

## Détection de l'adultération du beurre par la margarine

Mohammed EL KHALOUI <sup>1</sup>, Mohammed RAHMANI <sup>2</sup>,  
Larbi HACHIMI <sup>3</sup> & Mohamed ZAHAR <sup>2</sup>

(Reçu le 21/05/2004 ; Accepté le 08/12/2004)

### الكشف عن تزييف مادة الزبدة بمادة المرجرين

تهدف هذه الدراسة إلى كشف تحليلي لظاهرة الغش في مادة الزبدة عندما تزور بإضافة مادة المرجرين التي تشبهها في المظهر لكن أقل منها ثمنا. وترتكز الدراسة على تحليل تركيبة مختلف الحوامض الدهنية والستيروولات بواسطة تقنية الكروماتوغرافيا. وفي هذا الصدد، تم تهيء عدة عينات زبدة مزيفة بنسب 5,3 و 10% من مادة المرجرين. بينت النتائج أن حامض اللينوليك و مركبات السيتروول يمكنان من الكشف عن وجود المرجرين في الزبدة بنسبة ضعيفة تصل إلى 3%.

**الكلمات المفتاحية :** الزبدة- المرجرين - تزييف - أحماض دهنية - الستيروول

### Détection de l'adultération du beurre par la margarine

Une méthode analytique permettant de détecter l'adultération du beurre par la margarine a été développée. Elle est basée sur la détermination de la composition en acides gras et en stérols par chromatographie en phase gazeuse. Plusieurs niveaux d'adultération du beurre par la margarine (3, 5 et 10% p/p) ont été préparés puis analysés. Les résultats montrent que l'acide linoléique et les stérols permettent de détecter la margarine dans le beurre à un seuil de 3%.

**Mots clés:** Beurre - Margarine - Adultération - Acides gras - Stérols

### Detection of butter adulteration with margarine

An analytical method allowing the detection of the adulteration of butter with margarine was developed based on the analysis of fatty acids and sterol profile by gaz chromatography. Samples of butter adulterated with margarine at different levels (3, 5 and 10% w/w) were prepared and analysed. Results showed that linoleic acid and sterols contents allow the detection of the adulteration of butter by margarine at a level of 3% (w/w).

**Key words:** Butter - Margarine - Adulteration - Fatty acids - Sterols

<sup>1</sup> École Nationale d'Agriculture, B.P. S/40, 50000, Meknes, Maroc

<sup>2</sup> Section des Industries Agricoles et Alimentaires, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, B.P. 6202, Madinate Al Irfane, 10101 Rabat, Maroc

<sup>3</sup> Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques (LOARC), Casablanca

<sup>□</sup> Auteur correspondant: Tel: 00 212 55 30 02 39 /40/41, Télécopie: 00 212 55 30 02 38; e-mail:mkhaloui@enameknes.ac.ma.

## INTRODUCTION

Selon la réglementation marocaine, la dénomination "beurre" est réservée au produit obtenu exclusivement à partir du barattage du lait, de la crème ou de leur mélange. Il doit contenir au moins 82% (p/p) de matière grasse et 18%, au maximum, de matière non grasse dont 16% d'eau (Décret, 1995).

La margarine est un produit qui présente le même aspect que le beurre, mais elle est préparée à partir de mélanges variés de matières grasses d'origines végétale et/ou animale, d'huiles hydrogénées, fractionnées ou interestérifiées.

La composition chimique du beurre varie avec la race animale, l'alimentation, la saison et la région. Celle de la margarine varie avec la nature des matières grasses entrant dans sa formulation. Bien que d'apparences semblables, ces deux produits ont des compositions moyennes en acides gras très différentes (El Khaloui *et al.*, 1998; Karleskind, 1992; Hamilton & Bhati, 1987; Arilait, 1999; Weihrauch *et al.*, 1977; William *et al.*, 1987).

Le beurre est caractérisé par la présence d'acides gras à chaînes courtes (C4 à C10), qui représentent 8 à 13%, en particulier l'acide butyrique C4: 0 qui est absent dans la margarine. Il contient très peu d'acide linoléique C18: 2 (1,3 à 3%).

Par contre, la margarine en est très riche. L'acide linoléique est un acide gras essentiel. Il constitue le principal atout nutritionnel de la margarine. Le beurre montre également une variation importante de la teneur en acides palmitique et oléique. Selon les travaux d'Arilait (1999), les quantités de ces acides gras varient de façon inverse au cours des saisons. En hiver, l'acide palmitique est le plus abondant (jusqu'à 35% contre 17% d'acide oléique). Le beurre est alors dur

et donc difficile à tartiner. En été, la quantité d'acide oléique augmente jusqu'à 30%, dépassant même dans certaines régions celle de l'acide palmitique. Le beurre est alors mou (Arilait, 1999).

