

QUALITE DES HUILES ET ACIDES GRAS DE PALME ET DES MELANGES D'HUILES ACIDES CARACTERISATIONS CHIMIQUE ET BIOCHIMIQUE

Aubret Jean-Marc¹, Huard Mireille²

¹TECHNA, BP 10, 44220 Coueron,

²CCPA, ZA du Bois de Teillay, 35150 Janze

Travail conduit dans le cadre du GIE EURO NUTRITION, Route de Villeneuve, 95510 Vienne-en-Arthies

Résumé

L'objectif de cette étude a été de mener une recherche approfondie sur la caractérisation chimique et biochimique des huiles et acides gras de palme ainsi que des mélanges d'huiles acides. Cette étude a été conduite dans le cadre du GIE Euro nutrition au cours du 2^{ème} trimestre 2001. Quatre produits commerciaux ont été étudiés: Produit A (mélange de fractions d'huile de palme et de PFAD), produit B (mélange d'huiles acides de palme et de colza principalement + acides gras de palme), produit C (mélange d'huiles acides de palme, de soja et de colza), produit D (distillats d'huile de palme ou PFAD). Le critère acidité oléique peut être utilisé comme une spécification de composition et non de qualité. Il n'y a en effet aucune corrélation entre la quantité d'acides gras libres et leur état d'oxydation. La teneur en acides gras chromatographiables est un bon indicateur de la qualité nutritionnelle des produits. Associé à la teneur en eau, aux impuretés et à l'insaponifiable, elle permet de caractériser le produit et la fraction de composition à risque ; les composés polaires ne sont pas un critère pertinent d'analyse sur ce type de produits ; l'indice de peroxyde et l'indice de para anisidine semblent être de bons indicateurs de l'état d'oxydation et de la stabilité oxydative des produits. Le bilan global des analyses fait apparaître deux produits jugés de bonne qualité nutritionnelle (A et D) par rapport aux valeurs obtenues sur l'ensemble des critères (humidité, impuretés, insaponifiable et teneur en acides gras chromatographiables notamment) et deux produits de qualité inférieure (B et C).

Introduction

La suppression progressive des matières grasses d'origine animale depuis 1999 et de façon systématique dans tous les aliments pour animaux depuis l'arrêté ministériel du 14.11.2000 (à l'exception du suif et du saindoux) a poussé l'industrie de l'alimentation animale à développer l'utilisation des sources végétales grasses riches en acides gras saturés ; celles-ci présentant des propriétés nutritionnelles et technologiques proches de celles des graisses animales: meilleure tenue des granulés (amélioration de la durabilité), apport énergétique équivalent aux graisses animales (12 à 15 % de l'apport énergétique global), équilibre entre acides gras, préservation de la qualité des carcasses. Les industriels se sont donc tournés fin 2000 vers les produits présents sur le marché : d'abord les huiles acides et les mélanges à base de dérivés de palme et enfin vers l'huile de palme brute (2001).

Compte tenu,

1. des process d'obtention de ces huiles : procédés de raffinage physique dans le cas des Palm Fatty Acid Distillate (PFAD), co-produits du raffinage chimique des huiles de table dans le cas des huiles dites acides

ou collecte et mélange de différentes sources et fractions d'huiles végétales,

2. de l'origine lointaine de ces matières premières (Indonésie, Malaisie,...) et de la complexité des circuits d'approvisionnement,

3. de la variabilité biochimique des produits proposés et de la relative opacité du marché sur les produits commercialisés (traçabilité incomplète, manque de standardisation des produits),

4. de la difficulté d'utilisation de ces produits au niveau des process technologiques des usines d'aliments (point de fusion, corrosion)

5. enfin du manque de recul par notre industrie sur leur valorisation nutritionnelle (rareté des données bibliographiques),

ces matières premières pouvaient représenter alors des produits à risque principalement sur le plan nutritionnel mais aussi sur le plan de la sécurité alimentaire.

