

De la fiche technique « producteur » au cahier des charges « utilisateur »

Pierre-Yves VIGNERON
Béatrice PASTUREL

Lesieur R&D, 101, route de Bourbourg,
59210 Coudekerque-Branche
<pvigneron@lesieur.fr>
<bpasturel@lesieur.fr>

Abstract: Production of refined or flavored vegetable oils requires to be close to the expectations of the customers (industry, catering, consumers). From technical data established by the producer taking into account his own constraints and the products characteristics, appropriate specifications are set up. The document includes different parts such as technical information concerning the raw material, the final product, the packaging but also the procedures and the organisation to insure the quality of the product along the process. More over, the producer must pay attention to the specific request from the consumers ; this includes nutritional information, safety insurance, advices about uses and storage conditions. To provide efficient answers, the producer has to build up preliminary files conducted by R&D. This policy is all the more necessary because the producer promotes commercial brands.

Key words: specifications, criteria of quality, labelling, control plan

Produire des huiles végétales raffinées et des huiles végétales à goût nécessite de la part de l'industriel d'établir des spécifications à même de répondre aux attentes de leurs clients.

Si l'on synthétise les demandes de l'ensemble des clients, la répartition est différente, selon que l'acheteur est un industriel, un opérateur de la grande distribution (GMS), un utilisateur en restauration hors foyer (RHF) ou un consommateur.

En exemple, le *tableau 1* répertorie les rubriques les plus fréquemment abordées par les clients industriels en 2004 dans notre société.

Les questions techniques portent sur :

- le site de production,
- le produit et ses caractéristiques physico-chimiques,
- le procédé de fabrication,
- L'élimination des contaminants.

Les questions d'actualité concernent dans l'ordre de fréquence :

- les caractères éventuels OGM ou allergènes des produits ;
- l'origine des matières premières ;
- la sécurité alimentaire et l'absence de certains contaminants ;

Tableau 1.

	Clients industriels	Autres (RHF, GMS, clients, etc.)
Questions techniques	37 %	20 %
Questions d'actualité	48 %	70 %
Demandes de certificats	12 %	8 %
Questions diverses spécifiques	3 %	2 %

- la traçabilité et la gestion de crise ;
- la nutrition (acides gras trans, oméga 3, vitamines, etc.).

Les demandes de certificats sont diverses et concernent le plus souvent la certification ISO 9001 des usines, le caractère Casher, parfois des attestations de non-hydrogénation, de non-ionisation.

Les questions diverses peuvent avoir trait aux problèmes de transport et de livraison, d'étiquetage du produit, de réglementation, et éventuellement des questions d'environnement (traitement des emballages, des sous-produits, etc.).

Bien sûr, certains clients industriels peuvent avoir des demandes spécifiques à formuler car ils sont soumis à des réglementations particulières (par exemple : alimentation infantile, alimentation animale, cosmétique, pharmacie...).

Schématiquement, on constate que les dossiers constitués pour les industriels comportent à leur demande beaucoup de renseignements physico-chimiques et spécifiques alors que les cahiers des charges de la grande distribution couvrent un domaine plus large à la fois technique et pratique depuis la réception des matières premières jusqu'à l'expédition des produits finis.

Cette exigence est probablement due au fait qu'il y a un partage de responsabilités entre la centrale d'achat et le fabricant des produits à la marque du distributeur.

Un cahier des charges Distributeur comporte donc généralement les différents chapitres que nous avons listés ci-dessous.

1) Informations figurant sur l'étiquette :

- Dénomination commerciale et réglementaire.
- Ingrédients.
- Valeur énergétique et valeurs nutritionnelles moyennes (protides, glucides, lipides « dont saturés, mono-insaturés, polyinsaturés ($\omega 6$ et $\omega 3$) », vitamines, cholestérol, etc.).
- Volume net.
- Date limite d'utilisation optimale (DLUO).
- Conseils de conservation.
- Conseils d'utilisation.
- Marquage (DLUO, code emballeur, adresse du service consommateurs).
- Etc.

2) Caractéristiques techniques du produit mis en vente

- Certains paramètres physico-chimiques (acidité oléique, alcalinité, phosphore résiduel, humidité, indice de peroxydes, composition en acides gras avec les tolérances, note à l'analyse sensorielle).
- Description (aspect, couleur, texture, goût).
- Date limite d'utilisation optimale.

