

## Comment réduire le taux de contaminants environnementaux dans les huiles de poisson sans en affecter les caractéristiques nutritionnelles ?

Véronique GIBON  
 José VILA AYALA  
 Jeroen MAES  
 Jan DE KOCK  
 Wim DE GREYT

Desmet Ballestra Group,  
 Minervastraat 1,  
 B-1930 Zaventem,  
 Belgium  
 <giv@desmetballestra.com>

**Abstract:** Crude fish oil is an important ingredient in fish feed for fish farming; it can be used as functional food or nutraceutical (cod liver oil, EPA/DHA concentrates) or incorporated in healthy foods after refining. Major components of fish oil have positive nutritional properties. Polyunsaturated fatty acids can go up to 40% with variable proportions of EPA (C20:5) and DHA (C22:6) [ $\omega$ -3 fatty acids]. Content of fat soluble vitamins is usually high. Unfortunately, fish oil is also sensitive to degradation products (polymeric and oxidized fat, increased polar content, off-flavor problems...). The beneficial nutritional properties of fish oil are in great contrast with the presence of heavy metals and persistent organic pollutants (POPs) such as polychlorinated dibenzo-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), mainly originating from the environment. Usual steps for fish oil refining are neutralization, bleaching, winterization (optional) and deodorization. Processing difficulties consist in finding the best operating conditions for an effective removal of unwanted contaminants and a maximal preservation of the nutritional qualities (processing duality). In this work, different adsorbents (filter aid, silica powder, bleaching earth and active carbon) were tested for the best removal of PCDDs/PCDFs and PCBs; it was shown that filter aid, silica and bleaching earth have no significant effect on decontamination while removal of majority non ortho PCBs and PCDDs/PCDFs was possible with active carbon. Mono-ortho PCBs were significantly less absorbed by active carbon. Deodorization was further investigated. Processing temperature had a very pronounced effect on the reduction of PCDDs/PCDFs and PCBs. Already at 210 °C, all of them were removed efficiently to a level below the limit set by European Legislation. But temperature increase was limited by the risk of degradation of EPA/DHA ( $\omega$ -3). Combination of active carbon treatment and deodorization was shown to be the best compromise to remove majority of the contaminants and to preserve the nutritional quality of fish oil. At low active carbon dosage and deodorization temperature below 200 °C, the total contamination level of PCDDs/PCDFs and PCBs can be reduced below level imposed by European Legislation.

**Key words:**  $\omega$ -3 fatty acids, EPA, DHA, persistent organic pollutants, PCB, PCDD, PCDF, refining, fish oil, decontamination

L'huile de poisson brute est l'un des ingrédients alimentaires essentiels des élevages piscicoles. En l'état ou transformée, elle est également très recherchée pour l'élaboration d'aliments fonctionnels et produits *nutraceutiques* (huile de foie de morue, concentrés d' $\omega$ -3...). Sous forme raffinée, elle peut être intégrée dans différents produits finis, tels que des margarines ou produits assimilés, offrant ainsi un label nutritionnel supplémentaire. Les demandes actuelles des consommateurs sont en faveur de produits de haute qualité ayant des propriétés organoleptiques accrues et une bonne stabilité oxydative.

Les composés majeurs de l'huile de poisson lui confèrent des propriétés nutritionnelles de choix. En effet, suivant la source, le contenu en acides gras polyinsaturés peut atteindre 40 %, parmi lesquels les  $\omega$ -3 de type EPA

(acide eicosapentaénoïque) et DHA (acide docosahexaénoïque) (tableau 1). Ces acides gras sont largement reconnus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine (incidence des maladies cardiovasculaires et des désordres inflammatoires, rôle dans la croissance et le développement, protection contre le cancer, etc.) (Dewailly *et al.*, 2001, Kroman et Green, 1980). Par ailleurs, l'huile de poisson est un vecteur important de vitamines de type A et D. Ces effets bénéfiques contrastent largement avec la présence accrue d'agents contaminants liés à la pollution : métaux lourds et agents polluants organiques persistants (POP), qui s'accumulent de manière significative dans les tissus adipeux.

