

# **Analyse des triglycérides. Partie II, Validation d'une méthode de régression multilinéaire pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait = Analysis of triglycerides. Part II, Validation of a multilinear regression method for the determin...**

Autor(en): **Collomb, Marius / Spahni, Monika / Bühler, Tina**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **89 (1998)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983134>

## **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.

## Analyse des triglycérides

### II. Validation d'une méthode de régression multilinéaire pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait

Analysis of Triglycerides. II. Validation of a Multilinear Regression Method for the Determination of Foreign Fats in Milk Fat

*Key words:* Triglyceride, Foreign fat, Analysis, Gaschromatography

*Marius Collomb, Monika Spahni et Tina Bühler*  
Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld-Berne

#### Introduction

Ces dernières années, de nombreux mélanges de graisse de lait et de graisses végétales ont été commercialisés (1, 2). Par rapport au beurre pur, les fabricants ont généralement essayé d'obtenir un produit meilleur marché, amélioré du point de vue nutritionnel et d'une meilleure tartinabilité à la température de l'armoire frigorifique. Les chimistes des laboratoires de contrôle sont donc confrontés à la caractérisation de ces mélanges.

Le dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait a fait l'objet de nombreuses publications (3–8). Il est basé sur la détermination des triglycérides (TG) par chromatographie gaz/liquide selon *Precht* et al. (3–5, 8). Ces auteurs ont développé des équations de régression multilinéaire qui permettent de calculer la teneur en graisses étrangères dans la graisse de lait. Cette méthode a été publiée en tant que normes allemande (*DIN*) (3) et européenne (5). Elle permet d'analyser aussi bien des graisses d'origine végétale comme des huiles de colza, d'arachide, etc. que des graisses d'origine animale comme le saindoux ou des suifs. La limite de détection de telles analyses se situe entre 1 et 6,4% de graisses étrangères dans la graisse de lait suivant les mélanges et les méthodes d'évaluation statistique utilisées (3–6).

Le but du présent travail consiste à valider la méthode de dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait de vache et à tester si les équations déterminées par *Precht* pour l'Allemagne sont également valables pour les beurres d'origine suisse.

## Partie expérimentale

La méthode de dosage des TG (appareillage, réactifs, substances de référence, préparation des échantillons, conditions chromatographiques et détermination des facteurs de correction ont été décrits dans la partie I (8).

### *Echantillons*

La graisse de lait est purifiée par filtrage de beurre sur filtre hydrophobe (Schleicher Schüll Selecta 597 ½ hy) à env. 50 °C dans une étuve. Il s'agit de beurres fabriqués durant différentes saisons de l'année provenant de l'ensemble de la Suisse.

### *Détermination des graisses étrangères dans la graisse de lait*

#### *Analyse qualitative d'une adultération*

*Precht* (3) a établi par régressions multilinéaires des équations dont les sommes normées à 100 (valeurs de *S*) constituent des valeurs limites. Lorsqu'elles sont dépassées, ces sommes constituent de bons indices d'une adjonction de graisses étrangères à la graisse de lait. Le tableau 1 donne les équations nécessaires au calcul

Tableau 1. Equations selon *Precht* (3) obtenues par régressions multilinéaires pour le calcul des teneurs en graisses étrangères dans la graisse de lait de vache