3) Ingrédients mis en œuvre

- Origines géographiques des matières premières.
- Caractère éventuel OGM ou allergènes de certains ingrédients.
- Composition en pourcentage des ingrédients.

4) Procédé de fabrication

- Différentes étapes (raffinage et conditionnement).

5) Plan de contrôle du producteur

- Matières premières (huiles et emballages).
 - En cours de production (remplissage, bouchage, étiquetage, marquage, mise en carton, palettisation).
 - Produits finis.
- Le plan de contrôle détaille les modalités de l'échantillonnage et la fréquence des mesures.

6) Caractéristiques des emballages

- Certificat d'alimentarité, nature des matériaux, couleur, dimensions, poids, volume, etc.
- Plan de contrôle (corps creux (préformes), bouchons, étiquettes, suremballage, palettisation).

7) Assurance qualité

- Certifications (ISO, HACCP, BRC, IFS...), récapitulatif des CCP (*Critical Control Point*), gestion des non-conformes, actions correctives, mode de traitement des réclamations, conservation d'échantillons témoins de fabrication, audits (internes, fournisseurs, clients).
- Traçabilité tout au long des opérations de production depuis les matières premières (huiles brutes, emballages) jusqu'aux entrepôts.

Il est intéressant de croiser les rubriques prévues dans les cahiers des charges des industriels utilisateurs d'huiles végétales et des acheteurs GMS avec les attentes du consommateur individuel dont on a une idée précise par le biais des courriers, des contacts téléphoniques et via internet. Les questions posées le plus souvent par ordre décroissant d'importance concernent :

- La production (origine des matières premières – procédé d'obtention).
- Les conseils d'utilisations en cuisson ou en fritures.
- L'incidence sur la santé (allergie, régimes alimentaires, obésité).
- Les qualités nutritionnelles (acides gras essentiels, vitamines).
- Les conseils de conservation.

Pour une représentation encore plus complète des attentes du consommateur, on peut aussi ajouter la nature des réclamations qui généralement portent sur :

- le goût des huiles :
 - Huiles raffinées : défauts perçus par le consommateur.
 - Huiles à goût : fruité jugé trop intense ou pas assez, amertume, défauts spécifiques (rance, brûlé, moisi, artificiel...).
- l'aspect :
 - Huiles trop claires.
 - Absence de limpidité.
- le comportement à chaud :
 - Goût des produits frits.
 - Odeur environnante et rémanante.
 - Apparition de mousse lors des fritures.
- Les emballages :
 - Bouchon peu commode, défectueux

Tableau 2.

Identification du produit	Nature de l'huile Raffinée ou non raffinée Composition (cas des mélanges)
Aspect	Limpidité ou non Couleur
Qualité	État de fraîcheur Caractéristiques organoleptiques et physico-chimiques Stabilité organoleptique jusqu'à DLUO
Innocuité	Absence de contaminants, de corps étrangers
Allégation nutritionnelle	Teneur en acides gras essentiels Teneur en vitamines E, D
Conseils d'usage	Utilisation en assaisonnement Utilisation à chaud

En rassemblant les principales attentes des clients qu'ils soient industriels acheteurs de GMS ou consommateurs individuels, on constitue ainsi la partie technique du cahier des charges dans laquelle figurent différentes rubriques que nous allons examiner (*tableau 2*).

Identification du produit

Cas des huiles raffinées

Le producteur doit s'assurer que les étapes de raffinage ont été correctement réalisées à tous les niveaux quelle que soit l'huile brute qu'il a à traiter (nature, qualité) dont il doit vérifier préalablement la pureté.

Cela consiste à s'assurer de l'élimination des impuretés, de l'acidité libre, des phospholipides, des pigments colorés, des traces métalliques, des produits odorants, et de contrôler que par le biais du raffinage, ont été aussi éliminés des réactifs ou des produits résultant de la réaction de la matière grasse avec les réactifs comme : l'acide phosphorique, les savons, les terres actives de décoloration et de filtration, l'eau.

Au final, le raffineur contrôlera dans tous les cas que le raffinage a été correctement réalisé en mesurant les valeurs résiduelles de l'acidité, de l'alcalinité (savons), du phosphore total, de l'humidité, dans certains cas de la chlorophylle ou des caroténoïdes selon la nature de l'huile. Ces mesures sont réalisées par des méthodes normalisées ou par des outils d'analyse plus adaptés au contrôle industriel pour avoir une réponse rapide (méthodes spécifiques, tests, capteurs sur ligne) [1].