L'un des objectifs du raffinage de l'huile de poisson est donc aussi de réduire au maximum les agents contaminants, tout en préservant le

taux originel d'acides gras  $\omega$ -3 et en évitant de dégrader la matière (Maes *et al.*, 2010). Du fait de leur composition intrinsèque (taux élevé en acides gras polyinsaturés), l'huile de poisson est en effet particulièrement sujette à la formation de composés polymériques et oxydés, de

Tableau 1. Contenu en acides gras polyinsaturés de types EPA et DHA dans différentes huiles de poisson.

|               | EPA (%) | DHA (%) |
|---------------|---------|---------|
| Foie de morue | 9       | 10      |
| Thon          | 6       | 27      |
| Menhaden      | 13-16   | 6-9     |
| Saumon        | 6       | 11      |
| Hareng        | 4-15    | 2-8     |

constituants polaires, et présente facilement des problèmes de réversion olfactive.

Parmi les agents POP, on retrouve des molécules de types dioxines et furanes. Les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzo-furanes (PCDF) forment un groupe de composés organiques polycycliques halogénés qu'il est convenu de désigner sous le terme générique de dioxines (figure 1).

Ayant une structure chimique très voisine, ces composés présentent un mécanisme d'action commun qui explique la similitude de leurs effets toxiques. Ils existent sous formes isomériques diverses, plus de 75 isomères pour les PCDD et de 135 isomères pour les PCDF. Au moins sept isomères de dioxine et dix isomères de furane ont une toxicité significative (exprimée en pg OMS-TEQ/gr de matière grasse [Organisation mondiale de la santé — toxicité équivalente]). Les polychlorobiphényles (PCB) possèdent 209 congénères substitués en positions multiples sur les noyaux phényles (figure 2). Parmi ceux-ci, on retrouve le PCB 126 (coplanaire, non substitué en ortho) et le PCB 114 (mono-ortho substitué); plus particulièrement, quatre congénères coplanaires (et non ortho) et huit congénères mono-ortho ont une toxicité significative.

En matière d'agents contaminants, la législation européenne recommande :

- que les aliments à haut contenu en agents contaminants ne soient pas mis sur le marché ;
- que le contenu en agents contaminants soit le plus bas possible (*as low as reasonably achievable*) ;
- que les bonnes pratiques de fabrication soient respectées de sorte à maintenir le taux de contaminants aussi bas que possible ;
- que les limites maximales résiduelles soient fonction de l'agent contaminant.

Cette législation fait, par ailleurs, une distinction des produits destinés à l'alimentation animale et ceux destinés à l'alimentation humaine. En 2002, la Commission européenne fixe un seuil maximal de 2 et 6 pg OMS-TEQ/gr de PCDD/PCDF dans l'huile de poisson destinée respectivement à l'alimentation humaine et animale. Une législation relative au taux maximal de PCDD/PCDF et de PCB dans l'huile de poisson est établie en 2006 : la valeur totale ne peut excéder 10 pg OMS-TEQ/gr dans l'huile de poisson destinée à l'alimentation humaine et 24 pg OMS-TEQ/gr dans l'huile de poisson destinée à l'alimentation animale (Council Directive 2001/102/EC, Commission Regulation (EC) n° 199/2006, Commission Directive 2006/13/EC).

Le raffinage de l'huile de poisson brute est généralement conduit par voie chimique ; il comprend une étape de neutralisation, une étape de blanchiment ou décoloration et une étape de désodorisation. Si nécessaire, la

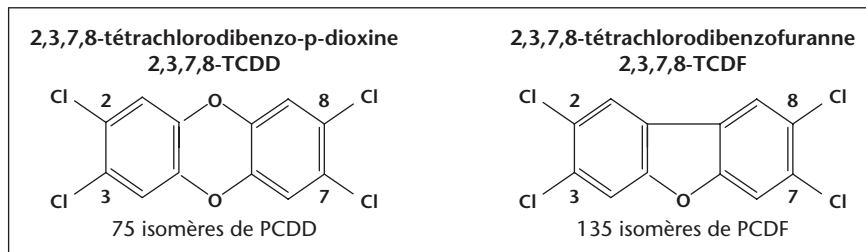


Figure 1. Formules chimiques de base des PCDD et des PCDF.

