 413—15.
11. *Singer L. et Armstrong W. D.* (1968): Anal. Chem. **40** (3), 613—14.
12. *Tuse J.* (1970): J. Ass. Off. Agr. Chemist **53** (2), 267—69.
13. *Tuse J.* (1970): Clin. Chem. Acta **27**, 216.
14. *Willard H. H. et Winter O. B.* (1933): Ind. Engng. Chem. **5**, 7—10.

Les émulsifs non ioniques dans les denrées alimentaires

PREMIERE PARTIE

Etablissement par chromatographie en couche mince, et spectrophotométrie d'absorption IR, de la constitution de quelques émulsifs couramment utilisés

S. Srebrnik-Friszman et C. Charon

Institut d'hygiène et d'épidémiologie* Bruxelles

Introduction

Les émulsifs ont pris, ces dernières années, une place sans cesse grandissante dans la technologie moderne où ils sont utilisés pour améliorer et stabiliser l'aspect et la texture de nombreux produits fournis aux consommateurs.

* 14, Rue Juliette Wytsmann, Bruxelles 5, Belgique

Ils se répartissent en 3 groupes chimiques:
 dérivés anioniques de type Alkyl-sulfates
 dérivés cationiques de type sel d'ammonium quaternaire
 dérivés non ioniques

L'industrie alimentaire utilise surtout, outre les phosphatides, les dérivés non ioniques, et nombreux sont les aliments où interviennent ces additifs: pain, produits de pâtisserie et de confiserie, pâte, mayonnaise et sauces, crème glacée, potages concentrés, purée de pomme de terre en flocon . . . etc.

La législation belge relative aux additifs autorisés dans le commerce des denrées alimentaires consigne dans sa liste positive d'émulsifs les lécithines, les sucro-esters et les mono- et di-glycérides estérifiés ou non par l'acide acétique, citrique, lactique ou tartrique.

Cette liste restrictive est loin de mentionner tous les émulsifs utilisés dans l'industrie alimentaire: les Tweens et les Spans par exemple sont souvent employés aux Etats-Unis, où ils sont autorisés. Le problème se pose donc de les identifier.

Les techniques combinées de chromatographie sur colonne et sur couche mince, complétées par la spectrographie d'absorption IR se sont révélées les méthodes d'analyse les plus adéquates.

Toutefois, avant d'essayer d'isoler ces additifs des produits finis et d'en déterminer la nature, il était logique d'établir de façon aussi précise que possible la constitution des produits techniques mis à la disposition des utilisateurs par les firmes productrices.

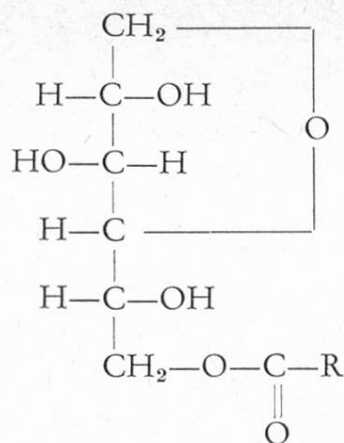
C'est ce qui fera l'objet de ce travail.

Emulsifs étudiés

Nous avons examiné les produits suivants:

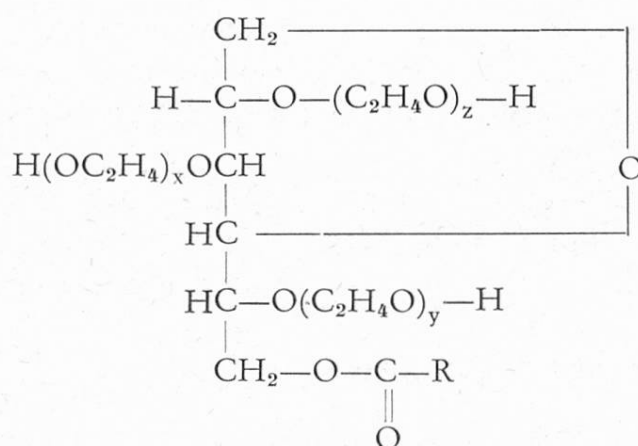
- Monoglycérides

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O—CO—R} \\ | \\ \text{CH—OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$$
- Monoglycérides dont l'un ou les deux groupements hydroxyles résiduels sont estérifiés par:
 1. acide acétique
 2. acide lactique
 3. acide citrique
 4. acide diacétyltartrique
 5. acides acétique et citrique
- Esters d'acide gras et de polyglycérol
esters des acides palmitique et stéarique de tétraglycérol.
- Sucro-esters
 1. monopalmitate de saccharose
 2. dipalmitate de saccharose
- Esters d'acide gras et de sorbitane

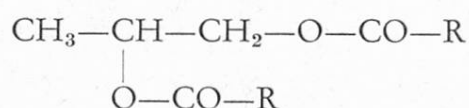


Exemple: 1,4-sorbitane-ester

— Esters d'acide gras et de sorbitane polyoxyéthylé



— Esters d'acide gras et de propylèneglycol



Examen préalable par IR

L'analyse directe par IR de ces dérivés se révèle assez décevante: En effet, les émulsifs sont tous des esters aliphatiques, et leurs spectres présentent donc un certain nombre de bandes communes. C'est ainsi que par exemple la bande ν C=O ester se localise chez tous ces dérivés à $1730-1740\text{ cm}^{-1}$. Si on considère en outre que de grosses molécules à nombreuses liaisons C—O—C ne constituent pas des exemples très favorables d'analyse structurale, on se rendra compte que les possibilités d'identification restent limitées.

D'une manière générale, les spectres peuvent se décomposer en quatre régions:

— La région 4000 à 2000 cm^{-1} , où apparaissent les vibrations ν OH (à 3400 cm^{-1}) et ν CH₃ et CH₂ (à 2950 et 2850 cm^{-1}).

- La région 2000 à 1300 cm^{-1} , où se succèdent les ν C=O esters à 1730—1740 cm^{-1} , et le groupe des déformations s. et a. des groupements CH_3 et CH_2 , qui se compose de deux bandes, l'une à 1460 cm^{-1} , et l'autre généralement plus faible à 1370—1380 cm^{-1} .
- La région 1300 à 900 cm^{-1} , qui constitue la zone réellement distinctive, où n'apparaissent malheureusement que quelques bandes, lorsqu'il ne s'agit pas que de vagues et larges absorptions.
Se localisent principalement dans cette région des modes de vibration ν C—O, et certains modes de déformation des groupements OH (5).
- Et enfin la région inférieure à 900 cm^{-1} , où ne se manifeste qu'une petite absorption à 720 cm^{-1} , souvent attribuée à un rocking CH_2 (5).

Dans les deux premières régions spectrales, on relève parfois, d'un type à l'autre, certaines différences d'intensité relative des bandes; mais il convient encore d'interpréter cette donnée avec grande prudence, l'intensité d'une bande déterminée pouvant varier chez un même type de substance suivant la technique utilisée ou le solvant employé.

Signalons également que dans une même famille d'émulsifs, les spectres des différents composés sont identiques: par exemple, rien ne distingue entre eux le monostéarate de saccharose du palmitate ou du laurate.

Le caractère insaturé de certains émulsifs dérivés de l'acide oléique ne se manifeste pas plus que l'allongement de la chaîne carbonée. Ceci n'étonnera pas si l'on se rappelle que la ν C=C d'un acide gras insaturé n'est pas toujours visible, lorsque la double liaison se trouve au centre de la molécule (26). *Hummel* fait la même observation sur des dérivés insaturés du glycol et de la glycérine, encore qu'il détecte parfois un épaulement à 3030 cm^{-1} (ν —CH=) ou une faible bande à 1640 cm^{-1} (5).

Le tableau 1 rassemble les différentes absorptions relevées chez les émulsifs étudiés. Y ont également été incorporés les triglycérides, qui sans être des émulsifs proprement-dits sont des substances très voisines.

Les spectres IR eux-mêmes sont repris dans les figures 1, 3, 4, 5, 7, 9, 13, 14, 15, 16, 17 et 19.

Deux constatations se dégagent immédiatement de l'examen de ces données: d'une part le profil spectral peu accusé de ces dérivés dans la zone distinctive utile, et d'autre part le peu de critères sur lesquels il est possible de s'appuyer pour différencier un émulsif d'un autre. Il est impossible par exemple de faire par IR la distinction entre le Span et le monodistéarate de propylène glycol, dont les spectres ont par ailleurs beaucoup d'analogie avec celui d'un triglycéride. De même, peu de choses différencient l'ester citrique de monoglycéride, d'un triglycéride. *Kröller* (10) fait d'ailleurs le même genre de constatations dans son travail sur les émulsifs dans les denrées alimentaires.

Seher (25), par contre, distingue dans le spectre global de chaque type d'émulsifs la présence de bandes lui permettant d'en repérer la nature. Nos observations ne nous autorisent pas toujours à conclure avec la même certitude. Par exemple, si un glycéride diacétotartrylé présente bien une bande forte à 1210 cm^{-1} , celle-

Tableau 1

Emulsifs	Spectres IR				
	En solution				
	Solvant	Region de 4000 à 2000 cm^{-1}		Region de 2000	
		ν OH	ν CH ₃ et CH ₂	ν C=O	
Triglycérade	CCl ₄	—	2925, 2800	1740 = ν CH ₂	
Monoglycérade	CCl ₄	3400 faible	2950, 2850	1740 \pm = ν CH ₂	
Monoglycérade acétylé	CCl ₄	3400 faible	2950, 2850	1745 généralement > ν CH ₂	
Monoglycérade lactylé	CCl ₄	3400 faible	2950, 2850	1740 = ν CH ₂	
Monoglycérade citrylé	CCl ₄	3450 moyenne	2950, 2850	1740 > ν CH ₂	
Ester diacétyltartrique de monoglycérade	CCl ₄	3400 faible	2950, 2850	1740 > ν CH ₂	
Ester des acides acétique et critique de monoglycérade	CCl ₄	3450 faible	2950, 2850	1740 > ν CH ₂	
Ester d'acide gras et de polyglycerol	CCl ₄	3400 moyenne	2950, 2850	1740 < ν CH ₂	
Sucroester	{ Mono	CHCl ₃	3400 > ν CH ₂	2950, 2850	1725 < ν CH ₂
	{ Di				
Ester d'acide gras et de sorbitane	CCl ₄	3400 faible	2950, 2850	1740 < ν CH ₂	
Ester d'acide gras et de sorbitane polyoxyéthylé	CHCl ₃	3400 faible	2950, 2850	1740 très < ν CH ₂	
Ester d'acide gras et de propylène glycol	CCl ₄	3400 moyenne	2950, 2850	1730 + épaulem. < ν CH ₂ à 1710	

Spectres IR							
En solution				En KBr ou en film liq.	Figures		
à 1300 cm ⁻¹	Region de 1300 à 900 cm ⁻¹			Region de 900 à 650 cm ⁻¹			
δ a et δ s CH ₃ et CH ₂ (A)	(B)				ρ CH ₂		
1460	1380 faible et large	— assez forte absorption à 1155 flanquée de deux absorptions en palier			± 720	1	
1460	1380 < (A)	— 1155—1160 ν C—O	1110 δ OH II	1040 δ OH I	± 720	3	
1450	1370—1360 forte, > (A)	1220 très forte	1155 ν C—O	1110 de O—CO—CH ₃	1040	± 720	4
1460	1370 < (A)	— pic à 1120 moyen			± 720	5	
1460	1370, confondue dans un palier, précédant sans épaulement une forte absorption à 1155, suivie d'une faible on- dulation à 1110					7	
1460	1370 moyenne > (A)	1210 forte	± 1130 très faible	± 1070 faible	± 970 très faible	± 720	9
1460	1370 = (A)	absorption en 2 pics: 1210 et 1155			± 720	13	
1470 fine	?	absorption en dôme, de somme situé à 1110			± 720	(14)	
1460	palier, puis massif se terminant par une petite bande à 920 (= ν -O—C—O—C—O—: Dieter Hummel)			± 720	15		
1450	1375 < (A)	— 1165	palier 1110		1060	± 720	16
1460	1370 ≥ (A)	— large et forte absorption de maximum 1095 (dûe aux chaines polyoxyéthylène)			± 720	17	
1460	1380 très faible	— bande faible à 1160, suivie d'une très petite bande à 1110, et d'une absorption faible et large de sommet à 1060			± 720	19	

ci, qui est caractéristique des modes de vibration ν C—O des groupements —O—CO—CH₃, existe déjà dans un monoglycéride acétylé. De même, s'appuyer comme seul critère d'identification d'un monoglycéride citrylé, par rapport à un monoglycéride, sur la présence d'un épaulement à 1725 cm⁻¹ à la bande ν C=O pourrait être un argument un peu mince, d'autant plus que cet épaulement existe déjà dans certains monoglycérides. *Seher* le relève d'ailleurs également dans le monoglycéride lactylé, pour lequel n'est signalé comme second critère distinctif que l'intensification de la bande à 1385 cm⁻¹.

Il nous faut d'ailleurs signaler que nos échantillons d'esters citriques et lactiques donnent des spectres différents de ceux présentés par *Seher*.

Le problème semble bien plus complexe, et il ne faut en outre surtout pas perdre de vue que ces émulsifs mis en vente sur le marché ne sont pas des produits purs, mais des produits techniques.

Il était permis de supposer qu'à côté de la fraction correspondant à la formule annoncée, se trouvaient une quantité non négligeable de dérivés annexes: soit des résidus des substances de départ, soit des dérivés secondaires formés au cours de la synthèse, soit des impuretés provenant de produits de départ aux mêmes techniques.

Dans ces conditions, il serait arbitraire d'assimiler nécessairement à des références rigoureuses les spectres «globaux» de ces émulsifs. Des moyens d'inspection plus précis— tels la chromatographie sur colonne, suivie d'une analyse par chromatographie en couche mince, et complétée seulement alors par la spectrophotométrie d'absorption IR, ou certaines investigations chimiques, peuvent mieux rendre compte de la constitution exacte des émulsifs commercialisés.

Techniques d'Analyses utilisées

Le séparation sur colonne constitue la première approche du problème, *Distler* et *Baur* (6) séparent mono-, di- et triglycérides par éluions successives sur colonne, à l'aide de trois solvants: benzène, benzène-éther (90—10) et éther. Une élution supplémentaire par l'éthanol permet à *Sahasrabudhe* et coll. (20) de séparer en outre les polyglycéroesters, et il intègre également dans ce schéma les glycérides lactylés (20), et les esters d'acide gras et de propyléneglycol (22).