Jusqu'alors, les critères chimiques utilisés portaient essentiellement sur l'acidité des graisses et la présence éventuelle d'huiles de friture.

Le projet a donc consisté à mener une recherche approfondie sur ces matières grasses végétales et à conduire dans le cadre du GIE Euro nutrition une étude de caractérisation chimique et biochimique

(Rossignol-Castéra, 2000 ; Mazette, 2001) de ces huiles.

1. Matériels et méthodes

Quatre produits commerciaux (fournisseurs européens) ont été étudiés au cours du 2^{ème} trimestre 2001 :

- Produit A (mélange de fractions d'huile de palme et d'huiles acides de palme),
- Produit B (mélange d'huiles acides de palme et de colza principalement + acides gras de palme),
- Produit C (mélange d'huiles acides de palme, de soja et de colza),
- Produit D (distillats d'acides gras de palme ou PFAD).

Pour la caractérisation de chaque produit, nous avons cherché à établir un bilan massique des différents constituants non lipidiques et par différence des constituants lipidiques. Les constituants non lipidiques sont classiquement quantifiés sur des matières grasses en réalisant la teneur en eau et matières volatiles (norme ISO 662) et la teneur en impuretés insolubles dans l'hexane (norme NF EN ISO 663). Ces données seront présentées ainsi que la mesure de l'insaponifiable (NF T 60-205-2).

La fraction lipidique peut être constituée de glycérolipides et de la fraction insaponifiable. Les glycérolipides sont constitués de triglycérides (TG), de di et monoglycérides partiels (DG et MG) et de phospholipides. Les acides gras libres (AGL) et les éventuels esters d'acides gras seront associés à cette fraction.

L'acidité des produits a été mesurée selon différentes méthodes : indice d'acide (NF EN ISO 3961), acidité titrimétrique (NF EN ISO 600) en tenant compte du poids moléculaire moyen des acides gras de chaque échantillon, acidité oléique (NF ISO 660) et teneur en AGL selon méthode par CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance) ou selon la méthode par CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse).

La nature des produits étudiés nous a poussé à porter une attention particulière sur les produits d'oxydation des acides gras (qu'ils soient sous forme libre ou estérifiée). Pour ce faire, nous avons procédé à une séparation des fractions dites polaires et apolaires (norme NF EN ISO 8420 adaptées aux huiles utilisées en friture). Chacune de ces fractions a été elle-même analysée par CLHP en vue de séparer les constituants par poids moléculaire. On sépare ainsi les polymères de TG, les TG, les glycérides partiels DG et MG et les AGL (esters simples).

Notons que la technique CLHP permet, dans les conditions d'analyses retenues, l'élution des composés d'oxydation. Parallèlement à ces analyses en CLHP, ces échantillons ont été analysés également directement par CPG (normes ISO 5509 & NF EN

ISO 5508) afin d'évaluer les proportions relatives des AGL, MG, DG et TG et de déterminer la composition et la teneur en acides gras totaux chromatographiables (avec séparation des isomères cis et trans). Dans ce cas, les composés oxydés ne sont pas élués et restent adsorbés sur la colonne capillaire. La proportion dans le produit brut peut être recalculée en tenant compte des constituants non lipidiques (eau + impuretés) et de la fraction insaponifiable.

Une recherche de traces de contaminants a été effectuée. Les teneurs en fer, cuivre, nickel, plomb, cadmium, arsenic et mercure ont été obtenues par spectrographie d'absorption atomique (normes NF EN ISO 8294). L'étude des produits d'oxydation et de la stabilité oxydative de ces produits sera présentée. L'indice de peroxyde IP (NF T 60-220), l'indice de para anisidine IpA (NF ISO 6885) ainsi que la teneur en tocophérols et tocotriénols (norme IUPAC 2.432) ont également été mesurés. La valeur Totox se déduit par calcul des indices de peroxyde et para anisidine ($2 IP + IpA$).