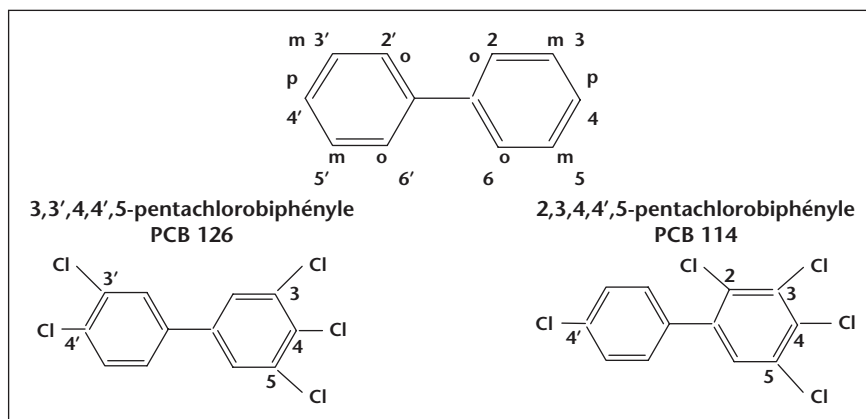


Figure 2. Formules chimiques de base des PCB (o : ortho ; m : méta ; p : para).

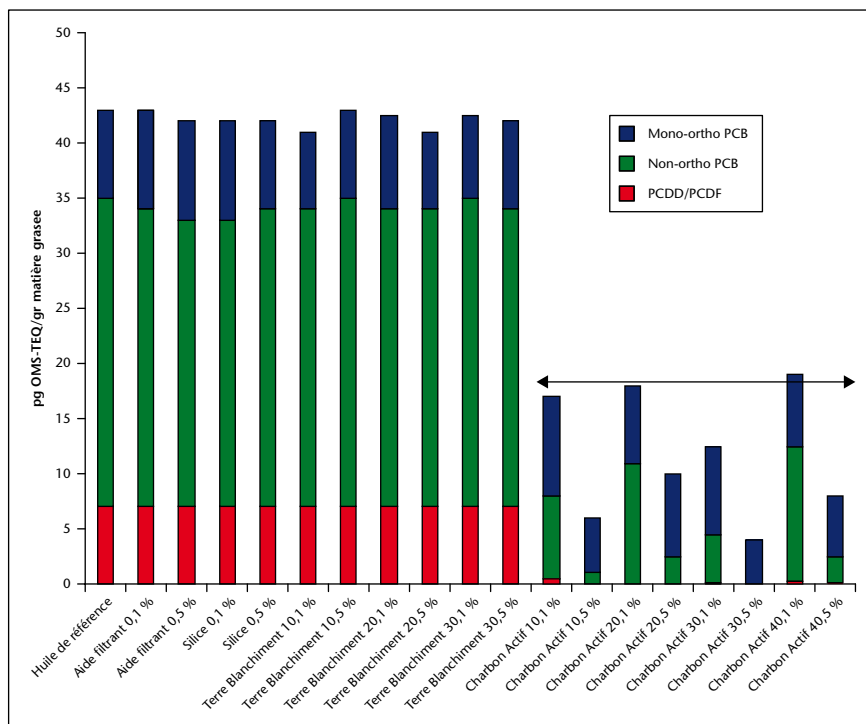


Figure 3. Taux de POP résiduels (pg OMS-TEQ/gr) dans l'huile de poisson traitée par un aide filtrant, une poudre de silice, trois terres de blanchiment et quatre charbons actifs distincts.

stabilité au froid peut être augmentée par wintérisation. La neutralisation et la wintérisation n'ont pas d'action décontaminante sur les molécules considérées (PCDD/PCDF et PCB). L'objet du travail que nous présentons, réalisé sur une huile de foie de morue neutralisée et blanchie d'origine islandaise, fut d'étudier en détail comment ces agents contaminants (PCDD/PCDF et PCB) peuvent être éliminés sélectivement dans les étapes de blanchiment et de désodorisation.