Pour les installations qui raffinent différentes qualités d'huile, on devra vérifier que la composition en acides gras de l'huile raffinée correspond à celle d'une huile pure en se basant en particulier sur quelques acides gras spécifiques comme C18:2, C18:3 et s'il s'agit de réaliser un mélange de plusieurs huiles de s'assurer que la station de mélange a correcte-

ment fonctionné en contrôlant la composition en acides gras et éventuellement celle des tocophérols.

Cas des huiles à goût

Pour les huiles vierges d'olive qui représentent la majorité du marché français de l'olive, les critères qualifiants vierge extra et vierge sont bien définis. L'industriel doit mettre en place une organisation qui permet le contrôle des différentes caractéristiques physico-chimiques prévues par la législation européenne [2].

Aspect

À l'exception des huiles qui contiennent naturellement des cires (tournesol, maïs, pépins de raisin), les huiles raffinées sont limpides à température ambiante. L'apparition d'un trouble peut être due à des traces d'humidité, de particules de terre de filtration, à la cristallisation de cires et autres lipides cristallisant dans certaines conditions.

Pour le consommateur, ces défauts sont très souvent l'objet de questions, le trouble pouvant prendre des aspects divers parfois peu attractifs : flocons, voiles, billes ou nuage plus ou moins grisâtre au fond des bouteilles.

Ces défauts peuvent apparaître au niveau du conditionnement à la suite d'un débordage accidentel d'un filtre de sécurité ou de la fuite d'un échangeur de température.

Le producteur devra en particulier vérifier l'absence totale de gouttelettes d'eau pouvant être à l'origine de graves incidents lors d'une utilisation de l'huile au chauffage.

Si un décirage est effectué, il n'y a pas de moyens simples de s'assurer de la complète élimination des produits cristallisés sinon par un test au froid qui selon les conditions peut donner un résultat erroné et ne garantira pas que l'huile quelles que soient les conditions de stockage ne précipitera pas au cours du temps ; sinon il faut avoir recours au dosage des cires [3]. L'expérience montre qu'une teneur ≤ 30 -

40 ppm garantit une limpidité d'au moins 8 jours à 3 °C pour une huile de tournesol et réduit sensiblement la probabilité d'apparition de dépôt chez le consommateur.

La couleur de l'huile doit être régulière. Il ne s'agit pas d'avoir dans un linéaire, des bouteilles remplies d'huiles de couleur différente. La couleur peut être contrôlée à l'aide d'une simple mesure de la transmission à 420 nm ou d'un colorimètre type Lovibond.

Qualité

L'état d'oxydation est traditionnellement évalué par la mesure de l'indice de peroxydes. Cette mesure n'est pas difficile à pratiquer mais nécessite beaucoup de soins, la preuve en est la difficulté d'avoir une bonne reproductibilité dans les analyses circulaires. Il existe beaucoup d'autres techniques permettant d'évaluer l'état de fraîcheur de l'huile.

Le problème repose essentiellement sur l'interprétation que l'on donne à ces indices, le consommateur n'achetant ni un indice de peroxydes ni un indice de para-anisidine ou autre test Rancimat mais des qualités fonctionnelles comme le goût, la stabilité de ce goût jusqu'à la DLUO et des garanties de performances à l'utilisation.

C'est pourquoi les industriels attachent beaucoup d'importance aux caractéristiques organoleptiques. L'importance de la dégustation est considérable puisque les différents indices de mesure de l'oxydation ne garantissent pas l'absence de saveurs désagréables ; une huile ayant un indice de peroxydes assez élevé peut ne pas avoir de défauts organoleptiques nets tandis que l'inverse peut se trouver [4].

L'analyse sensorielle requiert une infrastructure spécifique et en dépit du soin apporté, sa reproductibilité est faible. De plus, elle nécessite une organisation assez lourde et entraîne un délai de réponse qui oblige à stocker les produits avant livraison. La mise sur le marché des nez électroniques depuis plusieurs années a été un espoir pour les industriels des corps gras. Malheureusement pour les huiles raffinées, les résultats ont été assez décevants bien qu'il s'agissait uniquement de détecter un fruité ou un défaut résiduel [5].