Nous avons appliqué de façon systématique cette méthode à tous nos émulsifs; ceci nous a permis deffectuer pour chaque produit technique un premier fractionnement en ses différents constituants selon leur polarité croissante.

L'analyse ultérieure de chaque fraction a été poursuivie par la chromatographie en couche mince, technique que nous préférons à la chromatographie sur papier imprégné employé par *Krölller* (9, 10, 11, 12, 13 et 14), qui se révèle à l'usage beaucoup plus délicate et trop sujette à de nombreux facteurs difficilement contrôlables.

La technique de chromatographie en couche mince, par contre, a été utilisée par quelques auteurs pour des cas bien précis.

Privett (19), *Pokorny* (18), *Wachs* (30, 31), *Naudet* (17) et leurs collaborateurs séparent ainsi mono-, di- et triglycérides, et *Gernert* (7) isole d'une façon non

spécifique le mélange de mono-diglycérides et glycérides réestérifiés, d'une crème pour café. C'est également par chromatographie en couche mince que *Wachs* (29) sépare les mono-, di- et triesters de saccharose et *Sahasrabudhe* (21) les polyglycérols de leurs esters.

Auparavant, *Seher* (24) avait également identifié par chromatographie en couche mince ces derniers dérivés, mais après hydrolyse préalable. Les Spans ont été abordés à la fois par *Krölller* (15) qui cherche un solvant lui permettant de faire migrer l'ensemble de ces dérivés à un Rf caractéristique qui permette de les repérer, par *Cerdas* et collaborateurs (3) qui après saponification étudient sur plaque les anhydrosorbitol obtenus, et par *Sahasrabudhe* et coll. (23) qui décrivent un procédé pour la séparation, l'identification et le dosage de ses esters.

Enfin, il faut citer deux publications sur le Tween, l'un de *Thakkar* (28) qui utilise la chromatographie en couche mince uniquement pour le purifier, et le séparer du polyéthylèneglycol libre, et l'autre de *Cerdas* (4) qui chromatographie les Tweens d'abord, les anhydrosorbitol polyhydroxyéthylés fournis par saponifications ensuite, afin d'essayer d'établir la constitution exacte du produit commercial.

A l'encontre de certains auteurs qui pratiquent une hydrolyse préalable, nous avons préféré travailler directement sur les molécules entières. En effet, il ne faut pas perdre de vue que lors d'une extraction à partir de denrées alimentaires de composition souvent complexe, d'autres ingrédients accompagnent l'émulsif recherché, et dans certains cas peuvent donner des résultats faussement positifs.

D'autre part, l'analyse individuelle telle que nous la rencontrons dans la littérature, ne répond pas aux problèmes rencontrés dans la pratique. C'est ainsi que dans nos laboratoires, nous avons eu le cas de poudres pour pâtisserie qui entr'autres additifs contenaient six émulsifs différents.

C'est pourquoi nous avons envisagé l'ensemble des émulsifs le plus fréquemment utilisés.

Devant la diversité et le nombre de fractions ainsi séparées par chromatographie en couche mince, et en l'absence pour la plupart de révélateurs spécifiques, leur analyse par IR s'est révélée le complément indispensable. Bien qu'en raison de problèmes pratiques de quantité et de reprise des résidus, les spectres aient dû être enregistrés en solution, ce qui limite le domaine d'investigation spectral, cette technique nous a permis d'identifier la plupart des fractions, à l'exception de celles qui s'y trouvent en quantité trop faible ou pour lesquelles nous ne disposions pas de référence sûre.

Dans ces derniers cas, certains tests chimiques ont parfois pu apporter une identification supplémentaire.

Discussion des résultats

Nous avons rassemblé les résultats obtenus pour chaque émulsif suivant un schéma toujours identique:

Nous avons désigné les quatre fractions obtenues par éluions successives sur colonne, par les chiffres I (benzène), II (benzène-éther), III (éther) et IV (éthanol).

Toutes ces fractions ont été soumises au même procédé de chromatographie en couche mince (solvant = éther-éther de pétrole (1—1); révélation par l'acide phosphomolybdique) sur gel de silice G et sur gel de silice silanisé, mais nous n'avons repris pour chaque émulsif que le support le plus adéquat. L'importance relative des fractions obtenues est indiquée par les lettres TF (très forte), F (forte), m (moyenne), f (faible) et tf (très faible).

Ensuite, ces mêmes opérations ont été effectuées sur couche préparative pour poursuivre l'analyse des différentes fractions isolées. Nous avons rassemblé, fraction par fraction, les attributions ou indications apportées par la spectrographie IR, et par des tests chimiques ou chromatographiques en couche mince complémentaires, ainsi que les données éventuelles de la littérature. L'identification résulte de la confrontation de ces éléments.

Les détails pratiques opérations sont exposés dans la partie expérimentale.

1. Monoglycéride

Hymono G.M.S. S/F de la firme F.I.L.
et Hymono type 100 de la firme D.P.I.

C.C.M. (Fig. A)

Fig. A

I	II	III	IV
○ m	A ○ m B ○ m	○ TF	

Support = gel de silice G

Discussion des fractions

Fraction I: Spectre IR identique à celui d'un triglycéride (huile d'arachide ou graisse de porc par exemple (fig. 1).

Fractions II A et II B: Spectre IR semblable à celui d'un triglycéride, avec toutefois une intensité plus faible de la bande ν C=O par rapport à la bande ν CH₂ (fig. 2). Il doit s'agir de diglycéride, compte-tenu de la localisation dans le schéma de séparation sur colonne (6), et du R_f sur plaque de chromatographie, inférieur à celui des triglycérides.

En l'absence de référence pure, ce spectre peut donc être assimilé à celui d'un diglycéride. Il correspond d'ailleurs à celui du 1—3 dipalmitine donné par Seber (25).

La distinction par IR entre un tri- et un diglycéride est pratiquement impossible, si ce n'est par les intensités relatives différentes de la bande ν C=O ester par rapport à celle de la bande ν CH₂.

Fraction III: Cette fraction qui donne un spectre identique à celui du produit global (fig. 3) est le monoglycéride.

Par C.C.M. sur gel de silice G, avec éther-éther de pétrole (80—20) comme solvant, on obtient un R_f plus caractéristique, d'environ 0,25.

Fraction IV: Le spectre de cette fraction présente une certaine analogie avec celui d'un polyglycérolester, mais il n'est pas exclu à priori d'envisager un autre type de monoglycéride.

L'hypothèse de glycérine est exclue, puisque le spectre IR démontre la présence d'une fonction ester.

Conclusion

En accord avec les données de la littérature, cet émulsif se décompose en plusieurs constituants: à côté de la fraction principale de monoglycéride, on trouve des tri- et des diglycérides, ainsi qu'une dernière fraction de nature indéterminée.





2. Monoglycéride acétylé

Myvacet 500, 700 et 940, de la firme D.P.I.

C.C.M. (Fig. B)

Myvacet 940

Fig. B

I	II	III	IV
A  f B  f	 TF	 f	

Support = gel de silice silanisé

Discussion des fractions

Fractions IA et IB: Les spectres IR sont identiques à celui d'un tryglycéride. Le dédoublement de cette fraction provient sans doute de triglycérides formés à partir d'acides gras différents.

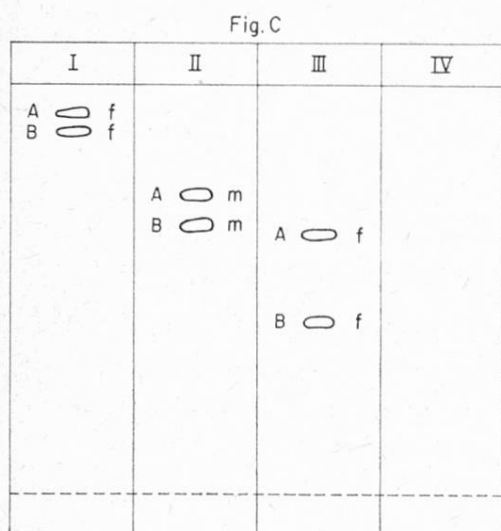
Fraction II: Cette fraction donne un spectre identique à celui du produit global (fig. 4) avec notamment la bande ν C—O caractéristique du groupement —O—CO—CH₃ à 1210 cm⁻¹, et un intensification de la bande à 1370 cm⁻¹.

Fraction III: Spectre IR semblable à celui de la fraction II (fig. 4).

Conclusion

Chez cet émulsif qui contient un peu de triglycéride, la majeure partie du monoglycéride acétylé apparaît dans la fraction II, mais on en trouve encore une petite quantité dans la fraction III, avec un Rf un peu inférieur. Etant donné les polarités respectives, la fraction II pourrait être du monoglycéride diacétylé, et la fraction III du monoglycéride monoacétylé. Il semblerait d'ailleurs que chez ce dernier, la bande caractéristique des ν OH à 3350 cm⁻¹ soit plus forte, et celle à 1210 cm⁻¹ plus faible.

N.—B.: un monoglycéride acétylé d'une autre qualité, le Myvacet 500, donne un plus grand nombre de fractions (Fig. C):



Support: gel de silice silanisé

La fraction supplémentaire II B donne également un spectre de monoglycéride acétylé, avec, comme dans la fraction III A, une bande ν OH plus petite.

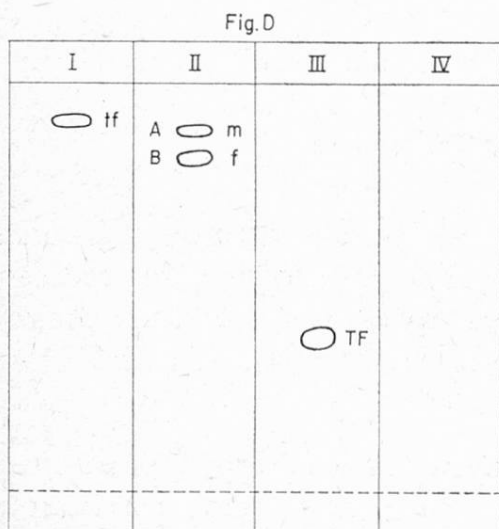
La fraction III B serait plutôt du monoglycéride.

3. Monoglycéride lactylé

Homodan G.L.P., de la firme Grinsted

C.C.M (Fig. D)

Support = gel de silice silanisé



Discussion des fractions

Fraction I: Compte-tenu de sa localisation, et d'après son Rf, cette fraction est vraisemblablement du triglycéride, mais la trop faible quantité séparée ne permet pas de donner un spectre explicite,

Fraction II: La fraction II A, donne un spectre peu caractéristique, mais différent de celui du produit global (fig. 6).

Si l'on s'en réfère à *Sahasrabudhe* (20), il s'agirait de monoglycéride dilactylé.

La fraction II B est trop faible pour donner un spectre explicite.

Fraction III: Cette fraction, qui donne un spectre IR analogue à celui du produit global (fig. 5), est le monoglycéride lactylé.

Conclusion

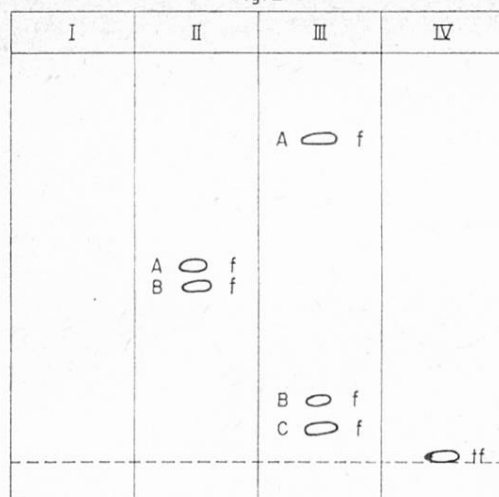
Cet émulsif, composé en majeure partie de monoglycéride lactylé, contient aussi, à côté d'une faible teneur en triglycérides, une fraction plus importante d'une substance qui pourrait être le monoglycéride dilactylé.

4. Monoglycéride citrylé

de la firme Puratos

C.C.M. (Fig. E)

Fig. E



Support = gel de silice G

Discussion des fractions

Fraction I: De nombreux essais de chromatographie en couche mince et préparative, effectués sur la fraction I n'ont donné aucun résultat satisfaisant, par manque de reproductibilité.

Il est donc préférable de se limiter à l'investigation globale de cette fraction. Par IR, elle donne un spectre identique à celui de l'émulsif total (fig. 7), qui se rapproche lui-même beaucoup de celui d'un triglycéride.

Pour distinguer avec certitude l'ester citrylé du triglycéride, il est indispensable d'hydrolyser la fraction et de mettre l'acide citrique en évidence par une chromatographie en couche mince.

Il peut paraître étonnant de trouver dans une fraction I, où se localisent les dérivés les moins polaires, un émulsif dont l'énoncé de la formule laisse supposer la présence de plusieurs fonctions $-\text{OH}$ et $-\text{CO}-\text{OH}$ libres. Ceci ne serait exact que dans les cas de l'estérification d'une seule molécule d'acide citrique par une seule molécule de monoglycéride. Mais il est bien évident que dans la pratique, il existe de nombreuses possibilités d'interestérifications, diminuant ainsi fortement la polarité.

La multiplicité de ces dérivés est sans doute responsable des difficultés rencontrées dans l'analyse par chromatographie en couche mince de cette fraction.

Fraction II: Cette fraction, assez faible, est constituée de diglycéride.

Fraction III: La fraction III A donne un spectre identique à celui d'un acide gras (fig. 8). Rechromatographiée en couche mince, elle migre au même Rf qu'un témoin d'acide stéarique. Dans notre procédé de séparation sur colonne, un acide gras apparaît donc en III, et non entre les tri- et les diglycérides comme chez Naudet (17) qui effectue dans d'autres conditions sa chromatographie sur colonne.

Les fractions B et C donnent des spectres identiques à celui d'un monoglycéride.

Conclusion

Cet émulsif contient, à côté du monoglycéride citrylé, de l'acide gras, des di- et monoglycérides.

5. Ester d'acide diacetyltartrique et de monoglycéride

Panodan AT, de la firme Grindsted

C.C.M. (Fig. F)

Fig. F

I	II	III	IV
○ m	A ○ f B ○ m C ○ m D ○ f	A ○ B ○ m C ○ f	○ m

Support = gel de silice silanisé

Discussion des fractions

Aucune des fractions ne reproduit le spectre du produit global (fig. 9).

Fraction I: Le spectre IR de cette fraction est identique à celui d'un triglycéride.

Fraction II: Les fractions II A et II D donnent le même spectre, semblable à celui du monoglycéride acétylé.