Equation générale pour la détermination de toutes les sortes de graisses étrangères: $-2,7575 \cdot C_{26} + 6,4077 \cdot C_{28} + 5,5437 \cdot C_{30} - 15,3247 \cdot C_{32} + 6,260 \cdot C_{34} + 8,0108 \cdot C_{40} - 5,0336 \cdot C_{42} + 0,6356 \cdot C_{44} + 6,0171 \cdot C_{46} = S$ ; $SD = 0,85114$
Equation spécifique pour les huiles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogéné: $2,0983 \cdot C_{30} + 0,7288 \cdot C_{34} + 0,6927 \cdot C_{36} + 0,6353 \cdot C_{38} + 3,7452 \cdot C_{40} - 1,2929 \cdot C_{42} + 1,3544 \cdot C_{44} + 1,7013 \cdot C_{46} + 2,5283 \cdot C_{50} = S$ ; $SD = 0,38157$
Equation spécifique pour les graisses de coprah et de palmiste: $3,7453 \cdot C_{32} + 1,1134 \cdot C_{36} + 1,3648 \cdot C_{38} + 2,1544 \cdot C_{42} + 0,4273 \cdot C_{44} + 0,5809 \cdot C_{46} + 1,2926 \cdot C_{48} + 1,0306 \cdot C_{50} + 0,9953 \cdot C_{52} + 1,2396 \cdot C_{54} = S$ ; $SD = 0,11323$
Equation spécifique pour l'huile de palme et le suif de bœuf: $3,6644 \cdot C_{28} + 5,2297 \cdot C_{30} - 12,5073 \cdot C_{32} + 4,4285 \cdot C_{34} - 0,2010 \cdot C_{36} + 1,2791 \cdot C_{38} + 6,7433 \cdot C_{40} - 4,2714 \cdot C_{42} + 6,3739 \cdot C_{46} = S$ ; $SD = 0,81094$
Equation spécifique pour le saindoux: $6,5125 \cdot C_{26} + 1,2052 \cdot C_{32} + 1,7336 \cdot C_{34} + 1,7557 \cdot C_{36} + 2,2325 \cdot C_{42} + 2,8006 \cdot C_{46} + 2,5432 \cdot C_{52} + 0,9892 \cdot C_{54} = S$ ; $SD = 0,39897$

C26...C54: Nombre de carbone acylés sur la chaîne des acides gras

SD: Ecart-type des sommes *S*

de l'adultération de la graisse de lait de vache avec des graisses étrangères connues et inconnues.

Pour la détermination qualitative d'une adultération d'un échantillon de composition inconnue, on introduit les valeurs de la composition en TG dans l'équation générale et dans les 4 équations particulières. L'utilisation des 5 équations est nécessaire en raison des limites de détection parfois trop élevées obtenues pour des sortes de graisses non mentionnées dans les équations particulières.

Le tableau 2 donne les domaines de  $S$  pour une probabilité de  $< 0,01$  ainsi que les différences critiques pour une analyse à double. Les différences critiques ont été calculées par *Precht* avec les résultats d'un essai collaboratif (5). Selon ce dernier auteur, elles devraient être prises en considération lorsqu'une limite de  $S$  est dépassée.

Tableau 2. Valeurs limites de  $S$  (3) et différences critiques (5, 7) pour la graisse de lait de vache ( $P = < 0,01$ )

Equations	Limites de $S$	Différences critiques lors d'analyses à double
Générale	95,68–104,32	94,58–105,42
Pour les huiles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogéné	98,05–101,95	97,34–102,57
Pour les graisses de coprah et de palmiste	99,42–100,58	99,14–100,86
Pour l'huile de palme et le suif de bœuf	95,90–104,10	94,91–105,09
Pour le saindoux	97,96–102,04	97,65–102,35

### Analyse quantitative

Pour le dosage quantitatif des graisses étrangères dans la graisse de lait de vache, on utilise l'équation suivante:

$$X = 100 \cdot \frac{|100 - S|}{|100 - S_F|}$$

$X$  = Teneur (g/100 g) d'une graisse étrangère ou d'un mélange inconnu de graisses étrangères dans la graisse de lait de vache

$S$  = Somme normée à 100 calculée selon les équations du tableau 1

$S_F$  = Valeur de  $S$  pour diverses graisses non laitières pures

Le tableau 3 donne diverses valeurs de  $S_F$  pour différentes graisses non laitières pures.

Lorsque la graisse non laitière est connue, on utilisera les équations particulières du tableau 1 et on introduira les valeurs de  $S_F$  données dans le tableau 3.