D'autres techniques comme la mesure de certains composés volatils ou des volatils totaux ne sont pas suffisamment fiables pour différencier une huile à défaut d'une huile sans défaut.

Dans le cas des huiles à goût, l'évaluation sensorielle est beaucoup plus délicate car le paneliste doit s'assurer que le profil organoleptique est proche de celui du référent.

Pour les huiles d'olive vierge extra, la législation a normalisé la procédure d'évaluation en recherchant d'abord l'absence de défauts avant de noter les caractéristiques positives.

Pour les autres huiles (noix, noisettes, amandes, etc.) qui peuvent être des mélanges d'huiles vierges produites à partir de fruits plus ou moins torréfiés et d'huiles raffinées, le caractère organoleptique est essentiel et il s'agit de contrôler que le produit correspond au standard du client ce qui nécessite l'utilisation des tests duo-trio.

Dans le cas des huiles aromatisées, là encore l'aspect organoleptique est très important. On dispose cependant en plus du panel, de l'analyse des constituants de la préparation aromatique ajoutée qui se fait facilement par SPME et chromatographie en phase gazeuse.

Pour toutes les huiles qu'elles soient raffinées, vierges ou aromatisées, il est bien sûr indispensable d'évaluer préalablement leur stabilité organoleptique par des tests de vieillissement adéquats et des tests d'usage pour établir leur DLUO.

Garantie d'innocuité du produit

La liste des résidus de contaminants les plus souvent recherchés figure au *tableau 3*.

La recherche de traces de contaminants dans les huiles nécessite des techniques spécifiques et des équipements généralement de haut de gamme. Des laboratoires officiels habitués à ces déterminations assurent les mesures mais l'expérience montre que les résultats sont parfois erronés du fait qu'ils n'ont pas nécessairement l'habitude de traiter les matrices des corps gras ou qu'il n'existe pas de méthodes d'analyses normalisées.

Les temps de réponse sont longs et ne permettent pas à l'industriel de réagir rapidement.

À partir de divers éléments permettant d'évaluer les risques de contamination (origine des matières premières, qualité, historique des résultats antérieurs), le producteur d'huiles décidera de la fréquence des déterminations à effectuer et pourra ainsi soit sous-traiter à un laboratoire extérieur spécialisé soit investir dans un équipement spécifique avec un personnel qualifié.

Dans la quasi-totalité des cas, les huiles raffinées ou à goût ne contiennent pas de contaminants. Il faut cependant porter une attention particulière aux hydrocarbures polycycliques (HAP) et aux pesticides.

Tableau 3.

Métaux lourds
Solvants résiduels
Dioxines
Toxines
Benzo(a)pyrène-(HAP – HAP « lourds »)
Pesticides et PCB

Dans le cas des HAP, il faut environ 2 jours pour doser une quinzaine de HAP ou alors investir dans un équipement spécifique qui permettra d'avoir le résultat en moins de 2 h 00.

Heureusement l'adoption récente par la législation européenne de la limite à 2 ppb du benzo(a)pyrène (BaP) permet éventuellement d'éviter cet investissement et de multiplier les contrôles du BaP à l'aide d'une méthode de dosage plus simple sans devoir recourir à la méthode ISO beaucoup plus longue ni sans être systématiquement tributaire de laboratoires extérieurs [6].

Le cas des pesticides est plus délicat à traiter car la législation n'est pas toujours claire et peut être différente selon les pays, les organismes (Codex, Fédial) et la nature des huiles.

Contrairement aux HAP, il n'y a pas de méthodes normalisées. En pratique chacun se limite aux pesticides qu'il sait doser, avec les équipements dont il dispose, faisant abstraction des autres pics non identifiés du chromatogramme.

Les études que nous avons réalisées dans ce domaine ont montré comme d'autres que la majorité des pesticides était éliminée à la désodorisation à condition que les paramètres temps, température et surtout vide soient parfaitement contrôlés (*tableau 4*).

Allégations nutritionnelles

Il est important que le producteur s'assure que le traitement thermique du raffinage en particulier la désodorisation n'a pas isomérisé significativement les acides $\omega 3$ et $\omega 6$ ni entraîné une baisse trop importante de la vitamine E.

Par chromatographie en phase gazeuse, on s'assure que le degré d'isomérisation de l'acide linoléique – rapport isomères trans/total $\omega 3$ – est inférieur à 10 % et celui de l'acide linoléique à 1 %.