Les spectres semblables des fractions II B et II C présentent la particularité d'avoir des localisations des bandes identiques à celles d'un

monoglycéride acétylé, mais avec des intensités relatives différentes: dans la région 1300 à 900 cm^{-1} , ce n'est plus la bande à 1210 cm^{-1} qui est la plus forte, mais celle à 1155 cm^{-1} . En outre, l'absorption à 1370 cm^{-1} est plus faible, et la bande $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1745 cm^{-1} a un épaulement bien visible à 1710 cm^{-1} (fig. 10). Ce spectre n'a été observé dans aucun autre émulsif. D'autre part, l'hydrolyse suivie d'une chromatographie en couche mince en présence d'un témoin d'acide tartrique semble donner un résultat positif.

Ces constatations nous incitent à considérer cette fraction comme un ester acétyltartrique.

Le dédoublement de cette fraction est vraisemblablement encore dû à la présence de deux types différents de dérivés, qu'il n'est pas possible de distinguer par IR.

Fraction III: Le spectre de la fraction III A est identique à celui d'un acide gras. Rechromatographiée en couche mince; elle migre au même Rf qu'un témoin d'acide stéarique.

La fraction III B donne un spectre proche de celui d'un monoglycéride acétylé, mais avec un profil général moins accusé (fig. 11). Cette parenté, joint au Rf semblable à celui de la fraction III du Myvacet 940, incite à conclure effectivement à du monoglycéride acétylé.

La fraction III C donne un spectre avec une absorption en dôme peu caractéristique, et qu'il n'est pas possible actuellement d'attribuer.

Fraction IV: Cette fraction donne un spectre bien défini (fig. 12) avec notamment:

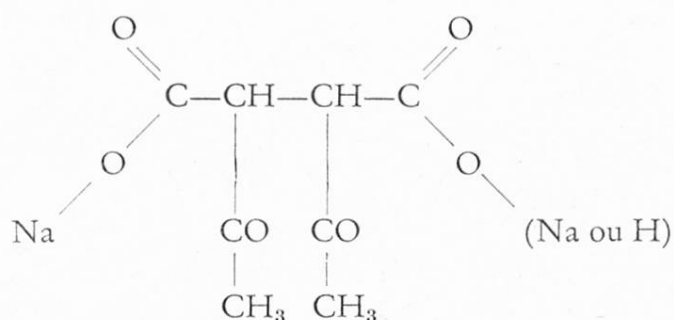
Une bande à 1740 cm^{-1} , indiquant la présence d'une fonction ester ou acide.

Une bande à $1210\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$, généralement caractéristique de groupements —O—CO—CH_3 .

L'anhydride acétotartrique, qui est un produit se formant au départ de la synthèse de l'émulsif, et dont le caractère polaire pourrait faire envisager la présence dans la fraction IV, est exclu: la fonction anhydride absorbe à 1830 cm^{-1} ,

ainsi que le confirme le spectre de ce produit synthétisé à partir d'acide tartrique, d'acide acétique et d'anhydride acétique (fig. 12).

Une bande à 1600 cm^{-1} . Celle-ci pourrait être attribuée à une fonction sel, et compte-tenu des autres bandes, il devrait s'agir d'un dérivé du type



La localisation dans la fraction IV, et le Rf sur plaque autoriseraient cette hypothèse. Toutefois, l'anhydride acétotartrique traité par la soude donne un produit dont le spectre est différent (fig. 12), et qui de plus est insoluble dans le chloroforme ou le tétrachlorure.

Cette bande à 1600 cm^{-1} est beaucoup plus vraisemblablement due à la présence d'eau retenue par la fraction, et peut être mise en relation avec la forte absorption à 3300 cm^{-1} . Abstraction faite de ces deux bandes, ce spectre n'élucide pas davantage le problème de l'identification de cette fraction. Peut-être s'agit-il d'un autre type d'ester acétotartrylé?

N.—B.— par chromatographie en couche mince, sur gel de silice G, la répartition des fractions est légèrement différente: on trouve en II une seule fraction donnant le spectre d'un monoglycéride acétylé, et en III deux fractions dont le spectre est identique à la fraction III B sil., identifiée également comme un monoglycéride acétylé.

Conclusion

La complexité de cet émulsif se manifeste par le nombre de fractions plus élevé que dans les cas précédents.

A côté de deux fractions d'ester acétyltartrique de monoglycéride, on y trouve une quantité non négligeable de triglycéride et d'acide gras, plusieurs types de monoglycéride acétylé, et une fraction très polaire dont il n'a pas été déterminé la nature.

6. Ester de monoglycéride et d'acides acétique et citrique

de la firme Puratos.

La formulation de cet émulsif laisse déjà présumer du grand nombre de dérivés théoriquement possibles. La complexité du produit technique désigné sous ce nom est d'ailleurs mise en évidence par le nombre de fractions qu'il donne, tant sur le gel de silice G (16 fractions) que sur le gel de silice silanisé (13 fractions).

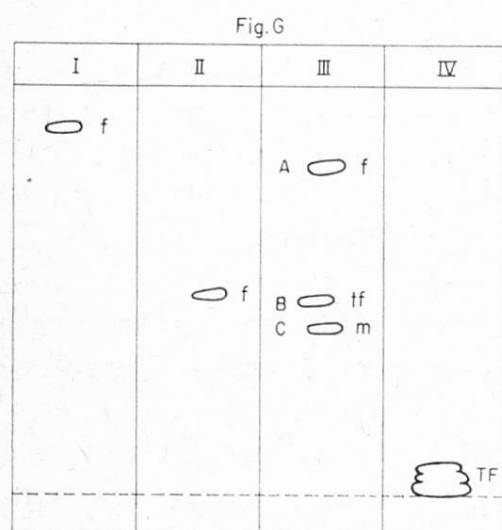
Aucune d'entr'elles ne reproduit le spectre du produit global (fig. 13) ni ne prédomine quantitativement. Seuls des di- et de triglycérides ont pu être identifiés.

Il a été impossible de faire d'autres attributions, parce que les fractions s'y trouvent en quantité trop faible, et que nous ne disposons pas de référence rigoureuse des nombreux dérivés dont la présence puisse plausiblement être suspectée.

7. Ester d'acide gras et de polyglycérol

Gatodan de la firme Grindsted.

C.C.M. (Fig. G)



Support = gel de silice silanisé

Discussion des fractions

Fraction I: Spectre semblable à celui d'un triglycéride.

Fraction II: Spectre semblable à celui d'un tri- ou diglycéride. Compte-tenu de la localisation en II, et du Rf, il s'agit vraisemblablement de diglycéride.

Fraction III: La fraction A, faible, est de l'acide gras.

La fraction B est trop faible pour donner un spectre explicite.

La fraction C donne un spectre semblable à celui d'un monoglycéride.

La présence de tri-, de di- et de monoglycérides dans un polyglycérol ester est confirmée par l'hydrolyse du produit global, suivie d'une chromatographie en couche mince selon *Seher* (24). A côté de di- et de polyglycérol, ce test met en évidence la présence de glycérine.

Fraction IV: Les trois fractions donnent le même spectre, assez semblable à celui du produit global (fig. 14), mais le spectre de cet émulsif est peu caractéristique entre 1300 et 900 cm^{-1} . Pour ce même produit, *Seher* (25) mentionné toutefois deux bandes associées, à 1125 et 1075 cm^{-1} , qu'il n'est pas possible de repérer dans notre spectre.

Des indications quant à la nature des trois fractions observées sont apportées par la mise en évidence, lors de l'hydrolyse, de di- et de polyglycérol.

Ces trois fractions se séparent mieux par chromatographie sur gel de silice G, avec l'acétone comme solvant.

Toutefois, pour la pratique courante; nous préférons opérer sur gel de silice silanisé, avec l'acétone comme solvant. Dans ces conditions, on obtient un spot plus ramassé, de Rf d'environ 0,75.

Conclusion

Cet émulsif contient, à côté d'une importante fraction correspondant à plusieurs dérivés de la substance annoncée, des quantités relativement faibles d'acide gras, de tri-, de di- et de monoglycéride.

Ces conclusions sur la composition de cet émulsif sont analogues à celles publiées par *Sahasrabudhe* (21), d'après un autre schéma d'analyse.

8. Monopalmitate de saccharose (de la firme Ledoga Bezons) et dipalmitate de saccharose (de la firme Sugar Colonial Company)

C.C.M. (Fig. H)

Ces deux émulsifs, dont les spectres IR sont semblables (fig. 15), se comportent aussi de la même façon en chromatographie sur colonne, et sur couche mince avec éther-éther de pétrole comme solvant.

Support = gel de silice silanisé

Discussion des fractions

Les fractions III A et III B sont trop faibles pour donner un spectre explicite.

La fraction IV donne un spectre identique au produit global (fig. 15), et présentant une certaine analogie avec celui d'un polyglycérolester. Chez ce dernier toutefois, le maximum de l'absorption en dôme est situé à $9\ \mu$, au lieu de $9,5\ \mu$ chez le sucroester, qui montre en outre une petite bande à $985\text{--}990\ \text{cm}^{-1}$.

Par chromatographie en couche mince sur gel de silice silanisé, on sépare mono- et dipalmitate de saccharose, soit avec l'acétone comme solvant (R_f respectifs de 0,40 et 0,65) ou mieux encore avec l'acétone-éther (50—50) (R_f respectifs de 0,40 et 0,90). On peut ainsi constater la présence d'un peu de dipalmitate dans le monopalmitate de saccharose, et vice-versa.

La confusion de ces émulsifs avec le polyglycérolester, qui se localise également dans la fraction IV, peut toutefois être évitée par la réaction à l'urée caractéristique des sucres (27) et appliquée par *Kröllner* (11) aux sucroesters. Dans ces conditions le polyglycérol ester donne un test négatif, le monopalmitate de saccharose un test positif, et le dipalmitate de saccharose un test positif, mais faible.

Dans les cas douteux, une seconde preuve peut être fournie par la réaction d'hydrolyse, suivie d'une chromatographie sur couche mince selon *Seber* (24). Au

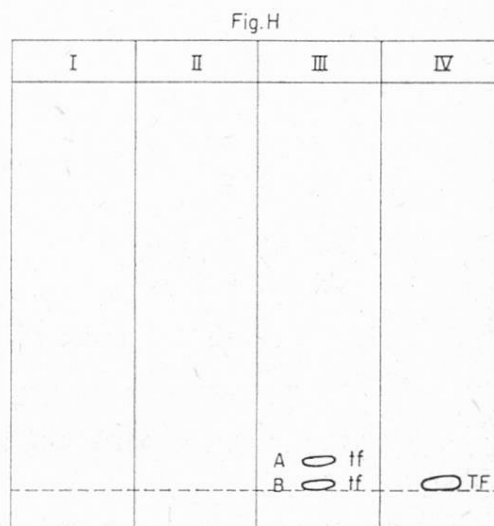


Fig. I

Glycérine	Gatodan	Palmitate de saccharose	Saccharose
○	○ ○ ○	○	○

lieu des di- et polyglycérol donnés par le polyglycérolester, on n'observe dans le cas présent que du saccharose (Fig. I).

9. Ester d'acide gras et de sorbitane

Span 60, de la firme Atlas.

L'acide gras est en majeure partie de l'acide stéarique.

C.C.M. (Fig. J)

Support = gel de silice G

Fig. J

I	II	III	IV
○ m	A ○ F B ○ F C ○ f	TF	Jf

Discussion de fractions

Comme il n'existe qu'une différence minime entre les spectres IR d'un Span, d'un di- ou d'un triglycéride, la distinction entre ces dérivés par IR seulement est sujette à caution. Là où les tri- ou di-glycérides montrent une faible absorption large de sommet à 1110 cm^{-1} , le Span donne un plateau horizontal allant de 1110 à 1060 cm^{-1} , d'intensité un peu plus forte par rapport à la bande commune à 1155 cm^{-1} (fig. 16).

Les attributions doivent donc se faire essentiellement en tenant compte de la localisation

dans le schéma de séparation sur colonne, et des Rf sur plaque de chromatographie.

Compte- tenu de cette mise au point, la *fraction I* est du triglycéride, les *fractions II A* et *II B* du diglycéride, et la *fraction III*, composée en fait de trois fractions très voisines, du Span.

La *fraction II C*, plus faible, donne un spectre non identifié, ainsi que la *fraction IV*, très faible, dont le spectre présente de larges absorptions en dôme peu caractéristiques,

La présence de di- et de triglycéride dans un dérivé du sorbitol peut s'expliquer si l'on se rappelle qu'en pratique, la synthèse de tous les émulsifs fait appel aux triglycérides, ainsi que le démontre encore un brevet récent paru dans Chemical Abstracts (2), et concernant la préparation d'esters de propylèneglycol à partir de propylèneglycol et de triglycéride.

Par chromatographie en couche mince sur gel de silice G, avec un mélange de benzène-métanol (80—20) comme solvant [Kröller (15)], cet émulsif se sépare en quatre fractions révélées par le réactif à l'acétate de plomb. Les deux

fractions supérieures, importantes, donnent le spectre du Span, les deux fractions inférieures, faibles, ont un spectre semblable à celui du sorbitol.

Conclusion

Le Span est composé en majeure partie d'esters d'acide gras et de sorbitane. Il contient en outre une petite quantité de tri- et de diglycéride, ainsi qu'une quantité plus faible encore de sorbitol.

10. Esters d'acide gras et de sorbitane polyoxyéthylé

Tween 60^R, de la firme Atlas.

Dans ce Tween l'acide gras est en majeure partie de l'acide stéarique.

C.C.M. (Fig. K)

Support = gel de silice G

Discussion

Cette fraction IV donne un spectre identique à celui du Tween global, avec toutefois une intensité plus grande de la bande ν C=O par rapport à la forte absorption à 1095 cm^{-1} (fig. 17).

Par chromatographie en couche mince, sur gel de silice G, avec l'acétone-ammoniaque (85—15) comme solvant, cet émulsif se sépare cependant en quatre fractions, révélées par le réactif de Dragendorff. Les deux fractions supérieures, importantes, donnent un spectre semblable à celui du produit global, et sont donc deux formes d'esters d'acide gras et de sorbitane polyoxyéthylé. Chez la première fraction, la bande ν C=O est à nouveau plus forte.

Les deux fractions inférieures sont un peu faibles pour donner un spectre explicite, mais une bande ν C=O ester y est bien visible. Ceci ne cadre pas avec l'attribution d'anhydrosorbitol polyoxyéthylé non estérifié proposée par *Cerdas* (4), ou l'hypothèse de polyéthylène glycol émise par *Thakkar* (28).