La composition des fractions stéroliques du beurre et de quelques huiles végétales pouvant entrer dans la formulation de la margarine figurent dans le tableau 1.

La fraction stérolique du beurre est composée à 99% de cholestérol; les autres stérols existent uniquement à l'état de traces. Inversement, les matières grasses végétales ne contiennent presque pas de cholestérol, mais contiennent des phytostérols en quantité abondante et en particulier le campestérol, le stigmastérol et le  $\beta$ -sitostérol (Karleskind, 1992). Ces phytostérols sont retrouvés dans la margarine. Ce produit ne contient pas de cholestérol à moins qu'il contienne des graisses d'origine animale comme l'huile de poisson hydrogénée. Cette dernière est caractérisée par la présence d'acides gras de type C20 et C22. Elle rentre souvent dans la formulation de la margarine pâtissière et contient du cholestérol (El Khaloui *et al.*, 1998; Karleskind, 1992; Hamilton & Bhati, 1987; Arilait, 1999; Weihrauch *et al.*, 1977; William *et al.*, 1987).

Presque absents dans le beurre, l'acide linoléique et les phytostérols, qui existent en quantité importante dans la margarine, constituent un autre outil analytique permettant de détecter l'adultération du beurre.

La réglementation du Maroc exige encore l'addition, lors de la fabrication, d'une substance révélatrice comme l'amidon, à raison de 2 g/kg [Décret, 1970]. Les services de contrôle de qualité relèvent que l'ajout du révélateur n'est pas systématiquement respecté, d'autant plus qu'avec

**Tableau 1. Composition de la fraction stérolique du beurre et de quelques huiles végétales en % des stérols totaux (Karleskind, 1992)**

Stérols	Tournesol	Colza	Soja	Coton	Palmiste	Olive	Palme	Beurre
Cholestérol	< 0.4	< 1	<1	-	1-2	< 0,3	<3	99
Campestérol	8-11	28-40	19-23	4-8	9-10	2-4	19-21	t
Stigmastérol	7-10	<1	17-19	<1	12-16	1-2	11-13	t
$\beta$ -sitostérol	58-64	45-61	47-59	86-93	65-73	75-90	56-59	t
D5 avenastérol	2-7	<1	2-4	2-3	4-7	3-14	2-3	t
D7 stigmastérol	9-14	<1	1-3	<1	<1	< 0,8	1-2	t

t: traces

la libéralisation du commerce, il y a de plus en plus, sur le marché local, de margarines étrangères sans révélateur. Cette particularité de la réglementation peut constituer un handicap technique au commerce de la margarine, d'autant plus que des méthodes analytiques de contrôle plus précises existent depuis longtemps (Guyot, 1967).

Par ailleurs, le beurre local est actuellement environ 2 à 3 fois plus cher que la margarine. Cette situation incite à l'adultération du beurre par la margarine au niveau du commerce de détail.

Ce travail vise à développer un substitut analytique de détection de la fraudulation du beurre par la margarine en se basant sur l'analyse de l'acide linoléique et des stérols.

## MATÉRIELS & MÉTHODES

Un premier lot comprenant un échantillon de beurre (B<sub>1</sub>), un autre de margarine de table (MT<sub>1</sub>) et un troisième de margarine pâtissière (MP<sub>1</sub>) ont été achetés dans le commerce en mars 2000 dans des emballages d'origine de poids unitaire de 250 g.

Pour déterminer le seuil détectable de margarine dans le beurre, des niveaux d'adultération de 3, 5 et 10% ont été utilisés. L'essai expérimental a été répété en novembre 2000 sur un lot similaire désigné (B<sub>2</sub>, MT<sub>2</sub>, MP<sub>2</sub>) et comprenant des marques différentes.

La composition en acides gras a été réalisée sur les esters méthyliques par chromatographie en phase gazeuse (CPG) selon la méthode officielle ISO 5508

et 5509 grâce à un appareil HP6890 muni d'une colonne capillaire de longueur de 30 m, de diamètre 0,32 mm et de phase stationnaire HP wax. La température du four varie de 140°C à 200°C. Le gradient de température est de 10°C/mn. Le débit d'air est fixé à 400 ml/mn, celui de l'hydrogène à 40 ml/mn et celui du gaz vecteur (azote) à 1,5 ml/mn.