Les pertes en tocophérols sont généralement inférieures à 10 %. La teneur garantie en vitamine E (naturelle ou ajoutée) est contrôlée facilement par HPLC.

Le contrôle de l'ajout de vitamine D à faibles teneurs se fait par une méthode beaucoup plus longue nécessitant l'extraction de l'insaponifiable puis la récupération par HPLC de la fraction contenant la vitamine D et enfin le dosage par HPLC de la vitamine D avec détection dans l'UV.

Conseils d'usage

La législation française exclut pour le moment l'usage en friture des huiles contenant plus de 2 % d'acide linoléique.

Les conseils d'usage pour une utilisation à chaud doivent reposer sur des essais réalisés préalablement en interne par le producteur

Tableau 4. Élimination des pesticides phosphorés à la désodorisation. Concentrations exprimées en µg/kg).

	Teneur initiale	Teneur avant désodo.	Essai 1 235 °C 2 h 00 12 mbars	Essai 2 220 °C 3 h 00 8 mbars	Essai 3 250 °C 3 h 00 8 mbars	Essai 4 220 °C 3 h 00 2 mbars	Essai 5 250 °C 3 h 00 2 mbars	Conditions de désodo. Température Durée Vide (mbars)
Dichlorvos	374	< 20	/	/	/	/	/	
Heptonophos	438	< 20	/	< 20	/	/	/	
Diazinon	296	< 20	/	/	/	/	/	
Diméthoate	326	< 20	< 20	/	/	/	/	
Chlorpyrifos	296	195	< 20	< 20	/	/	/	
Malathion	443	116	/	/	/	/	/	
Fénitrothion	461	240	< 20	< 20	/	/	/	
Parathion	411	335	< 20	< 20	/	/	/	
Fenthion	388	240	25	< 20				
Méthidathion	302	115	22	< 20	/	/	/	
Carbophénothion	358	280	143	113	< 20	/	/	
Azinphos méthyl	235	96	44	60	< 20	< 20	/	
Azinphos éthyl	243	142	85	105	20	30	/	
Consommation vapeur g/heure/2,8 kg			43	63	56	61	65	

d'huiles, essais intégrant divers paramètres comme la formation des produits de dégradation (polymères, composés polaires) ou évaluant de possibles effets réhibitifs comme la formation de mousse dans différentes conditions de fritures et bien sûr l'odeur dégagée par le bain.

Il est indispensable de constituer ces dossiers pour conseiller les utilisateurs en RHF ou le particulier.

Conclusion

Les attentes des consommateurs de matières grasses sont en constante progression depuis quelques années. Cela est en partie dû aux préoccupations en matière de nutrition, les matières grasses ayant souvent été mises en

cause dans certaines pathologies alors qu'elles sont indispensables à l'organisme humain.

De ce fait, les grandes marques communiquent désormais sur des points précis (rapport $\omega 3/\omega 6$, stérols végétaux, régime méditerranéen), proposent des huiles qui répondent mieux aux exigences nutritionnelles en collaborant avec des organismes spécialisés et développent ainsi une politique d'assurance qualité, garantie de sécurité pour tous les consommateurs.

RÉFÉRENCES

1. VIGNERON PY. Attentes des industriels en matière d'analyse des oléagineux et des corps gras. *OCL* 2003 ; 4 : 242-6.
2. UE J OFF UNION EUROPÉENNE. Règlement n° 1989/2003 – 295 ; 57-77.

3. HENON G, RECSEG K, KOVARI K. Wax analysis of vegetable oils using liquid chromatography on a double adsorbent layer of silicagel and silver nitrate – impregnated silicagel. *JAACS* 2001 ; 78(4) : 401-10.

4. VIGNERON PY, GEORGIN R. In : *Quality control of refined oils – requirements and organization. World conference proceedings.* AOCS, 1990 : 380-4.

5. VIGNERON PY, VANHEMELRIJCK J, STOCLIN B, CAIGNIEZ J. Evaluation de la neutralité organoleptique des huiles raffinées à l'aide d'un nez électronique. *OCL* 2002 ; 4 : 264-9.

6. VIGNERON PY, ALLAERT JP, STOCLIN B. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils : proposal for industrial quality control. *OCL* 2003 ; 2 : 155-8.