Pour la pratique courante, nous préférons opérer sur gel de silice silanisé, avec le même solvant. Dans ces conditions, on obtient un seul spot de Rf d'environ 0,60, donnant le spectre du Tween (8).

Fig. K

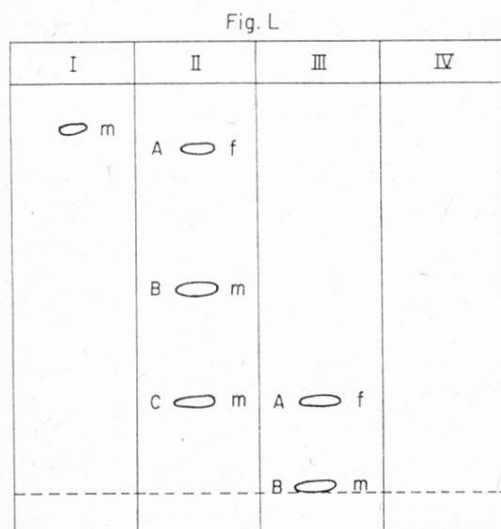
I	II	III	IV
			TF

11. Ester d'acide gras et de propylèneglycol

Mono-distéarate de propylèneglycol, de la firme U.C.B.

C.C.M. (Fig. L)

Support = gel de silice G



Discussion des fractions

Fraction I: Le spectre de cette fraction est identique à celui d'un triglycéride (fig. 18). Toutefois, l'hydrolyse de la fraction I globale suivie d'une chromatographie en couche mince, pratiquée selon *Stahl* (27) en présence de témoins de glycérine et de propylèneglycol, donne un test fortement positif en propylèneglycol, et très faiblement positif en glycérine. Rechromatographiée en couche mince avec éther-éther de pétrole (10—90) comme solvant, cette fraction I se sépare en quatre fractions.

Les spectres de très faibles fractions A et B montrent de vagues adsorptions. La bande ν C=O ester y est pratiquement nulle.

Les fractions C et D donnent à nouveau un spectre semblable à celui d'un triglycéride.

Sur la base des tests pratiques sur la fraction I globale, tests fortement positifs en propylène glycol, il faut cependant assimiler l'importante fraction C à du stéarate de propylèneglycol, et plus particulièrement à du distéarate, pour des considérations de polarité.

Cette attribution rencontre d'ailleurs celle de *Sahasrabudhe* (22).

Le spectre IR du distéarate de propylèneglycol s'écarte donc sensiblement de celui donné par l'émulsif global (fig. 19). Par contre, il s'avère impossible de faire par spectrométrie IR uniquement, la différence entre un triglycéride et le distéarate de propylèneglycol.

Fraction II: La fraction II A donne un spectre non identifié. On y décèle en outre la présence d'eau retenue par la substance.

La fraction B donne un spectre semblable à celui d'un monoglycéride. Toutefois, le Rf de cette substance, et sa présence dans la fraction II, infirment cette attribution.

Le spectre de la fraction C se rapproche beaucoup de celui donné par l'émulsif global (fig. 19) avec notamment une bande ν C=O ester beaucoup plus petite, et une faible absorption à 1155 cm^{-1} . Il s'agit vraisemblablement du monostéarate de propylèneglycol.

Fig. M



Fraction III: La fraction A est trop faible pour donner un spectre explicite. Le spectre de la fraction B est très proche de celui de la fraction II C, mais il montre en outre une absorption à 1710 cm^{-1} , analogue à celle qui a déjà été observée dans un mélange d'émulsif et d'acide gras.

Remarques

1. Les valeurs des Rf obtenues lors de la chromatographie en couche mince, ne sont valables que pour des conditions opératoires de température de $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Une élévation de température modifie considérablement les Rf. Par exemple, dans l'acétone, les Rf respectifs du mono- et di-palmitate de saccharose sont de 0,55 et 0,85 à 29°C , contre 0,40 et 0,65 à 22°C .
2. Il n'est peut-être pas inutile d'insister sur la pureté des solvants utilisés lors des chromatographies, non seulement pour assurer une parfaite reproductibilité mais encore pour éviter certains artéfacts. C'est ainsi que la nature de nouvelles fractions importantes apparues sur nos chromatogrammes n'a pu être élucidée immédiatement. Après un certain nombre d'investigations, nous avons pu finalement identifier un plastifiant. Comme cette présence était peu probable dans les émulsifs étudiés, une recherche systématique des origines possibles a démontré qu'il s'agissait d'une contamination par un tuyau de PVC utilisé lors du prélèvement du benzène. Un semblable incident est rapporté par *Artman* (1) à propos d'un travail sur l'étude de la composition des graisses chauffées.

Conclusions

Au terme de cette longue analyse, la composition complexe des émulsifs mis sur le marché par les firmes productrices, a pu être partiellement déterminée.

D'autre part, des conclusions pratiques peuvent être dégagées dans l'optique de recherches ultérieures de ces produits dans les denrées alimentaires.

Après les opérations préliminaires d'extractions, nous proposerons le schéma d'analyse suivant:

Emulsif recherche	Chromato sur colonne	Chromatographie en couche mince			Examens complémentaires effectués après chromatographie en couche préparative
		Support	Solvant	Rf	
Monoglycéride	III	G	éther — éther de pétrole 80 20	0,25	IR
Monoglycéride acétylé	II	Sil	éther — éther de pétrole 50 50	± 0,65	IR
Monoglycéride lactylé	III	Sil	éther — éther de pétrole 50 50	± 0,40	IR
Monoglycéride citrylé	I	—	—	—	IR Hydrolyse suivie C.C.M.: test + en acide citrique
Ester Diacetyltartrique de monoglycéride	II	Sil	éther — éther de pétrole 50 50	± 0,85 ± 0,75	IR Hydrolyse suivie C.C.M.: test + en acide tartrique
Ester d'acide gras et de polyglycérol	IV	Sil	acétone	± 0,75	IR Réaction à l'urée: — Hydrolyse suivie C.C.M.: test + diglycérol polyglycérol
Monopalmitate de saccharose	IV	Sil	acétone — éther 50 50	± 0,40	IR Réaction à l'urée: + Hydrolyse suivie C.C.M.: test + en saccharose
Dipalmitate de saccharose	IV	Sil	acétone — éther 50 50	± 0,90	IR Réaction à l'urée: + mais faible Hydrolyse suivie C.C.M.: test + en saccharose
Ester d'acide gras et de sorbitane	III	G	benzène — méthanol 80 20	± 0,55	IR C.C.M.: réaction à l'acétate de plomb
Ester d'acide gras et de sorbitane polyoxyéthylé	IV	Sil	acétone — ammoniacque 85 15	± 0,60	IR Révélation au Dragendorff +
Stearate de propylèneglycol	I	G	éther — éther de pétrole 10 90	± 0,60	IR Hydrolyse suivie C.C.M.: test + en propylèneglycol

Si ce schéma d'analyse peut être à l'avenir de quelque utilité, il ne faut cependant pas en minimiser les difficultés d'application. L'extraction et la purification des émulsifs recherchés dans des denrées alimentaires très diverses posent des problèmes qui ne sont pas encore résolus.

L'étude systématique de ces opérations sur les différents types de produits où l'emploi d'émulsifs est un atout technologique, fera l'objet de travaux futurs.

Partie expérimentale

A. Chromatographie sur colonne

Activer 100 g de gel de silice 0,05—0,2 mm (Merck) pendant une heure dans une étuve à 100 ° C.

Après refroidissement dans un dessiccateur, ajouter à 95 g de gel de silice activé 5 ml d'eau distillée, et homogénéiser en soumettant le mélange à l'agitation mécanique pendant 30 minutes.

Conserver dans un récipient hermétiquement fermé.

30 g de gel de silice ainsi préparé sont mis en suspension dans l'hexane et versés dans une colonne pour chromatographie de 25×300 mm. Sur cette colonne, déposer 5 ml d'une solution à 20 % de l'émulsif. Eluer successivement par 300 ml de benzène, 300 ml de benzène contenant 10 % d'éther, 300 ml d'éther et 300 ml d'éthanol.

Chaque éluat est évaporé à sec dans un évaporateur rotatif sous vide; les résidus sont redissous dans 3 ml de chloroforme.

Ces solutions seront utilisées pour la chromatographie en couche mince et la chromatographie en couche préparative.

B. Chromatographie en couche mince

- Plaques de gel de silice G Merck de 0,25 mm d'épaisseur, préparées selon *Stahl*.
- Plaques de gel de silice silanisé HF 254 de 0,25 mm d'épaisseur, préparées selon Merck.
- Réactif chromogène: solution d'acide phosphomolybdique à 20 % dans l'éthanol.

La chromatographie est effectuée sur 10 µl des solutions, et sur une hauteur de 15 cm, en cuve saturée.

Les détails concernant le support et le solvant pour chaque cas d'espèce sont repris dans le texte et le tableau n° 2.

Après séchage, les plaques sont vaporisées avec le réactif à l'acide phosphomolybdique.

Les spots bleu foncé sur fond jaune apparaissent après chauffage de 15 minutes à 100 ° C.

C. Chromatographie en couche préparative

- Plaques de gel de silice G de 1 mm d'épaisseur, format 200×200 mm.
- Plaques de gel de silice silanisé HF 254 de 1 mm d'épaisseur format 200×200 mm.

Déposer 20 μ l de solution sur une bande de 18 cm de long.

Développer par le solvant adéquat, sur une hauteur de 15 cm, en cuve saturée.

Après séchage, tirer un trait perpendiculaire à la ligne de dépôt, à 2½ cm du bord de la plaque.

Vaporiser le réactif à l'acide phosphomolybdique sur la surface ainsi délimitée, en cachant le reste de la plaque.

Les taches bleues sur fond jaune apparaissent après chauffage de 15 minutes à 100 ° C.

Isoler les différentes fractions en grattant les bandes sur la partie non révélée de la plaque.

Transvaser le gel de silice dans une petite colonne pour chromatographie, et éluer par 20 ml de méthanol.

Après élimination du solvant dans un évaporateur rotatif sous vide, les résidus seront soumis à l'examen IR, ou à des tests chimiques ou chromatographiques complémentaires.

D. Examens complémentaires

Hydrolyse

Ajouter au résidu de la fraction à analyser 10 ml de solution alcoolique de KOH à 5 %, et hydrolyser ½ heure au bain-marie bouillant.

Acidifier par de l'acide chlorhydrique N.

Extraire les acides gras par 10 ml d'éther de pétrole, dans une ampoule à décanter.

Après évaporation au bain-marie, reprendre le résidu par 3 ml d'éthanol, et filtrer.

Mise en évidence des acides organiques

- Plaques de cellulose MN 300, de 0,25 mm d'épaisseur.
- solutions témoins: acide citrique à 1 % dans l'éthanol
acide tartrique à 1 % dans l'éthanol.
- Solvant: n butanol — acide formique — eau (40—15—50) (16).
- Révélateur: 10 ml de pyridine + 4 ml d'anhydrique acétique.

Déposer 50 μ l ou une quantité appropriée du filtrat en un trait de 2 cm, et 10 μ l de la solution témoin sur la moitié du même trait. Chromatographier sur une hauteur de 15 cm.

Après séchage de la plaque à température ordinaire, vaporiser le révélateur, et chauffer 15 minutes à 100 ° C.

Examiner la fluorescence en lumière UV à 366 m μ .

Mise en évidence du propylèneglycol

- Plaques de Kieselgel G selon *Stahl*, de 0,25 mm d'épaisseur.
- Solutions témoins: glycérine à 1 % dans l'éthanol
propylèneglycol à 1 % dans l'éthanol.
- solvant: chloroforme-acétone-ammoniaque 5 N (10—80—10)
cfr. *Stahl* (27) page 631.
- Révélateur: benzidine-periodate: cfr. *Stahl* n° 168.
Déposer 150 μ l, ou une quantité appropriée, du filtrat sur la plaque de gel de silice, et 10 μ l des solutions témoins.
Chromatographier sur une hauteur de 10 cm.
Après séchage de la plaque, à température ordinaire, vaporiser les révélateurs.
La glycérine migre à un Rf de 0,35, et le propylèneglycol à un Rf de 0,85.
- Réactif à l'urée*: cfr. *Stahl* (27) n° 116, page 833.
- Réactif au tétracétate de plomb*: cfr. *Stahl* (27) n° 27, page 818.
- Réactif de Dragendorff*: cfr. *Stahl* (27) n° 86, page 828.

E. Spectres IR

Spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer — modèle 21 à prisme de NaCl, linéaire en longueur d'onde.

Les spectres des émulsifs ont été enregistrés de 2 à 15 μ , en film liquide ou en pastille de KBr à 1 % de 200 mg, et de 2 à 12 μ en solution dans la tétrachlorure (ou le chloroforme pour les sucroesters et le Tween) sous une épaisseur de 0,5 mm.

Spectres des fractions séparées par chromatographie en couche préparative.

Les résidus d'élution des fractions sont laissés 12 h dans un dessiccateur à P₂O₅, puis repris par le volume adéquat (variant de 2 ml à 0,1 ml suivant l'importance du résidu) de tétrachlorure, à l'exception des fractions IV des sucroesters et du tween qui sont reprises par le chloroforme.

Les spectres sont enregistrés de 2 à 12 μ , sous une épaisseur soit de 0,5 mm, soit de 1 mm.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur *Van Hove* pour sa participation à la partie technique de la chromatographie, ainsi qu'aux Firmes qui ont bien voulu mettre gracieusement à notre disposition les émulsifs étudiés dans ce travail.