Les stérols ont d'abord été séparés par migration sur une plaque de chromatographie sur couche mince de silice puis déterminés par CPG après silylation dans un appareil identique au précédent muni d'une colonne capillaire apolaire HP5. La température du four varie de 200°C à 280°C. Le gradient de température est fixé à 10°C/mn.

Pour tester la détection de l'adultération du beurre par la margarine à l'aide du test qualitatif de l'amidon, des mélanges de beurre avec différentes proportions de chaque margarine ont été préparés. Le test a été réalisé selon la méthode Wolff (1968).

## RÉSULTATS & DISCUSSIONS

### 1. Composition moyenne en acides gras du beurre et de la margarine

L'étude des profils de composition en acides gras et en stérols obtenus pour des échantillons de beurre et de margarine, au cours de l'année 1999, au Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques (LOARC) de Casablanca, dans le cadre du contrôle de qualité d'échantillons prélevés par le service de la répression des fraudes dans toutes les régions du Maroc, a permis de dresser le

**Tableau 2. Composition moyenne en acides gras du beurre, d'une margarine de table végétale et d'une margarine pâtissière**

Acides gras	Beurre (n=30)	Margarine végétale (n=30)	Margarine pâtissière (n=30)
C6:0	2 - 3	Traces (t)	t
C8:0	1 - 2	t	t
C10:0	2 - 4	t	t
C12:0	3 - 4,4	0 - 1	0,3 - 0,8
C14:0	9 - 13	0,4 - 1	4 - 7
C16:0	23 - 33	18 - 24	16 - 23
C18:0	10 - 13	6 - 10	6 - 8,5
C18:1	19 - 29	35 - 45	17 - 26,5
C18:2	1,3 - 3	24 - 28	11 - 20
C18:3	0,2 - 0,5	0,1 - 0,6	0,4 - 3
C20:0	t	t	2,5 - 4,1
C20:1	t	t	4,5 - 8
C22:0	t	t	1 - 2

tableau 2 avec les limites pour chaque composition. Comme le montre le tableau 2, la composition en acides gras du beurre et de la margarine se trouve dans les limites rencontrées dans la littérature (El Khaloui *et al.*, 1998; Karleskind, 1992; Hamilton & Bhati, 1987; Arilait, 1999; Weihrauch *et al.*, 1977; William *et al.*, 1987). On peut également remarquer pour la margarine que la teneur en C12, abondant dans l'huile de palmiste, est très faible. Cette dernière, parmi d'autres, était plus chère puisque fortement taxée à l'importation. La formulation de la margarine pourrait changer dans l'avenir avec la libéralisation du commerce des corps gras.

## 2. Caractérisation des échantillons expérimentaux

La composition en stérols et en acides gras des échantillons qui ont été utilisés dans l'expérimentation figure dans les tableaux 3 et 4.

Les fractions stéroliques des échantillons de beurre des deux lots contiennent essentiellement du cholestérol. Les autres composés existent sous forme de traces (Tableau 3). Ces échantillons de beurre ont des compositions en acides gras très proches (Tableau 4). La méthode utilisée pour l'analyse des acides gras ne permet pas la détection

du pic de l'acide butyrique. Ce dernier est généralement déterminé suivant une autre méthode utilisant le pentanoate de méthyle comme étalon (ISO 5508).

En outre, la composition des margarines utilisées diffère énormément d'une marque à l'autre. La teneur en C18:2, par exemple, est de 44,8% pour MT<sub>2</sub> contre 25% pour le premier lot et de 16,4% pour MP<sub>2</sub> contre 10% pour le premier lot. La margarine de table ne contient pas de cholestérol, mais contient des quantités importantes de phytostérols (le campestérol, le stigmastérol, et le  $\beta$ -sitostérol.) apportés par les huiles végétales entrant dans sa phase grasse. La margarine pâtissière contient des acides gras à longues chaînes (C20 à C22) présents dans l'huile de poisson hydrogénée et contient une quantité importante de cholestérol.

Cette importante variation de la composition chimique des échantillons de margarine est en relation avec la nature et la proportion des matières premières utilisées dans la formulation de la phase grasse.

La composition en acides gras et en stérols des mélanges du beurre avec différentes proportions de margarine est illustrée par les tableaux 5 et 6.