2. Résultats

TABLEAU 1 : Fractions lipidiques et non lipidiques
en % sur brut

	A	B	C	D
Impuretés insolubles	0.0	0.1	0.2	0.0
Eau et matières volatiles	0.2	1.4	0.7	0.1
Insaponifiable	1.0	1.9	2.0	1.7
AG chromatographiables	97.7	91.2	92.7	99.2
Fraction lipidique non expliquée	1.1	5.4	4.4	1.1

Le bilan massique du Tableau 1 indique que les produits A et D présentent une teneur en acides gras chromatographiables beaucoup plus élevée que les produits B et C. Ces deux derniers présentent des teneurs en eau et insaponifiable plus élevées et surtout une fraction lipidique non expliquée plus forte.

TABLEAU 2 : Dosage des AGL

	A	B	C	D
Indice d'acide (mg KOH/g)	104.7	160.4	139.3	190.9
PM moyen des AG (g/mol)	270	274	272	269
Acidité titrimétrique (%)	50.4	78.4	67.5	91.6
Acidité oléique (%)	52.6	80.6	70.0	96.0
	en % sur brut			
% AGL (CLHP)	44.5	77.9	61.3	86.3
% AGL (CPG)	43.3	81.3	61.9	85.9

La quantité d'acides gras libres (Tableau 2) est très variable selon le type de mélange et selon la présence ou non d'huile brute et la nature du procédé de raffinage utilisé. Exprimée en acidité oléique, l'acidité s'échelonne de 52.6 % (huile brute + acides gras de

palme) à 96.0 % (PFAD). On peut remarquer les différences obtenues selon la méthode de mesure de l'acidité. La méthode d'acidité titrimétrique ou oléique peut conduire à des résultats par excès (présence de traces résiduelles d'acide minéral dans les produits A, C et D issues du procédé de fabrication). L'acidité oléique permet de mesurer tous les acides gras libres, oxydés ou non. Toutefois, les acides gras libres non oxydés présentent un intérêt nutritionnel quasiment équivalent aux mêmes acides gras sous forme glycéridique. L'acidité oléique n'apparaît donc pas être un critère pertinent de qualité. La teneur en acides gras chromatographiables (a priori non oxydés et assimilables) est une mesure plus adaptée à ce type de produits.

TABLEAU 3 : Composition en AG (en % relatif *) et teneur en AG (en % sur brut) par CPG

	A	B	C	D
C12 : 0	0.4	0.2	0.5	0.4
C14 : 0	1.2	0.7	1.0	1.2
C16 : 0	43.2	29.4	33.9	47.3
C16 : 1	0.3	0.3	0.4	0.2
C18 : 0	4.8	4.1	5.4	4.2
C18 : 1 trans	0.9	0.7	1.7	0.3
C18 : 1 cis	37.4	38.3	34.3	36.4
C18 : 2 trans	0.2	0.2	0.4	0.1
C18 : 2 cis	10.2	21.7	18.8	8.6
C18 : 3 trans	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
C18 : 3 cis	0.5	2.5	1.4	0.4
C 20 : 0	0.3	0.4	0.4	0.3
C 20 : 1	0.1	0.5	0.4	0.1
C 22 : 0	< 0.1	0.4	0.3	< 0.1
Teneur en AG	97.7	91.2	92.7	99.2

(*) si teneur > 0.2 %

Le profil en acides gras (Tableau 3) est cohérent avec les informations provenant des fournisseurs : on retrouve une part importante d'acide palmitique pour les produits A et D, composés exclusivement d'huiles acides de palme, une proportion plus faible dans les produits C et D; les teneurs en acides gras trans, indicateurs d'un traitement thermique poussé, sont faibles. L'échantillon C se démarque des autres avec une teneur en C18 : 1 trans de 1.7 %, acceptable néanmoins.