Bibliographie

1. Artman N., Michael W., et Alexander J.: J.A.O.C.S. (1967) 372.
2. Chemical Abstract — ((1969) **70**; 19.037 j.
3. Cerdas J., Carlier A., Puisieux F. et Lehir A.: Annales Pharm. Françaises (1967), **25**, 553—559.
4. Cerdas J., Carlier A., Puisieux F. et Lehir A.: Annales Pharm. Francaises (1968), **26**, 239—244.
5. Hummel Dieter: Analyse der Tenside. Carl Hauser Verlag, München (1962).
6. Distler E. et Baur F.: J.A.O.A.C. (1966) **49**, (4), 812—816.
7. Gernert F.: Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung (1968) **138**, (4), 216—220.
8. Gosselé J., Srebrnik S. et Charon C.: Symposium V. — Chromatographie — Electro-phorèse — Presses Académiques Européennes (1969) 573—581.
9. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1962) **64**, 85—92.
10. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1962) **64**, 602—605.
11. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1963) **65**, 482—488.
12. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1964) **66**, 456—460.
13. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1964) **66**, 583—586.
14. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1966) **68**, 1066—1068.
15. Kröller E.: Fette Seife Anstrichmittel (1968) **70**, 119—121.
16. Lehmann G. et Martinod P.: Zeitschr. Leb. Unt. Forsch. (1966) **130**, 269—273.
17. Naudet M., Pasero J. et Biasini S.: Revue française des corps gras (1965) **12**, (8—9), 525—534.
18. Pokorny J. et Heroked O.: Food Technology (1964) **8**, 87—92.
19. Privett O. S. et Blank M. L.: J.A.O.C.S. (1962) **39**, 520.
20. Sahasrabudhe M., Legary J. et Mc Kinley W.: J.A.O.A.C. (1966) **49** (2), 337—340.
21. Sahasrabudhe M.: J.A.O.C.S. (1967) **44**, (7) 376—378.
22. Sahasrabudhe M., Legary J. et Mc Kinley W.: J.A.O.C.S. (1968) **45**, (3), 148—151.
23. Sahasrabudhe M. et coll.: J.A.O.C.S. (1969) **46**, (1) 8—12.
24. Seher A.: Fette Seife Anstrichmittel — (1964) **66**, (5) 371—374.
25. Seher A.: Fette Seife Anstrichmittel — (1969) **71**, 138—144.
26. Shrever A., Heether, Kinght et Swern: Analyt. Chem. — (1950) **22**, 1498.
27. Stahl E.: Dünnschichtchromatographie 2 auf. Springer Verlag, Berlin (1967).
28. Thakkar A., Kuehn P. et Hall N.: American J. of Pharmacy (1967) **139**, (3) 122—125.
29. Wachs W.: Tenside (1965) **2**, (1), 6—10.
30. Wachs W.: Tenside (1965) **2**, (8), 254—256.
31. Wachs W.: Tenside (1967) **4**, (2), 40—42.

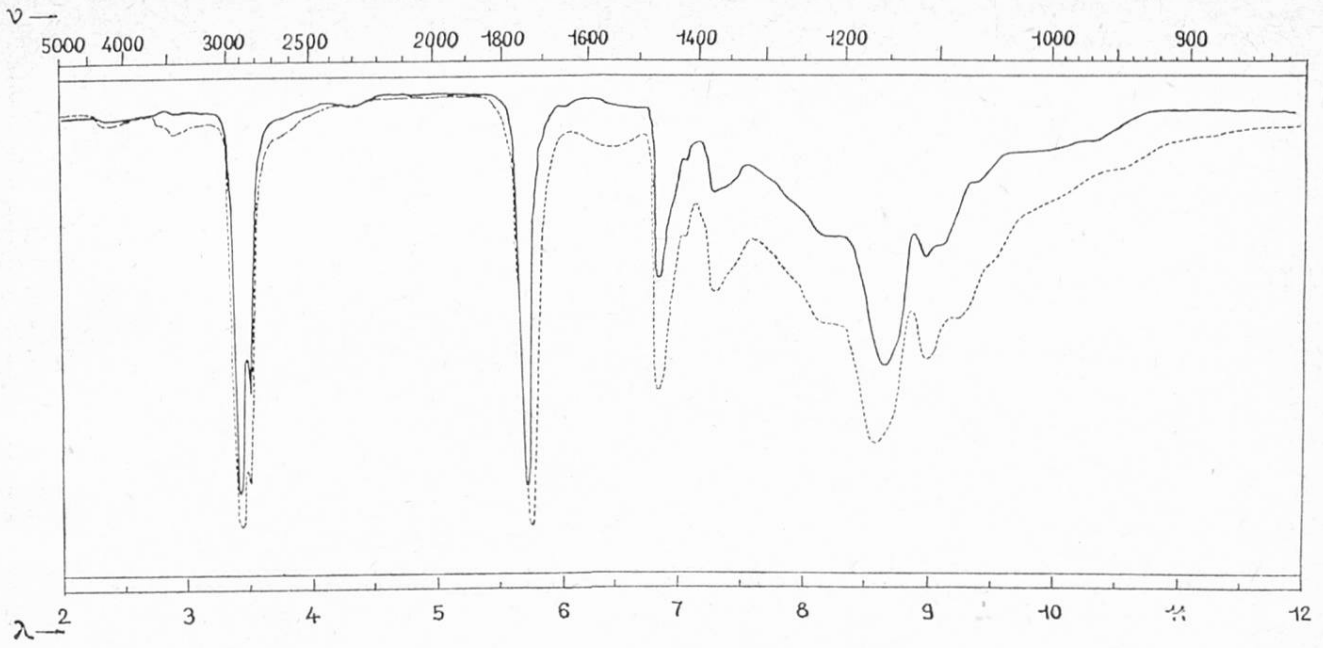


Fig. 1

—— Triglycéride
 - - - Fraction I du monoglycéride
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

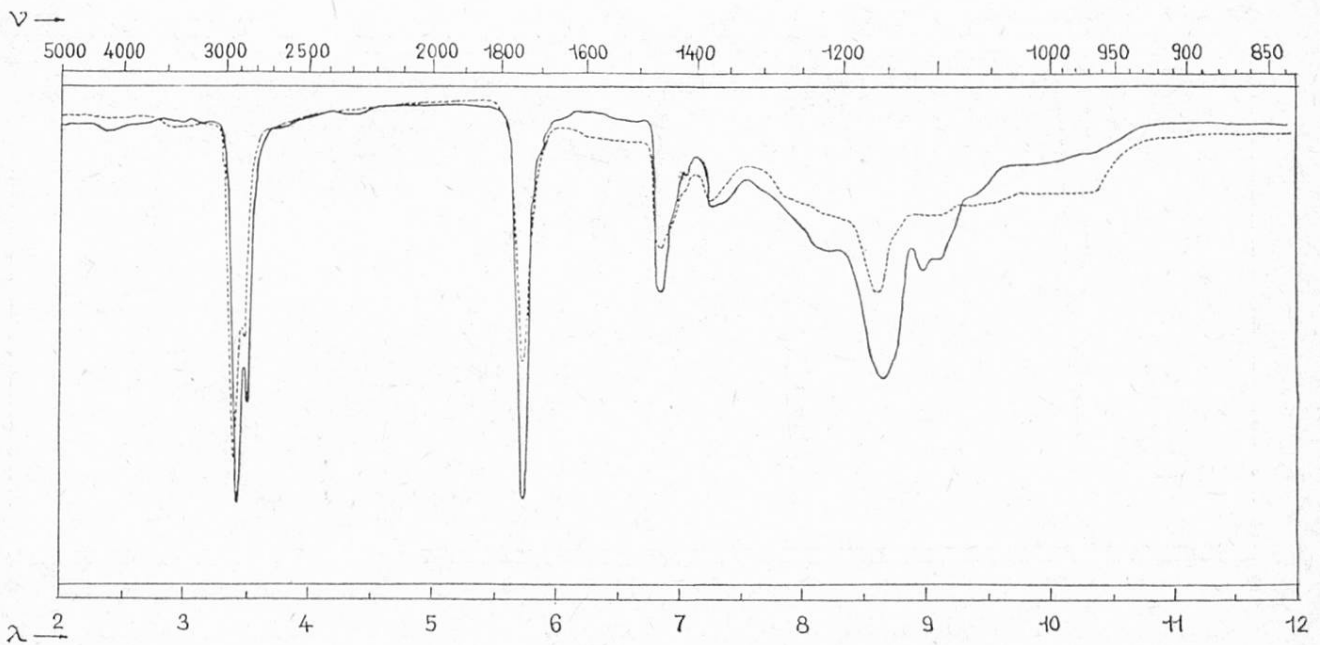


Fig. 2

—— Triglycéride
 - - - Fraction II du monoglycéride = diglycéride
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

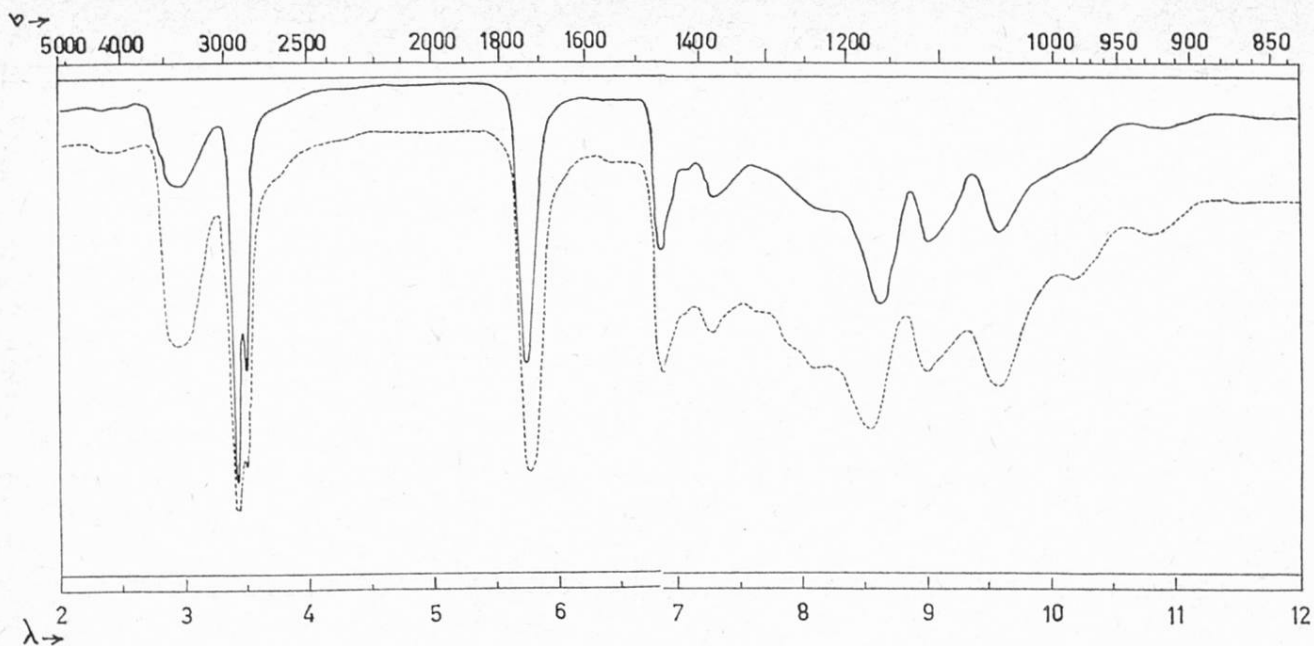


Fig. 3

— Monoglycéride
 - - - Fraction III du monoglycéride
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl₄

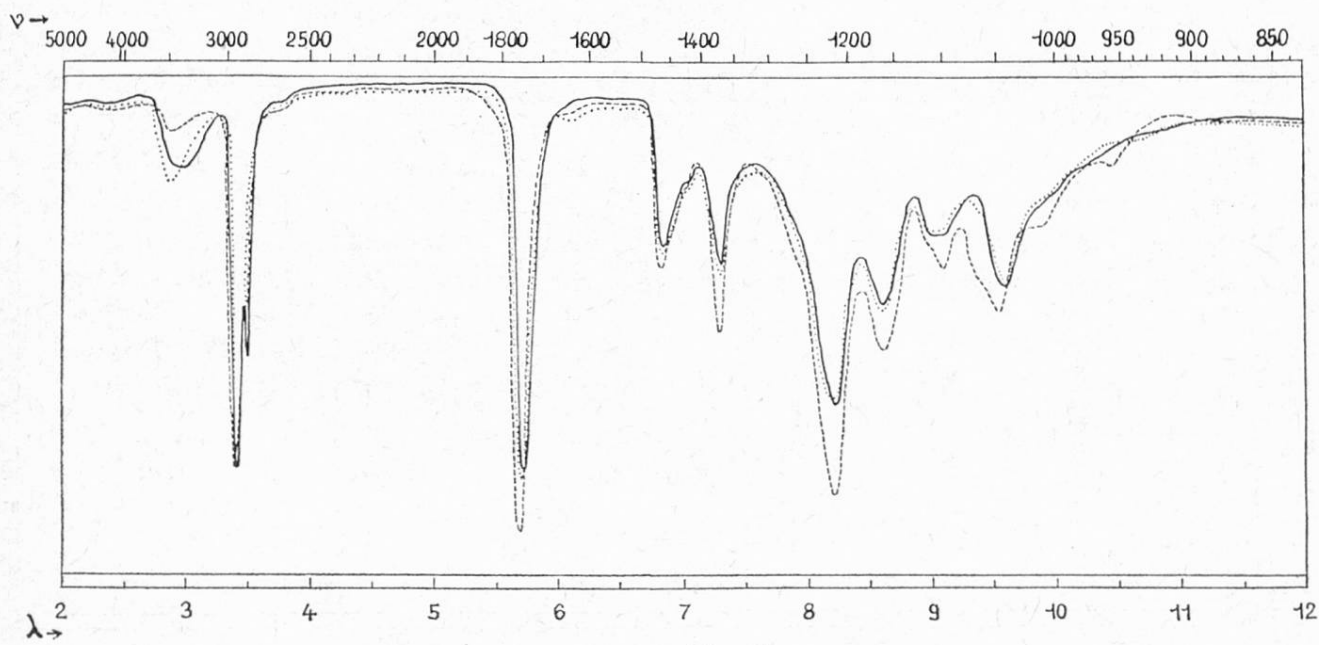


Fig. 4

— Monoglycéride acétylé
 - - - Fraction II du monoglycéride acétylé
 Fraction III du monoglycéride acétylé
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl₄