## Description des résultats

### Étape de prétraitement

Au niveau du prétraitement, différents types d'agents adsorbants ont été sélectionnés : un aide filtrant, une poudre de silice, trois terres de blanchiment et quatre charbons actifs distincts, chacun dosé à 0,1 et 0,5 % (w/w) (figure 3). Les PCB coplanaires (non ortho), les PCB mono-ortho ainsi que les dioxines et furanes (PCDD/PCDF) ont été analysés dans les huiles traitées et comparés à l'huile de poisson de référence. Il apparaît clairement que l'aide filtrant, la poudre de silice et les terres de blanchiment n'ont pas d'action décontaminante, quelles que soient les molécules considérées. Par ailleurs, les quatre charbons actifs testés sont capables, à des degrés différents, de réduire le taux total de contaminants en dessous de 20 pg OMS-TEQ/gr. L'adsorption sur charbon actif constitue donc le matériel de choix pour prétraiter une huile de poisson contaminée. Plus de 99 % de PCDD/PCDF et plus de 90 % de PCB (non-ortho coplanaires) ont pu être éliminés par la plupart des charbons actifs testés. L'adsorption des PCB mono-ortho est significativement plus faible (20-54 %). Cette solution peut aisément être implémentée industriellement (Desmet Ballestra Group, 2010) (figure 4).

Les taux de contaminants résiduels individuels ont été dosés en fonction de la quantité de charbon actif ajoutée (0 à 2 % de charbon actif, données non présentées). Les dioxines et furanes sont facilement éliminés ainsi que les PCB non ortho coplanaires (non détectés au-delà de 0,2 % de charbon actif). Par ailleurs, les PCB mono-ortho persistent à plus haut dosage de charbon actif. En conséquence, la valeur totale en agents contaminants peut atteindre le seuil toléré par la législation européenne à partir de 0,1 % en charbon actif pour l'huile de poisson à usage animal et 0,2 % en charbon actif pour l'huile de poisson à usage humain.

Le traitement au charbon actif (quel que soit le dosage utilisé) n'engendre pas d'effet destructeur des acides gras  $\omega$ -3 de type EPA et DHA (figure 5). En effet, ces acides gras hautement

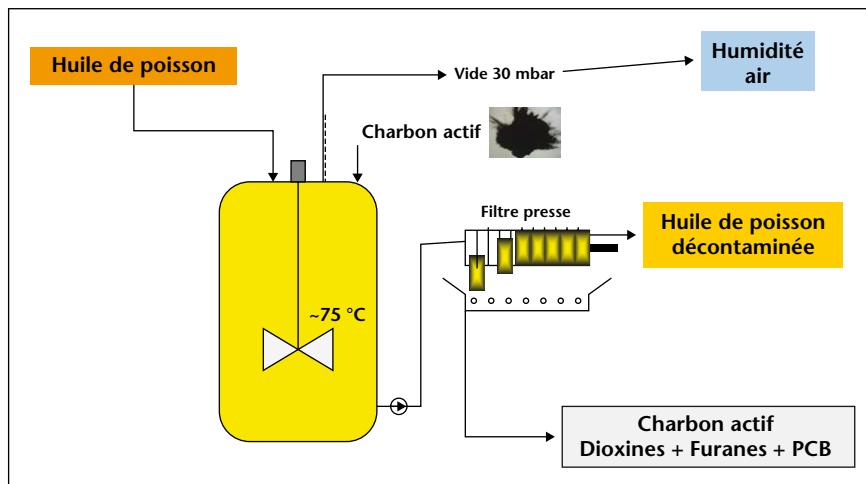


Figure 4. Intégration de la décontamination de l'huile de poisson dans l'étape de prétraitement.