Lorsque la graisse étrangère est inconnue, on utilisera l'équation générale du tableau 1 et on introduira une valeur de  $S_F$  égale à 7,46. Selon *Precht* (3), on obtient également de bons résultats en employant l'équation pour l'huile de palme et le suif de bœuf avec une valeur de  $S_F$  égale à 10,57.

*Remarque:*

Les graisses laitières fractionnées sont en général détectées comme graisses de lait non modifiées sauf dans les cas extrêmes comme c'est le cas dans les fractions dures obtenues à env. 30 °C avec de faibles rendements ou par extraction hypercritique à l'aide de gaz carbonique (3).

Tableau 3. Valeurs de  $S_F$  pour différentes graisses étrangères (3)

Graisse étrangère	$S_F$
Huile de soja	8,18
Huile de tournesol	9,43
Huile d'olive	12,75
Graisse de coprah	118,13
Huile de palme	7,55
Huile de palmiste	112,32
Huile de colza	3,30
Huile de semences de lin	4,44
Huile de germes de blé	27,45
Huile de germes de maïs	9,29
Huile de semences de coton	41,18
Saindoux	177,55
Suif de bœuf	17,56
Huile de poisson hydrogéné	64,12

## Résultats et discussion

### *Composition en triglycérides des beurres suisses*

Le tableau 4 donne la composition en triglycérides de 90 beurres d'origine suisse.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus par *Precht* (9) pour l'Allemagne et par *Renterghem* (7) pour la Belgique.

Tableau 4. Composition relative en triglycérides (%) de beurres suisses fabriqués durant différentes périodes de l'année provenant de l'ensemble de la Suisse ( $n = 90$ )

Triglycéride	Minimum	Moyenne	Médiane	Maximum	Ecart-type	Coeff. de variation (%)
C24	0,04	0,05	0,05	0,10	0,01	20,00
Cholestérol	0,29	0,32	0,32	0,39	0,02	6,25
C26	0,22	0,26	0,26	0,33	0,02	7,69
C28	0,50	0,59	0,60	0,70	0,04	6,78
C30	0,95	1,14	1,15	1,29	0,09	7,89
C32	2,05	2,40	2,41	2,80	0,20	8,33
C34	5,14	5,75	5,69	6,78	0,43	7,47
C36	9,91	10,62	10,47	12,13	0,58	5,46
C38	12,15	12,52	12,51	13,05	0,20	1,60
C40	9,34	9,96	10,02	10,34	0,23	2,31
C42	5,99	6,61	6,61	7,24	0,33	4,99
C44	5,29	6,01	5,95	6,87	0,40	6,66
C46	6,17	6,82	6,75	7,64	0,35	5,13
C48	8,35	8,73	8,68	9,28	0,21	2,41
C50	10,41	11,30	11,29	12,14	0,46	4,07
C52	8,50	11,00	11,16	13,02	1,05	9,55
C54	3,75	5,92	6,11	7,22	0,95	16,05

#### *Contrôle des valeurs limites de S pour les beurres d'origine suisse*

Pour les 90 beurres, les valeurs de  $S$  ont été calculées selon les 5 équations données dans le tableau 1. Toutes les valeurs de  $S$  se situent entre les limites déterminées par *Precht* (3). Le tableau 5 présente ces valeurs.

On constate que toutes les valeurs calculées sont proches de 100,00, valeur attendue pour des conditions optimales. Cela signifie que les équations proposées par *Precht* (3), basées sur l'analyse des triglycérides de 755 graisses de lait allemandes, peuvent être utilisées telles quelles pour la Suisse.

#### *Contrôle des écarts-types des valeurs de S pour les beurres d'origine suisse*

Le tableau 6 présente les écarts-types des valeurs de  $S$  obtenus. Ils sont comparés à ceux calculés par *Precht* (3).

On constate que les écarts-types des valeurs de  $S$  sont très proches de ceux calculés par *Precht*.