**Tableau 3. Composition de la fraction stérolique (en % des stérols totaux) des échantillons de beurre et de margarine**

Stérols	.....Lot 1.....			.....Lot 2.....		
	B <sub>1</sub>	MT <sub>1</sub>	MP <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	MT <sub>2</sub>	MP <sub>2</sub>
Cholestérol	98,7	0,96	58,1	99,3	0,3	32,1
Campestérol	t	12,7	13,0	t	9,0	12,1
Stigmastérol	t	12,0	2,7	t	8,4	10,2
$\beta$ - sitostérol	t	52,5	19,0	t	56,3	35,3
D-5 avenastérol	t	1,5	1,2	t	3,6	2,2
D-7 stigmastérol	t	9,2	0,5	t	10,8	3,3
D-7 avenastérol	t	2,8	0,2	t	3,8	1,2

t: traces; B: beurre; MT: margarine de table; MP: margarine pâtissière

**Tableau 4. Composition en acides gras, en % des acides gras totaux, des échantillons de beurre et de margarine**

	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1
B <sub>1</sub>	1,6	1,1	2,6	3,3	11	30,6	10,7	24,2	1,7	0,6	-	-	-	-
MT <sub>1</sub>	-	-	-	0,1	0,4	20,6	7,7	43,8	25,0	0,1	0,4	0,2	-	-
MP <sub>1</sub>	-	-	-	0,1	2,9	33,3	9,3	30,5	10,2	0,9	1,8	2,9	1,3	1,2
B <sub>2</sub>	1,3	1,0	2,2	2,8	10,2	31,2	10,9	25,9	2,6	0,8	-	-	-	-
MT <sub>2</sub>	-	0,5	0,5	6,6	2,4	11,5	9,5	23,1	44,8	-	-	-	-	-
MP <sub>2</sub>	-	-	-	-	1,9	14,4	14,2	41,6	16,4	2,1	1,8	2,3	1,2	0,7

**Tableau 5. Composition en acides gras du beurre adultéré avec différentes proportions de margarine de table (MT) ou de margarine pâtissière (MP)**

	.....Essai 1.....						.....Essai 2.....					
	.....MT <sub>1</sub> .....			.....MP <sub>1</sub> .....			.....MT <sub>2</sub> .....			.....MP <sub>2</sub> .....		
	3%	5%	10%	3%	5%	10%	3%	5%	10%	3%	5%	10%
C6:0	1,5	1,5	1,5	1,6	1,5	1,4	1,1	1,2	1,0	1,1	1,0	0,9
C8:0	1,1	1,1	0,9	1,1	1,0	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,8
C10:0	2,5	2,4	2,2	2,4	2,3	2,1	2,1	2,1	1,9	2,2	2,0	1,9
C12:0	3,2	3,2	2,6	3,0	3,2	3,0	2,8	3,0	3,1	2,7	2,6	2,1
C14:0	10,7	10,5	10,1	10,1	10,8	9,8	10,0	10,0	9,5	10,1	9,9	9,3
C16:0	30,2	30,0	30,7	30,0	31,3	31,4	31,0	31,2	30,1	31,1	30,9	31,0
C18:0	10,5	10,4	9,6	11,2	10,8	10,7	11,0	11,0	11,0	11,1	11,3	11,6
C18:1	24,5	25,0	24,5	24,3	24,6	25,4	25,9	25,3	25,2	26,3	26,8	27,7
C18:2	2,4	3,0	5,0	1,8	2,1	3,5	4,3	5,1	7,3	3,3	3,3	4,0
C18:3	0,5	0,5	0,4	0,5	0,7	0,7	-	-	-	0,8	0,8	0,7
C20:0	-	-	-	0,5	0,8	0,9	-	-	-	0,2	0,2	0,3
C20:1	-	-	-	0,4	0,9	1,1	-	-	-	0,3	0,3	0,4
C22:0	-	-	-	0,1	0,2	0,4	-	-	-	0,1	-	0,1
C22:1	-	-	-	0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	-	-

**Tableau 6. Composition de la fraction stérolique du beurre adultéré avec différentes proportions de margarine de table (MT) ou de margarine pâtissière (MP)**

Stérols	.....Essai 1.....						.....Essai 2.....					
	.....MT <sub>1</sub> .....			.....MP <sub>1</sub> .....			.....MT <sub>2</sub> .....			.....MP <sub>2</sub> .....		
	3%	5%	10%	3%	5%	10%	3%	5%	10%	3%	5%	10%
Cholestérol	96,4	96,4	91,5	96,4	95,3	93,1	96,5	95,3	90,4	97,2	96,1	92,5
Campestérol	0,5	0,8	1,3	0,5	1,0	2,4	0,5	0,6	1,1	0,6	0,9	1,5
β- Sitostérol	1,5	2,4	5,9	1,0	1,4	3,1	1,7	2,9	5,7	1,3	2,0	4,1

Dans le cas du premier essai où la margarine de table est moins riche en C18:2 (Tableau 5), une proportion de 3% (p/p) de margarine dans le mélange ne provoque pas de variation significative de la composition en acides gras du beurre adultéré. Cependant, la composition de la fraction stérolique est complètement différente (Tableau 6). En effet, la teneur en cholestérol chute à environ 96% et celle du β-sitostérol dépasse 1%. Ceci prouve la présence de matières grasses d'origine végétale.