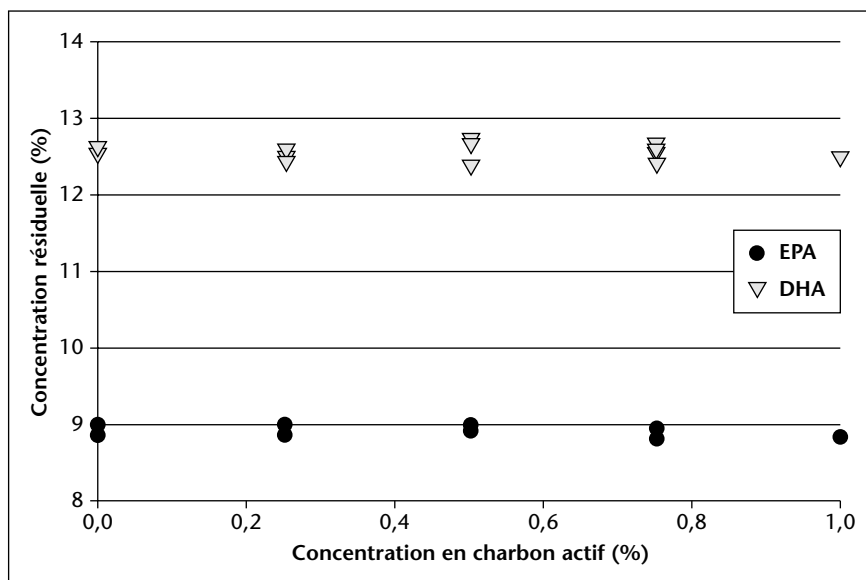


Figure 5. Concentration résiduelle en EPA et DHA (%) en fonction de la concentration en charbon actif (75 °C/30 mbar).

siccatis ne sont réellement thermosensitifs qu'à des températures de traitement significativement plus élevées (températures de désodorisation).

### Étape de désodorisation

L'efficacité de la désodorisation sur la décontamination a également été étudiée. Les paramètres opérationnels d'une désodorisation sont la température, investiguée entre 180 et 220 °C, le vide, investigué entre 1,1 et 4 mbar et la quantité de vapeur de stripage, dosée entre 1,1 et 4 %. Il apparaît clairement que la température de désodorisation est un facteur déterminant de décontamination (figure 6). Pour atteindre la limite imposée par la régle-

mentation européenne en ce qui concerne l'alimentation humaine, il est nécessaire de pousser la température de désodorisation au-delà de 210 °C ; par ailleurs, pour une utilisation en alimentation animale, le seuil de décontamination peut être déjà atteint dès 200 °C.

Cependant, il a pu être montré qu'une dégradation significative des acides gras  $\omega$ -3 (EPA et DHA) est observée à partir de 200-210 °C (figure 7).

### Effets combinés du prétraitement au charbon actif et de la désodorisation

Il vient d'être démontré qu'un traitement de désodorisation à une température supérieure à

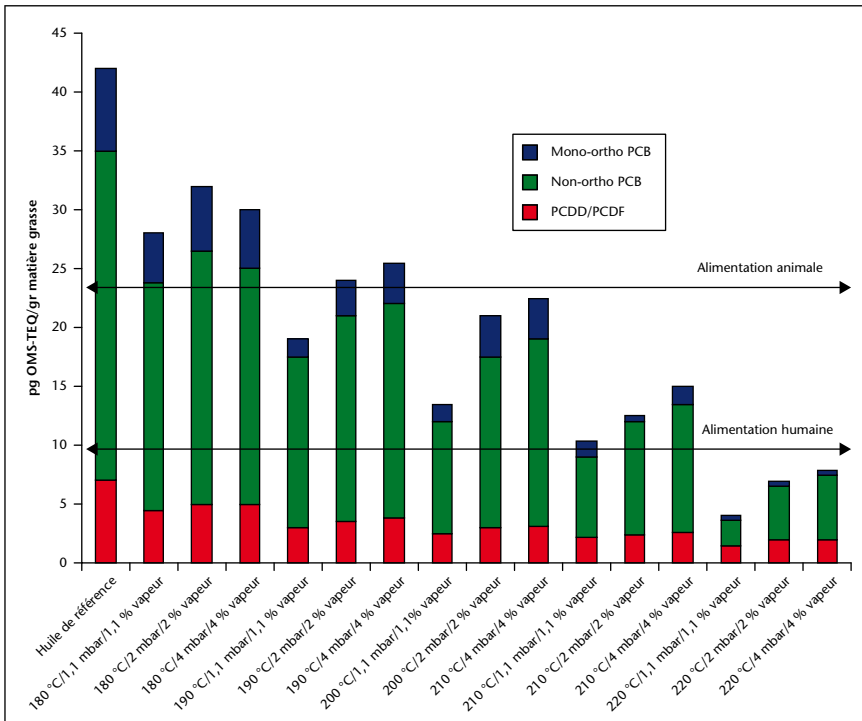


Figure 6. Taux de POP résiduels (pg OMS-TEQ/gr) dans l'huile de poisson désodorisée dans des conditions opératoires variables (température, vide et vapeur de stripage).