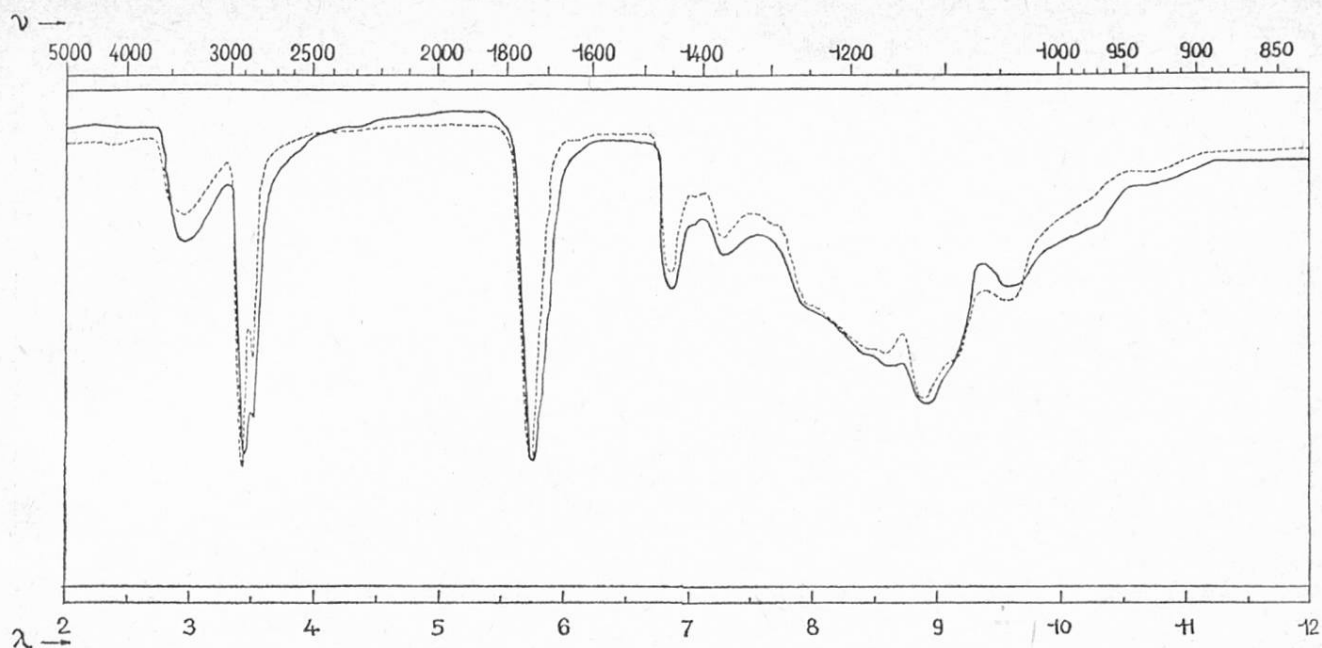


Fig. 5

————— Monoglycérade lactylé
 - - - - - Fraction III du monoglycérade lactylé
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

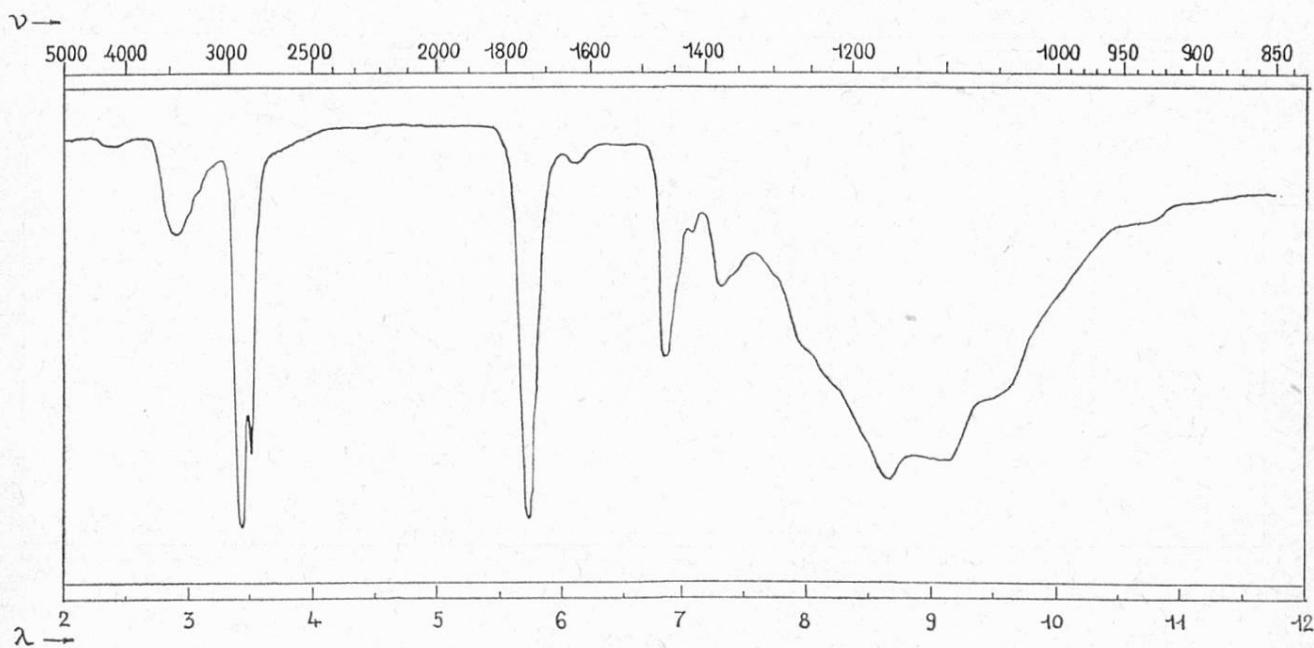


Fig. 6

————— Fraction II B du monoglycérade lactylé
 Spectre enregistré en solution dans le CCl_4

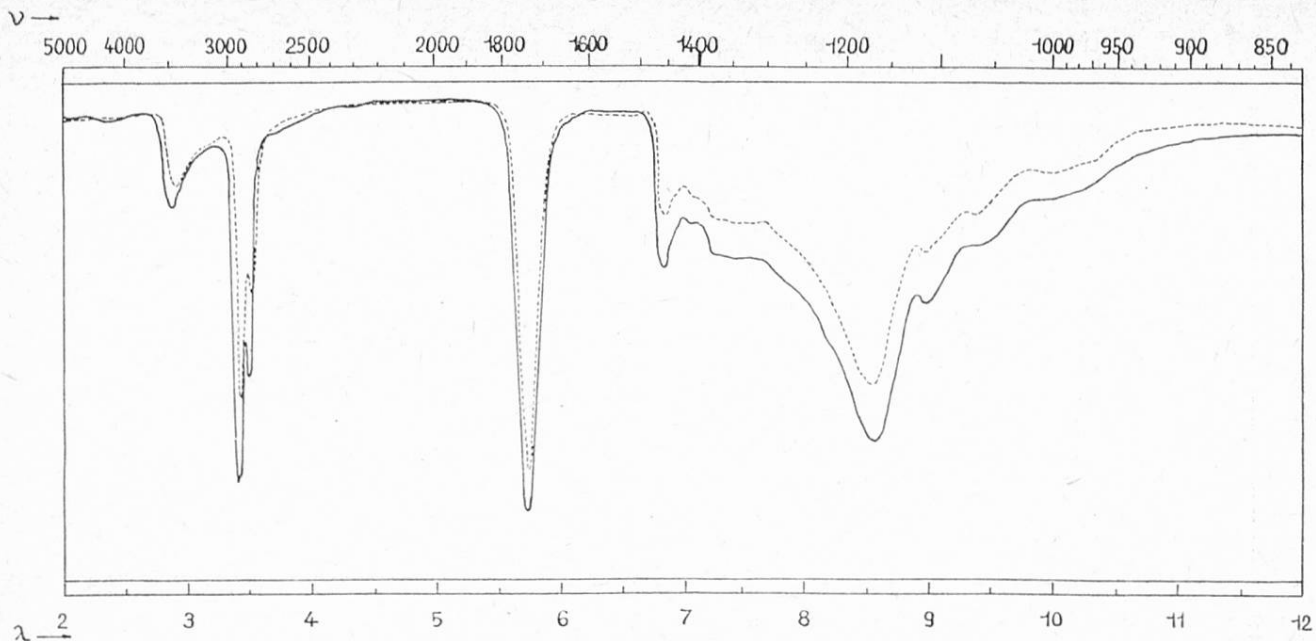


Fig 7

————— Monoglycéride citrylé
 - - - - - Fraction I du monoglycéride citrylé
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

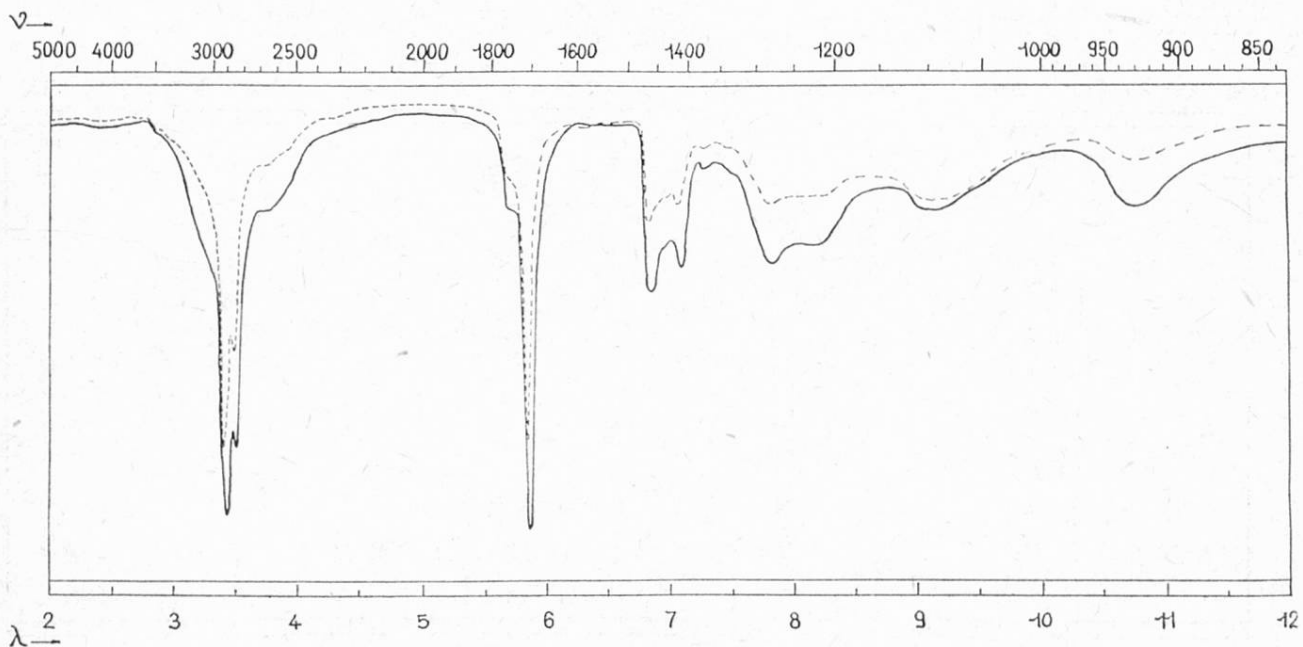


Fig. 8

————— Acide stéarique
 - - - - - Fraction III A du monoglycéride citrylé
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

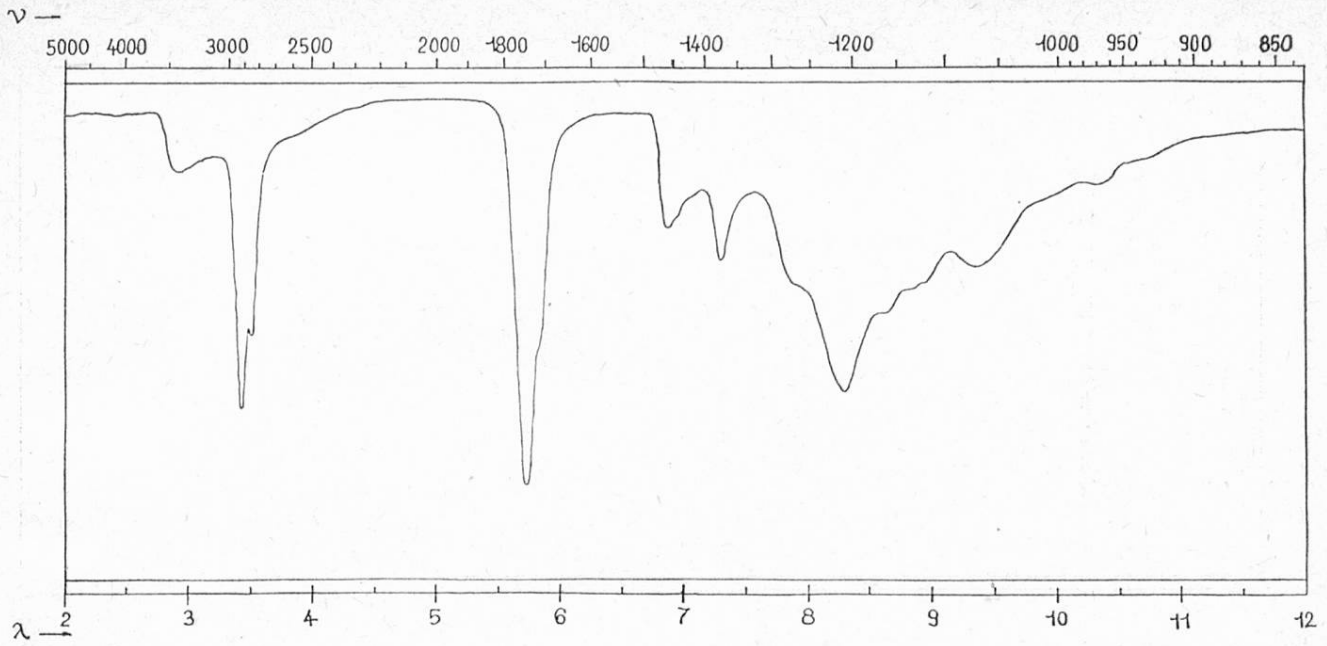


Fig. 9

— Ester d'acide diacétyltartrique et de monoglycéride
 Spectre enregistré en solution dans le CCl_4