#### *Contrôle de la répétabilité de la méthode*

La répétabilité ( $r$ ) du dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait de vache a été déterminée sur la base de l'analyse à double de 35 beurres fabriqués

Tableau 5. Valeurs de *S* calculées pour les 90 beurres suisses avec les 5 équations présentées dans le tableau 1

Equation	Minimum	Moyenne	Médiane	Maximum	Limites selon (Precht (3))
Générale	97,82	99,87	99,89	102,24	95,68–104,32
Pour les huiles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de semences de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogénée	98,13	98,95	98,90	99,94	98,05–101,95
Pour les graisses de coprah et de palmiste	99,58	99,89	99,90	100,31	99,42–100,58
Pour l'huile de palme et le suif de bœuf	98,05	99,77	99,74	102,13	95,90–104,10
Pour le saindoux	100,06	100,87	100,88	101,54	97,96–102,04

durant les différentes périodes de l'année et provenant de l'ensemble de la Suisse. Elle a été calculée selon l'équation suivante:

$$Sr = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{2m}}$$

$$r = 2,83 \cdot Sr$$

Tableau 6. Ecart-types des valeurs de *S* pour les 90 beurres suisses comparées à ceux donnés par Precht (3)

Equation	Ecart-type des valeurs de <i>S</i> (FAM)	Ecart-type des valeurs de <i>S</i> (Precht)
Générale	0,85	0,85
Pour les huiles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de semences de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogénée	0,39	0,38
Pour les graisses de coprah et de palmiste	0,15	0,11
Pour l'huile de palme et le suif de bœuf	0,73	0,81
Pour le saindoux	0,32	0,40

$d_i$  = différences entre les dosages à double

$m$  = nombre de dosage à double

Le tableau 7 présente la répétabilité obtenue à la FAM comparée à celle obtenue par *Precht* (3) sur la base d'un essai collaboratif (5).

On remarque à nouveau l'excellente concordance entre les valeurs obtenues à la FAM et celles de *Precht*.

La différence entre deux valeurs de  $S$ , obtenues sur un produit identique soumis au même essai par le même analyste, dans un court intervalle de temps, ne doit pas dépasser les valeurs tabulées.

Tableau 7. Répétabilité ( $r$ ) (g/100 g) des valeurs de  $S$  pour 35 graisses laitières suisses analysées à double comparée à celles calculées par *Precht* (3)

Equation	$r$ (FAM)	$r$ (Precht)
Générale	1,06	1,49
Pour les huiles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de semences de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogénée	0,65	0,67
Pour les graisses de coprah et de palmiste	0,24	0,12
Pour l'huile de palme et le suif de bœuf	1,00	1,20
Pour le saindoux	0,58	0,58

### *Reproductibilité de la méthode*

La reproductibilité ( $R$ ) ne peut être calculée qu'avec les résultats d'un essai collaboratif. Ce dernier n'a pas été entrepris dans le cadre du présent travail. On se référera donc aux valeurs de  $R$  calculées par *Precht* (3) pour diverses huiles végétales et animales publiée dans la norme DIN 10336. Le tableau 8 présente ces valeurs.

La différence entre deux résultats (valeurs de  $S$ ) distincts et indépendants obtenue par divers opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur un

Tableau 8. Reproductibilité  $R$  (g/100 g) des valeurs de  $S$  selon *Precht* (3)

Equation	$R$
Générale	2,07
Pour les huiles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de semences de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogénée	1,08
Pour les graisses de coprah et de palmiste	0,40
Pour l'huile de palme et le suif de bœuf	1,81
Pour le saindoux	0,60



produit identique soumis au même essai, ne doit pas dépasser les valeurs de *R* données dans ce tableau.

### Conclusion

On constate que la composition en triglycérides des beurres suisses est en tout point comparable à celle des beurres allemands et belges et se situe dans les limites définies par différents auteurs. Les valeurs de régression calculées pour la Suisse se situent toutes dans les limites fixées par *Precht* pour une probabilité  $< 0,01$ . On constate également que les écarts-types des valeurs de régression ainsi que les répétabilités des mesures sont très proches de celles obtenues par *Precht*. Les équations proposées par cet auteur, basées sur l'analyse de 755 graisses de lait de vache allemandes, sont donc aussi utilisables pour la Suisse.