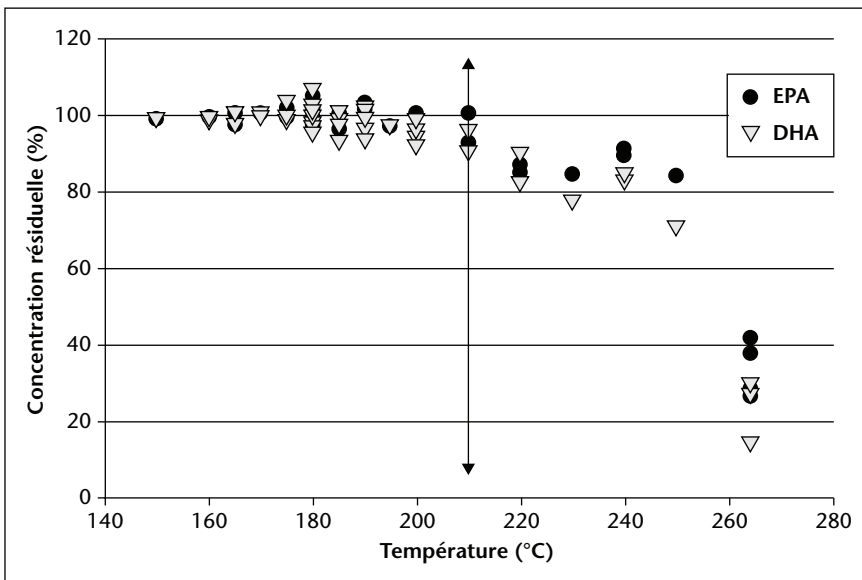


Figure 7. Concentration résiduelle en EPA et DHA (%) en fonction de la température de désodorisation (vide et vapeur de stripage constants).

210 °C est nécessaire pour atteindre les seuils de décontamination fixés par la réglementation européenne dans l'huile de poisson pour l'alimentation humaine. Un traitement de désodorisation à haute température engendre, malheureusement, un effet destructeur des acides gras  $\omega$ -3 EPA et DHA. Une combinaison

prétraitement au charbon actif-désodorisation (à plus basse température) semble donc être une solution plus adéquate afin de combiner une parfaite décontamination et des propriétés nutritionnelles préservées.

La décontamination a donc été étudiée en combinant le prétraitement sur charbon actif

et la désodorisation. Le prétraitement au charbon actif a été étudié dans des limites de concentration variant entre 0,1 et 0,5 %. Sous haut vide et à vapeur de stripage constante, des températures de désodorisation de 180 et 190 °C ont été investiguées (tableau 2).

En termes de décontamination totale (incluant dioxines, furanes et PCB), il est possible d'atteindre la barre des 10 pgr OMS-TEQ/gr résiduels pour un dosage en charbon actif de 0,25 % et une température de désodorisation de 180 °C ; dans ces conditions, les quantités résiduelles (5,27 pgr OMS-TEQ) sont essentiellement dues aux PCB totaux. En augmentant la quantité de charbon actif à 0,5 %, et en poussant légèrement la température de désodorisation jusqu'à 190 °C, il est même envisageable de diminuer la contamination résiduelle (des PCB totaux) à une valeur inférieure à 2,5 pgr OMS-TEQ/gr, tout en conservant intact le taux d'acide gras  $\omega$ -3 de type EPA/DHA.

## Conclusion

La majorité des agents contaminants sont éliminés lors du prétraitement au charbon actif ; l'agent filtrant, la silice et les terres de blanchiment étudiés, ne présentent pas d'effet décontaminant. Les PCB mono-ortho demeurent cependant moins enclins à être éliminés par ce prétraitement.

Les températures de désodorisation nécessaires à l'élimination des agents contaminants demeurent, quant à elles, trop élevées si cette technologie est utilisée indépendamment (sans prétraitement).