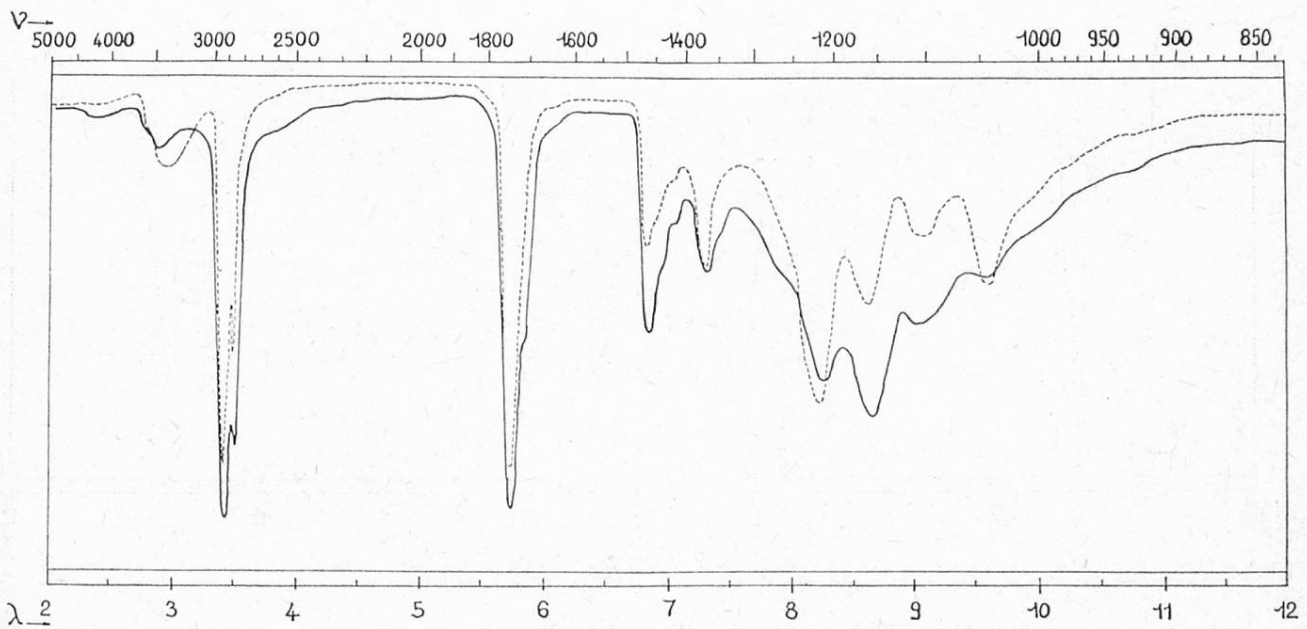


Fig. 10

— Fraction II B ou II C de l'ester d'acide diacétyltartrique de monoglycéride
 - - - Monoglycéride acétylé
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

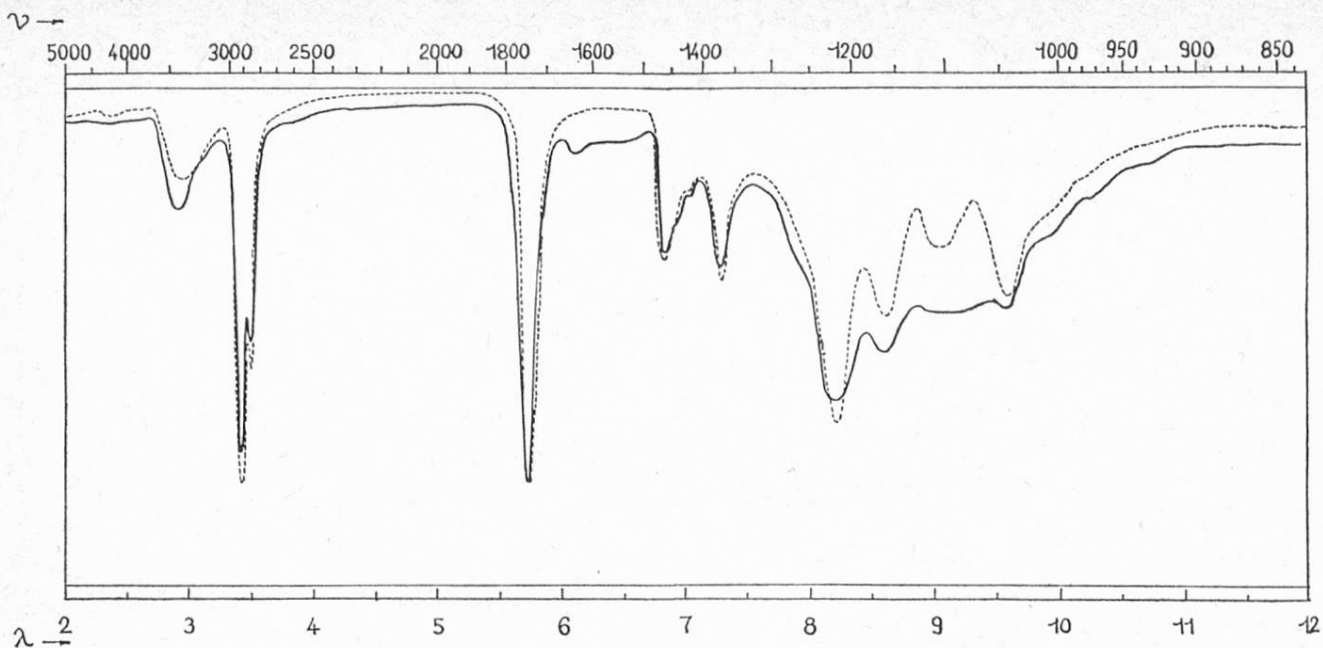


Fig. 11

— Fraction III B de l'ester d'acide diacétyltartrique et de monoglycéride
 - - - Monoglycéride acétylé
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

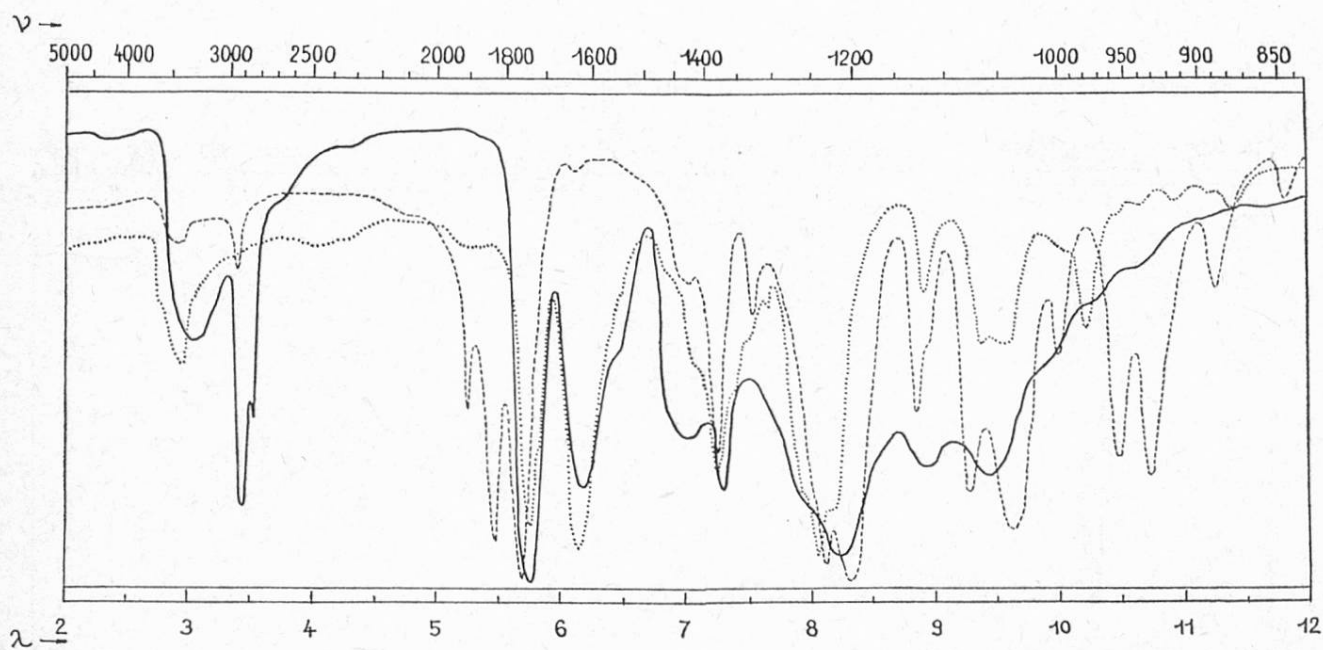


Fig. 12

— Fraction IV de l'ester d'acide diacétyltartrique et de monoglycéride
 Spectre enregistré en solution dans le CCl_4
 - - - Anhydride acétotartrique
 Spectre enregistré en pastille de KBr à 0,5 % (200 mg)
 Produit de réaction de la soude sur l'anhydride acétotartrique
 Spectre enregistré en pastille de KBr à 0,25 % (200 mg)

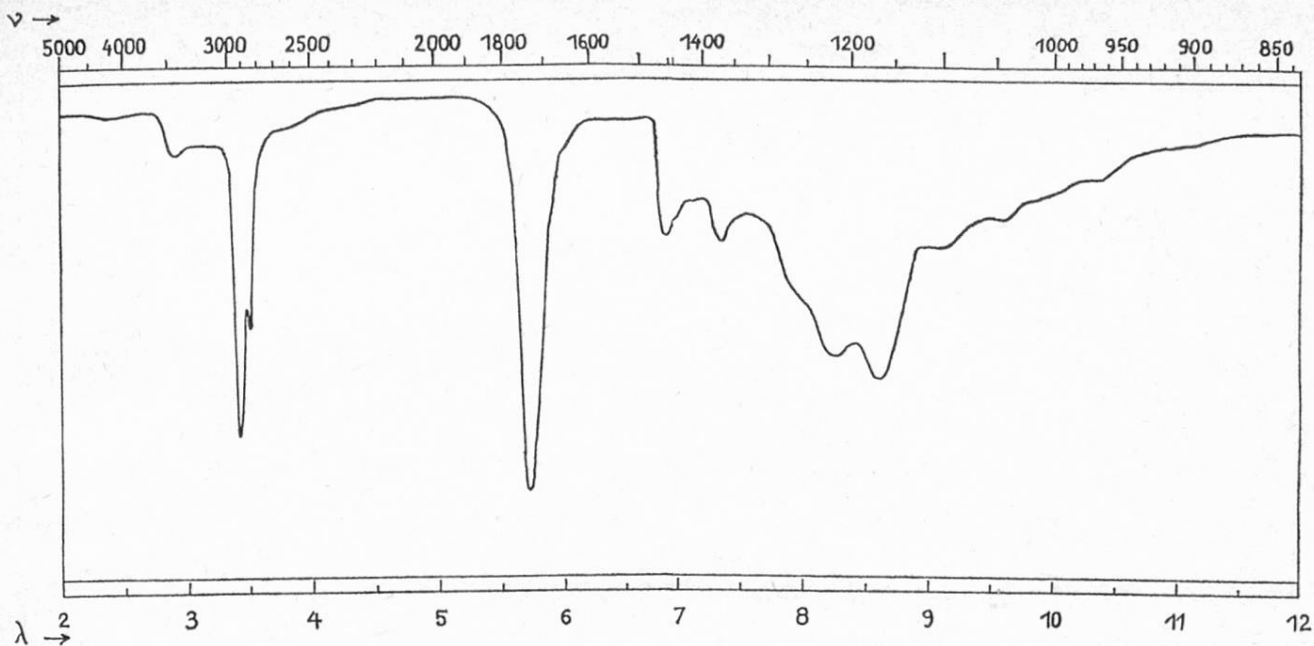


Fig. 13

— Ester de monoglycéride et d'acides citrique et acétique
 Spectre enregistré en solution dans le CCl_4

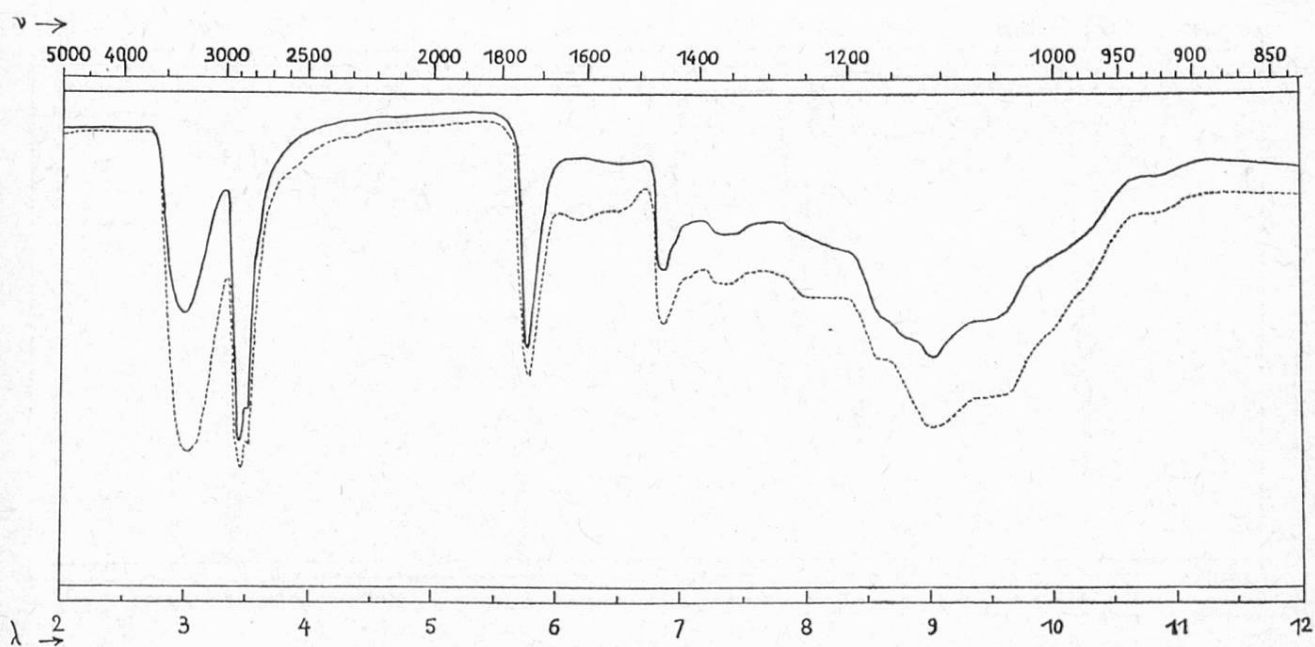


Fig. 14

— Ester d'acide gras et de polyglycérol
 - - - Fraction IV de l'ester d'acide gras et de polyglycérol
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