Dans le deuxième essai où les margarines ont une teneur en C18:2 plus élevée, les teneurs en C18:2, en cholestérol et en β-sitostérol s'écartent largement des limites de la composition du beurre (Tableau 1) pour tous les pourcentages testés. L'adultération par la margarine pâtissière montre, en plus, des acides gras à longues chaînes (C20 à C22) qui n'existent pas dans le beurre.

Des analyses préliminaires ont montré que le mélange à 1% de margarine n'influe pas significativement sur la composition en acides gras et en stérols du beurre.

Pour le test de l'amidon, la coloration bleue de la phase aqueuse n'a été nettement visible que lorsque le beurre contient 4% ou plus de margarine. Ce test est avant tout qualitatif et ne permet guère de mettre en évidence, avec précision, des niveaux bas d'adultération.

L'incorporation de l'amidon dans la margarine en tant que révélateur n'est pas toujours systématique.

En effet, cette pratique a été abandonnée par la Communauté Européenne et le Codex Alimentarius (Anonyme, 1993; Règlement, 1994).

## CONCLUSION

La composition en acides gras, déterminée par CPG, seule ou combinée avec celle des stérols, permet de détecter l'adultération du beurre par la margarine à un seuil assez bas de 3% (p/p) même en l'absence de révélateur.

Cette valeur est analytiquement intéressante puisque les fraudeurs ne seront pas économiquement motivés pour réaliser une telle fraude.

L'ajout d'amidon dans la margarine peut donc être facultatif du moment qu'il existe des techniques analytiques de contrôle plus performantes.

## REMERCIEMENTS

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques (LOARC) de Casablanca.

Les auteurs remercient vivement L. HACHIMI, son Directeur, A. SOLHI, Chef de la section des corps gras et M. ENNAJI, technicien spécialisé qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

## RÉFÉRENCES CITÉES

- Anonyme (1993) Graisses, huiles et produits dérivés. *Codex Alimentarius*, volume 8, deuxième édition, FAO, Rome
- Arilait (1999) La matière grasse laitière: Composition en triglycérides, structures cristallines, comportements thermiques. *Arilait recherches, Tec et Doc*, Paris
- Décret n° 2 - 13 du 19 rejeb 1416 (12 décembre 1995) relatif à la vente des beurres, saindoux et matières grasses alimentaires (B.O. N° 4338 du 20 .12. 1995)
- Décret n° 1153 - 66 du 18 Kaâda 1389 (26.1.1970) portant règlement pour l'application du Dahir du 14 octobre 1914 sur la répression des fraudes en ce qui concerne la fabrication et la vente de la margarine, (B.O. n° 2988 du 4 février 1970)
- El Khaloui M, Rahmani M, Hachimi L & Zahar M (1998) Qualité physico-chimique de la margarine produite au Maroc. *OCL* 5(4): 318 - 322
- Guyot A (1967) Chromatographie appliquée à la recherche des falsifications de la matière grasse butyrique. In "Colloque d'information scientifique sur la détection des falsifications des matières grasses butyriques. Gembloux"
- Hamilton RJ & Bhati A (1987) Recent Advances in chemistry and Technology of Fats and Oils. Edition Elsevier Applied Science, London
- Karleskind A (1992) Manuel des corps gras. *Tec et Doc, Lavoisier*, Paris
- Règlement (CE) N° 2991/94 du 5 décembre 1994 établissant des normes pour les matières grasses tartinables. *Journal officiel des communautés Européennes* n° L 316/2
- Weihrauch JL, Brignoli CA, Reeves JB & Iverson JL (1977) Fatty acid composition of margarines, processed fats and oils. *Food Technol, February* 80-85
- William R, McGill O & DC (1987) Butter and Margarine: their chemistry, their conflict. *J Chem Ed* 64(7): 596-598
- Wolff JP (1968) Manuel d'analyse des corps gras. *Ed. Azoulay*, Paris.