La combinaison d'un prétraitement au charbon actif et d'une désodorisation douce constitue l'approche idéale pour décontaminer efficacement l'huile de poisson. La désodorisation permet de compléter l'action décontaminante du prétraitement. Cette approche combinée permet en outre de préserver les qualités nutritionnelles de l'huile de poisson. D'un point de vue technologique, les conclusions de ce travail de recherche peuvent se traduire comme suit :

- l'intégration dans l'unité de raffinage d'un prétraitement de type Combiclean (Desmet Ballestra Group, 2010), par exemple, permet un dosage séparé des terres de blanchiment et du charbon actif pour une efficacité maximale et une mise à disposition séparée des effluents ;

- la conduite de la désodorisation dans une unité de type Qualistock (Desmet Ballestra Group, 2010), par exemple, fonctionnant en deux étapes : un temps réduit à haute température permettant une bonne désacidification et une dégradation minimale des EPA/DHA (sans dépasser 210 °C) et un temps plus long à plus basse température (190 °C) pour une poursuite efficace de la désodorisation.

Tableau 2. Contamination (pg OMS-TEQ/gr) et acides gras  $\omega$ -3 (%) résiduels après traitement au charbon actif et désodorisation combinés.

| Charbon actif (%)                       | Huile de poisson | 0,1     | 0,1         | 0,25        | 0,25        | 0,5         | 0,5         |
|---|------------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|   |                  | 180     | 190         | 180         | 190         | 180         | 190         |
| Température (°C)                        |                  |         |             |             |             |             |             |
| Pression (mbar)/vapeur (%)              |                  | 1,1/1,1 | 1,1/1,1     | 1,1/1,1     | 1,1/1,1     | 1,1/1,1     | 1,1/1,1     |
| PCDD/PCDF <sup>a</sup>                  | 6,15             | 0,06    | 0,04        | < LOD       | < LOD       | < LOD       | < LOD       |
| Non ortho PCB <sup>a</sup>              | 27,12            | 6,38    | 4,24        | 1,29        | 1,16        | 0,57        | 0,29        |
| Mono-ortho PCB <sup>a</sup>             | 7,95             | 4,96    | 3,10        | 3,98        | 3,18        | 2,83        | 1,99        |
| Total PCB <sup>a</sup>                  | 35,06            | 11,34   | 7,34        | 5,27        | 4,33        | 3,40        | 2,29        |
| <b>Contamination totale<sup>a</sup></b> | 41,21            | 11,40   | <b>7,38</b> | <b>5,27</b> | <b>4,33</b> | <b>3,40</b> | <b>2,29</b> |
| EPA (%)                                 | 7,5              | 7,1     | 7,1         | 7,2         | 7,1         | 7,0         | 7,2         |
| DHA (%)                                 | 10,5             | 9,9     | 9,9         | 10,1        | 9,9         | 9,7         | 10,1        |

<sup>a</sup> pg OMS-TEQ/gr.

**Remerciements.** Les auteurs remercient l'université de Liège et l'université de Gent pour leur collaboration dans cette étude menée dans le cadre du projet européen « Visolie ».

#### RÉFÉRENCES

Dewailly E, Blanchet C, Lemieux S, *et al.* n-3 Fatty acids and cardiovascular disease risk factors among the Inuit of Nunavik. *Am J Clinical Nutr* 2001 ; 74 : 464-73.

Kroman N, Green A. Epidemiological studies in the Upernavik district, Greenland. Incidence of some chronic diseases. *Acta Medi Scandinavia* 1980 ; 208 : 401-6.

Unanimous. Council Directive 2001/102/EC of 27 November 2001. *Official Journal European Communities* 2001 ; 6 : 45-9.

Unanimous. Commission Regulation (EC) n° 199/2006 of 3 February 2006. *Official Journal European Communities* 2006 ; 32 : 34-8.

Unanimous. Commission Directive 2006/13/EC of 3 February 2006. *Official Journal European Communities* 2006 ; 32 : 44-52.

Maes J, Vila Ayala J, De Meulenaer B, *et al.* Process optimization for the removal of environmental contaminants from fish oils. *OCL* 2010 ; 7 : 81-5.

Desmet Ballestra Group. Technical information 2010.