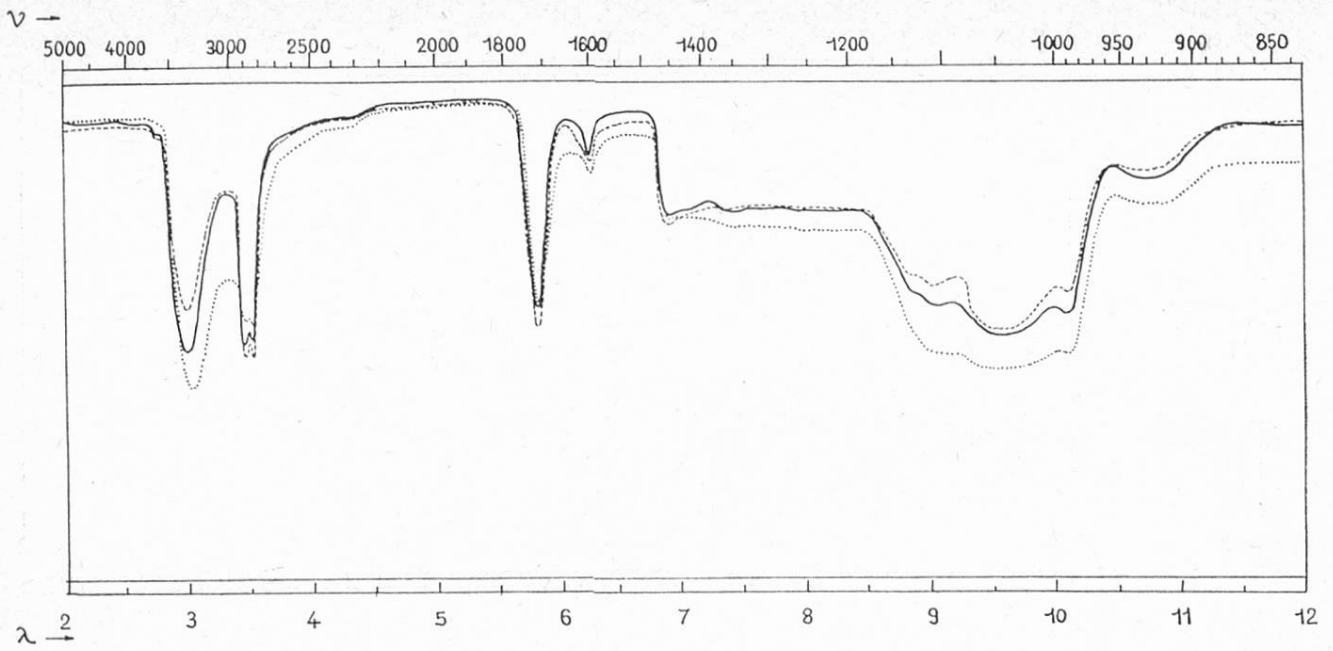


Fig. 15

————— Monopalmitate de saccharose
 - - - - - Dipalmitate de saccharose
 Fraction IV du monopalmitate de saccharose
 Spectres enregistrés en solution dans le CHCl_3

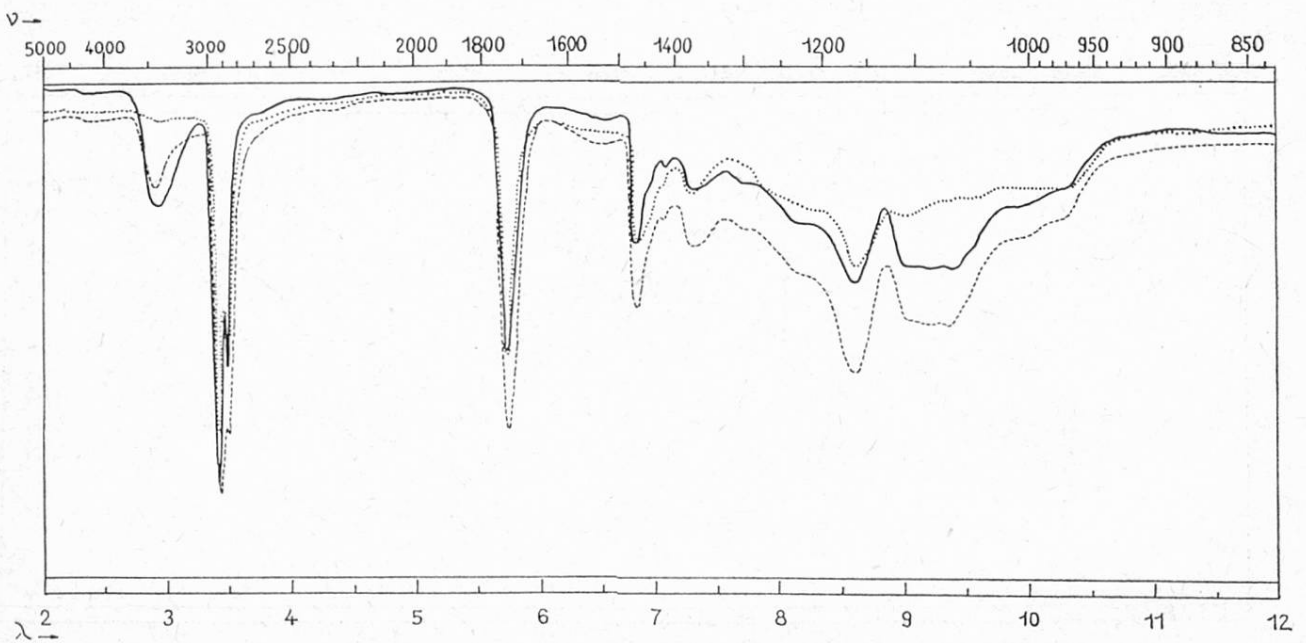


Fig. 16

————— Span
 - - - - - Fraction III du Span
 Diglycéride
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

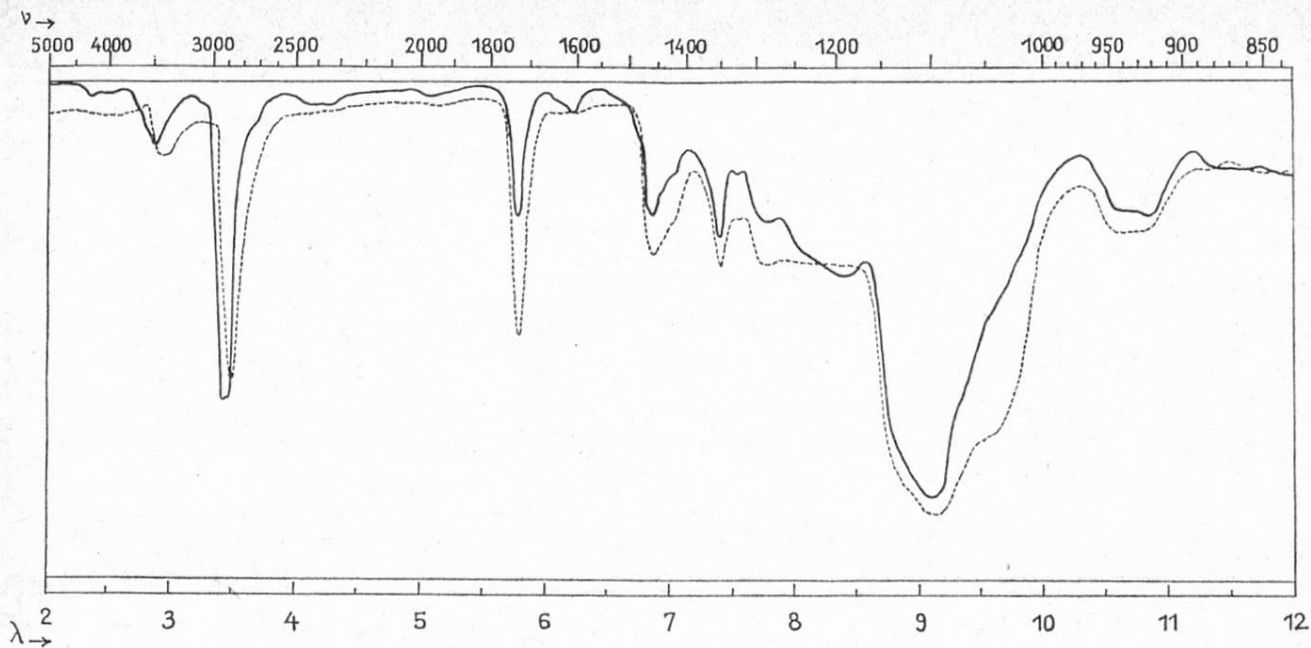


Fig. 17

— Tween
 - - - Fraction IV du Tween
 Spectres enregistrés en solution dans le CHCl_3

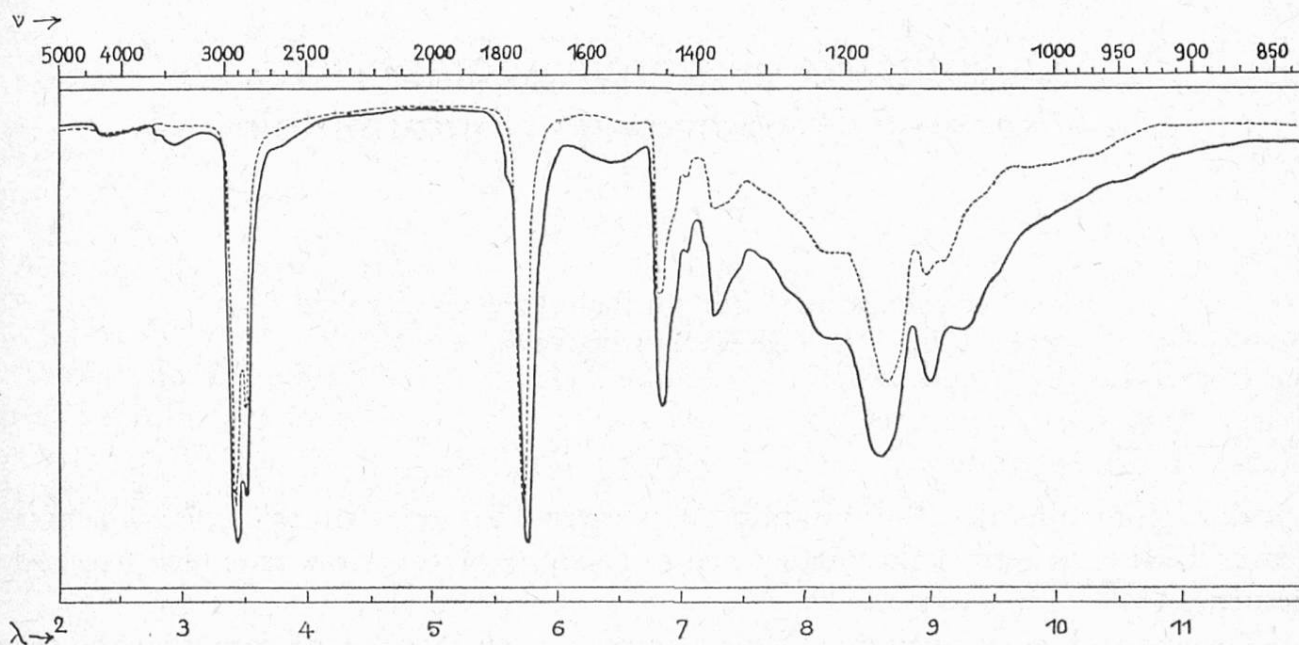


Fig. 18

— Fraction I du mono-distéarate de propylèneglycol
 - - - Triglycéride
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl_4

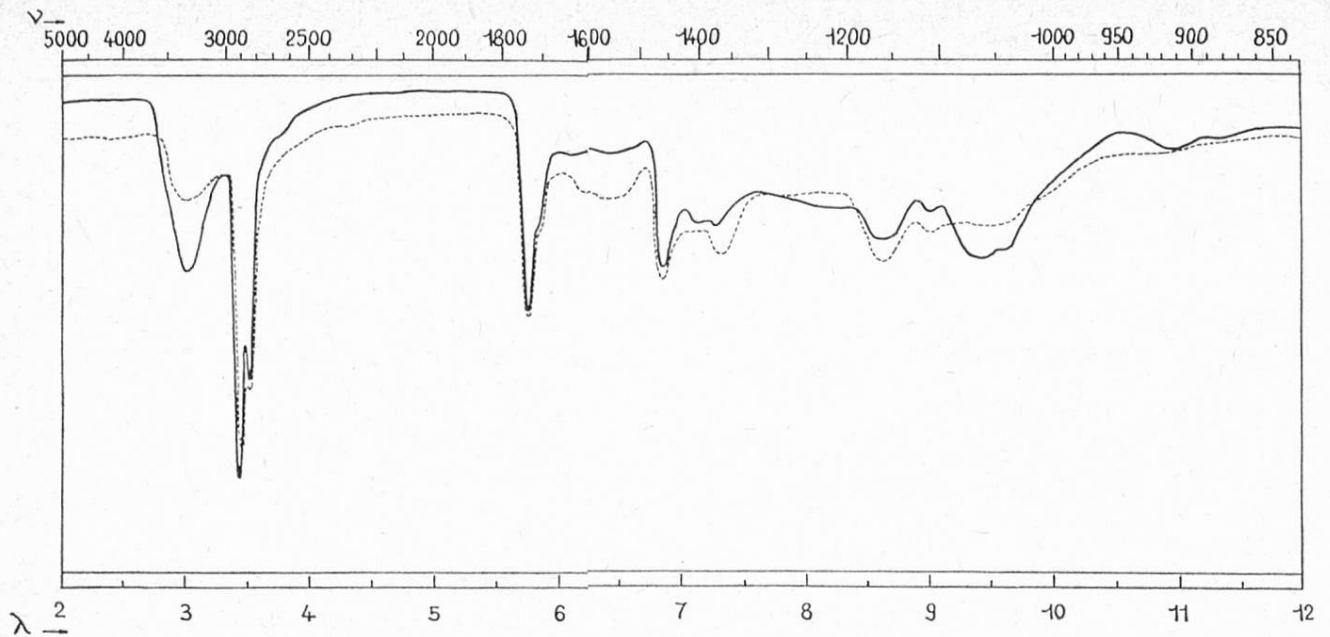


Fig. 19

— Mono-distéarate de propylèneglycol
 - - - Fraction II C du mono-distéarate de propylèneglycol
 Spectres enregistrés en solution dans le CCl₄

Quantitative gaschromatographische Vitamin-E-Bestimmung in Futtermitteln

P. Uebersax

Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie Liebefeld-Bern
 (Direktor: E. Bovay)

1. Einleitung

Zur Kontrolle des Polyvitamin-Präparaten, Vitamin-Mineralstoffkonzentrationen und Mischfuttermitteln zugesetzten α -Tocopherolacetates wurde eine Methode gesucht.

Gegenstand einer weiteren Arbeit wird die einfache gaschromatographische Bestimmung der in Mischfutterkomponenten *natürlicherweise* vorhandenen Tocopherole sein.

Aus Gründen der Einfachheit und Zeitersparnis muß sich die Methode zur *routinemäßigen* gaschromatographischen Bestimmung eignen. Zu Kontrollzwecken