TABLEAU 4 : Caractérisation fraction glycéridique en %

	A	B	C	D
Fraction apolaire	40.8 %	9.4 %	17.7 %	6.9 %
Polym. non-oxydés	0.2			
TG non oxydés	40.6	9.4	17.7	6.9
Fraction polaire	59.2 %	90.6 %	82.3 %	93.1 %
Polymères oxydés	1.2			
TG oxydés	0.8	1.4	3.2	0.2
DG	12.3	9.2	15.9	4.9
MG		1.6	2.1	
AGL	44.8	77.7	60.2	87.8
autres	0.1	0.7	0.9	0.2

L'analyse de la nature des fractions polaires et apolaires a été rendu difficile par le fait qu'une partie des acides gras libres et glycérides partiels ont été élués avec la fraction apolaire. Nous expliquons cela du fait de la très forte proportion de composés polaires. L'analyse CLHP a permis de rétablir le calcul des proportions des différents constituants. Nous faisons l'hypothèse que malgré des conditions d'éluion inadaptées, la séparation des polymères et des triglycérides entre les phases polaires et apolaires a tout de même respecté la règle suivante :

- fraction apolaire : polymères de TG non oxydés, TG non oxydés et une partie de l'insaponifiable.
- fraction polaire : polymères de TG oxydés, MG oxydés, DG et AGL oxydés ou non oxydés et une partie de l'insaponifiable.

Le Tableau 4 présente la caractérisation des mélanges après correction. On notera que l'analyse des composés polaires, méthode au départ utilisée pour la détection d'huiles de friture n'est pas aisée à mettre en œuvre sur des produits de type huiles acides. On peut néanmoins conclure quant à la présence, en faible quantité, de triglycérides oxydés dans la fraction polaire, en particulier dans les produits B et C et de polymères dans le produit A. La teneur plus élevée de triglycérides oxydés dans les produits B et C permet en outre de donner des éléments quant à la fraction lipidique non expliquée présentée dans le Tableau 1.

TABLEAU 5 : Fraction glycéridique (CLHP et CPG)

	Mesure CLHP en %			
	A	B	C	D
Polymères	0.7			
TG	42.1	10.5	19.4	6.9
DG	12.2	8.5	15.5	5.1
MG			1.9	
AGL	45.0	80.6	63.1	87.9
Autres		0.4	0.1	0.1
Total	100	100	100	100
	Mesure CPG en %			
	A	B	C	D
TG	43.2	7.8	19.9	7.2
DG	11.8	4.9	13.4	3.9
MG	1.2	2.6	2.9	1.3
AGL	43.8	84.1	63.8	87.5
Non identifié	< 0.1	0.6	< 0.1	0.1
Total	100	100	100	100

Les résultats présentés dans le Tableau 5 (comparaison CLHP et CPG) sont présentés en valeur relative. Notons que la proportion dans le produit brut peut être recalculée en tenant compte des constituants non lipidiques (eau + impuretés) et de la fraction insaponifiable. L'analyse comparée de la composition de la fraction glycéridique selon la méthode utilisée fait apparaître une bonne concordance entre les méthodes, à l'exception du produit B. Cette bonne cohérence est le signe d'une faible altération oxydative, puisque les profils CPG (sans produits

d'oxydation) et CLHP (avec produits d'oxydation) sont proches.

TABLEAU 6 : Métaux pro-oxydants, Métaux lourds

	A	B	C	D
Fer (mg/kg)	44	33	41	21
Cuivre (mg/kg)	0.202	0.203	2.500	0.039
Nickel (mg/kg)	0.449	0.119	1.60	0.061
Plomb ($\mu\text{g/kg}$)	43	< 10	35	15
Arsenic ($\mu\text{g/kg}$)	< 5	< 5	< 5	< 5
Cadmium ($\mu\text{g/kg}$)	< 2	3	< 2	< 2
Mercure (mg/kg)	< 1	< 1	< 1	< 1

L'analyse de la teneur en métaux pro-oxydants et en métaux lourds montre des résultats plutôt satisfaisants. Ces paramètres sont néanmoins à surveiller de près : la présence de métaux pro-oxydants, qui a un effet de catalyse de l'oxydation, entraînerait une dégradation de la valeur nutritionnelle des produits. On note la présence de fer dans tous les échantillons et de cuivre dans le produit C. Les teneurs en métaux lourds sont conformes à la réglementation en vigueur.