### Remerciements

Les auteurs remercient Messieurs *R. Daniel* et *J.O. Bosset* pour la lecture critique du manuscrit.

### Résumé

Le présent travail valide les équations proposées par *Precht* pour le contrôle de la pureté des beurres sur la base de 90 beurres fabriqués durant les différentes saisons de l'année et provenant de l'ensemble de la Suisse. La composition en triglycérides des échantillons analysés donne des valeurs de régression qui se situent toutes dans les limites proposées par cet auteur. Les équations calculées à partir de 755 graisses de lait allemandes sont donc aussi utilisables telles quelles pour la Suisse.

### Zusammenfassung

Die durch *Precht* vorgeschlagenen Gleichungen für die Reinheitskontrolle der Butter wurden auf 90 Butter getestet. Diese Butter stammen aus der ganzen Schweiz und wurden in verschiedenen Jahreszeiten fabriziert. Die Triglyceridzusammensetzungen der analysierten Proben geben Regressionswerte, die alle zwischen den vorgeschlagenen Grenzen liegen. Man kann daher behaupten, dass diese Gleichungen, die aus 755 deutschen Milchfetten gerechnet wurden, auch für die Schweiz gültig sind.

### Summary

The use of formulae to control the purity of butter fat, as proposed by *Precht*, were checked on 90 Swiss butter samples. The butter came from all over Switzerland and was produced during all seasons of the year. The triglyceride composition gave regression results

that are all well within the proposed limits. This means that the formulae proposed by Precht and based on the analysis of 755 German milk fats, are also valid for Swiss butter.

### *Bibliographie*

1. *FIL/IDF*: The present and future importance of imitation dairy products. Bull. **239**, 1–19 (1989).
2. *Collomb, M. et Spahni, Monika*: Adulteration des produits laitiers. Revue des critères analytiques de détection de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre. Trav. chim. aliment. hyg. **82**, 615–662 (1991).
3. *Deutsches Institut für Normen*: Nachweis und Bestimmung von Fremdfetten in Milchfett anhand einer gaschromatographischen Triglyceridanalyse, DIN 10336 (1994).
4. *Commission of the European Communities*: Reference method for the detection of foreign fats in milk fat by gas chromatographic analysis of triglycerides. Doc. VI / 2648/94.
5. *Commission of the European Communities*: Consideration of results submitted from the first to sixth EEC collaborative trial: Determination of triglycerides in milk fat. Doc. VI / 2644 / 91, Doc. VI / 1919 / 92, Doc. VI / 3842 / 92, Doc. VI / 5317 / 92, Doc. VI / 4604 / 93.
6. *Lipp, M.*: Determination of the adulteration of butter fat by its triglyceride composition obtained by GC. A comparison of the suitability of PLS and neural networks. Food Chemistry **55** (4), 389–395 (1996).
7. *Van Renterghem, R.*: The triglyceride composition of belgian butter in view of EU controls on milk fat purity. Milchwissenschaft **52** (2), 79–82 (1997).
8. *Collomb, M., Spahni, M. et Bühler, T.*: Analyse des triglycérides. I. Optimisation et validation d'une méthode GC rapide et application à diverses graisses végétales et animales. Trav. chim. aliment. hyg. **89**, ... (1998).
9. *Frede, E., Precht, D. und Timmen, H.*: Lipide: Fettsäuren, Fette und Fettbegleitstoffe einschliesslich fettlöslicher Vitamine. *Schlimme, E. (ed.)*, Kompendium zur milchwirtschaftlichen Chemie, 57–78. VV-GmbH Volkswirtschaftlicher Verlag, München 1990.

Dr Marius Collomb  
Monika Spahni  
Tina Bühler  
Station fédérale de recherches  
laitières de Liebefeld  
CH-3003 Berne