TABLEAU 7 : Paramètres d'altération oxydative

	A	B	C	D
Indice de peroxyde (meqO_2/kg)	4.6	3.5	3.1	3.8
Indice para anisidine	79	75	48	106
Valeur Totox	89	82	54	114
Tocophérols hors tocotriénols (mg/kg)	27	169	399	51

La stabilité oxydative des produits mesurée par l'indice de peroxyde montre des résultats satisfaisants pour les quatre produits (< 10 meqO_2/kg) (Tableau 7). Notons une très forte valeur de l'Indice de para anisidine pour le produit D avec une valeur Totox en conséquence.

Conclusion

Les principales conclusions de cette étude sont :

- l'acidité oléique doit être utilisée comme une spécification de composition et non de qualité : il n'y a aucune corrélation entre la quantité d'acides gras libres et leur état d'oxydation,
- la teneur en acides gras chromatographiables est un bon indicateur de la qualité nutritionnelle des produits ; associée à la teneur en eau, impuretés et insaponifiable, elle permet de caractériser le produit et la fraction de composition à risques (lipides non expliqués),
- les composés polaires totaux ne sont pas un critère pertinent d'analyse pour ce type de produits,

- l'indice de peroxyde et l'indice de para anisidine semblent être de bons indicateurs de l'état d'oxydation et de la stabilité oxydative des produits (ces éléments restent cependant à confirmer dans une étude plus fine de vieillissement des produits).

Le bilan des analyses fait apparaître deux groupes de produits :

- deux produits jugés de bonne qualité : A et D,
- deux produits de qualité inférieure B et C avec notamment une teneur en acides gras chromatographiables plus faible.

Cette étude a donc permis d'évaluer l'intérêt de l'arsenal des méthodes analytiques disponibles sur les corps gras et de remettre en cause les méthodes utilisées jusque là pour l'appréciation de leur qualité en alimentation animale : détermination très précise des caractéristiques limites acceptables pour la mise en place de cahiers des charges et de plans de contrôle qualité de ces matières premières chez les fabricants d'aliments du bétail.

Références bibliographiques

- Bocca B., Brambilla G., Di Pasquale M. et al., 2001. Caractérisation analytique des huiles végétales destinées à l'alimentation animale, Riv. Ital. Sostanze Grasse, vol. 78, n°12, p. 623-28.
- Gandemer G., Mordret F., Rossignol-Castéra A., Wolter R., 1997. Oxydation, anti-oxydation des lipides et nutrition, Tomes 1-2, CIAA : Séminaire Formation Continue (12-13 juin 1997, ENV Alfort).
- Karleskind A., Wolff J.P., 1992. Manuel des corps gras. Tomes 1 et 2, Association Française pour l'Etude des Corps Gras, Congrès international "Chevreul", Angers, 1989, Tech. et Doc. Lavoisier.
- Mazette S., 2001. Expertise analytique des huiles acides, GIE EURO NUTRITION, Non publié.
- Morand-Fehr P., Tran G., 2001. La fraction lipidique des aliments et les corps gras utilisés en alimentation animale, Prod. animales, vol. 14, n°5, p. 285-301.
- Pritchard J.R., 1983, Spécifications et qualité des huiles végétales pour le raffinage. J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 60, n°2, 1983, p. 322-32.
- Rossignol-Castéra A., 2000. Spécifications et analyse des huiles, cas des huiles acides. Journée ITERG-EURO NUTRITION. Couëron. Non publié.