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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 82 (1991)

Heft: 6

Artikel: Adultération des produits laitiers : revue des critères analytiques de détection de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre = Adulteration of milk products : review of the analytical criteria for the detection of vegetable and animal fa...

Autor: Collomb, M. / Spahni, Monika

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982437

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. **82**, 615–662 (1991)
Présenté le 28 août 1991. Accepté le 30 septembre 1991

Adultération des produits laitiers. Revue des critères analytiques de détection de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre

Adulteration of Milk Products. Review of the Analytical Criteria for the Detection of Vegetable and Animal Fats in Milk Fat

M. Collomb et *Monika Spahni*
Station fédérale de recherches laitières (FAM), Liebefeld-Berne

Introduction

Durant ces 20 dernières années, de nombreux produits contenant des mélanges de graisse de beurre et de graisses végétales et animales tels que des mélanges de graisses à tartiner («spreads»), des fromages d'imitation, des laits condensés, des poudres de lait, des succédanés de crème à café, des crèmes glacées etc. ont été commercialisés (111). La prolifération de ces produits et la part importante du marché qu'ils représentent démontrent une évolution irréversible des moeurs des consommateurs (39, 60). Ces mélanges sont d'ailleurs légalement exportables dans les pays de la CEE depuis 1988 (75). Dès lors, le chimiste analyticien est confronté avec les problèmes de détection de ces adultérations diverses.

La détection de graisses non laitières dans la graisse de beurre est un problème très complexe. La graisse de beurre contient de nombreux composants que l'on retrouve aussi dans la plupart des huiles végétales ou animales. Il est dès lors difficile de trouver un constituant spécifique qui n'existe pas dans la graisse de beurre. On a proposé p. ex. (95) de marquer les produits naturels avec des terres rares mais ces marquages ne sont pas légaux. La plupart des méthodes se fondent donc sur les différences de concentration des composants des diverses graisses constituant le mélange.

Le présent travail propose, après une brève description des différents types d'adultération et des différences entre les législations suisse et des pays de la CEE, de passer en revue les méthodes actuellement disponibles pour doser des mélanges de graisses végétales et animales dans le beurre, d'en tirer les critères statistiques (fiabilité et limite de détection) et de proposer un choix de méthodes pour les dosages en série.

Types d'adultération

Parmi les mélanges de graisse de beurre avec des graisses d'origine végétale ou animale, on distingue d'une part ceux destinés à la consommation humaine contenant essentiellement des graisses végétales et d'autre part ceux destinés à l'alimentation du bétail contenant parfois des graisses animales de dépôt.

Mélanges destinés à la consommation humaine

Pour les mélanges destinés à la consommation humaine, la FIL (111) fait une distinction entre les produits de substitution appelés à remplacer des produits laitiers et les produits d'imitation dont les constituants sont partiellement ou entièrement remplacés par des composants non laitiers. Dans ce document, on fait une distinction supplémentaire pour les mélanges avec des graisses technologiquement modifiées.

Les graisses de substitution

Parmi les graisses de substitution, on trouve surtout les margarines, les boissons au soja et les graisses synthétiques.

Les margarines sont les graisses de substitution les plus répandues et représentent dans de nombreux pays de la CEE (Danemark, Suède, Hollande, Belgique et Luxembourg), 60 à 80% du marché des graisses «jaunes». Ce sont des mélanges de graisses végétales avec des teneurs variables en graisse de beurre (75).

Les boissons au soja (mélange de graisse de soja avec du lait maigre ou avec de l'eau et des émulsifiants) représentent une part infime du marché européen et ne contiennent généralement pas ou très peu de graisse de beurre (111).

Les graisses synthétiques sont des produits de falsification de la graisse de beurre. De telles graisses ou des mélanges de graisse de beurre avec des graisses synthétiques sont apparus dans de nombreux pays (66, 90) et ont causé un tort important aux produits laitiers naturels. Ces graisses sont presque toujours préparées par transestérification de suif de boeuf ou de saindoux, d'huiles de coprah ou de palmiste auxquels on additionne de la tributyrine, de la tricaprine ou d'autres triglycérides synthétiques (28, 36, 38, 39, 56, 59). On ajoute surtout des graisses de coprah et de palmiste à cause de leurs compositions en acides gras à courtes chaînes similaires à celle du beurre (113). On a souvent rencontré de tels mélanges contenant p.ex. 50% de saindoux, 7,5% de tributyrine, 25% d'huile de coprah hydrogénée et 25% de suif de boeuf (36).

Les produits d'imitation

Les produits d'imitation les plus souvent commercialisés sont, par ordre d'importance sur le marché, les mélanges de graisse de beurre avec des graisses végétales désignés le plus souvent par le mot mélanges ou pâtes à tartiner («spreads»), les fromages d'imitation, les laits condensés et poudres de lait ainsi que des produits divers tels crèmes patissières, succédanés de crèmes à café, crèmes glacées, etc. (111).

Les mélanges avec des huiles végétales destinés à la consommation humaine ont proliféré dans le commerce au courant des dernières années (39, 60, 111). Ce sont des mélanges de graisse de beurre avec des graisses végétales telles que celles de soja, de tournesol, etc... La Suède a été le premier pays à commercialiser des mélanges de graisses de beurre et de soja dénommés «Bregott» et «Lätt & Lagom» en 1969. Dès lors, de nombreux produits similaires tels que les produits «Clover» en Angleterre, «Lett og God» en Norvège, «Dairygold» en Irlande, «Saint Hubert 41» en France, «Covadonga» en Espagne etc. sont apparus sur le marché européen. Grâce à leur consistance, ces mélanges sont faciles à tartiner et ainsi très appréciés des consommateurs. Ils représentent généralement une part importante du marché des graisses «jaunes» (en Suède: 28%) (111). Ils entrent dans la fabrication de nombreuses denrées alimentaires (produits de boulangerie, de confiserie tels que crèmes glacées, chocolat auquel l'addition de graisse de beurre de cacao retarde son blanchiment à l'entreposage (97) etc.).

Les fromages d'imitation sont presque entièrement produits aux USA (39, 111). Ce sont en général des préparations de caséines avec des graisses non laitières mélangées avec des fromages naturels de type Mozzarella ou Cheddar. Ces fromages d'imitation sont env. 30% meilleur marché que les fromages naturels et représentaient le 5% de la production fromagère aux USA en 1984 (93 000 tonnes) (39). Ils sont utilisés essentiellement pour la fabrication de pizzas et autres menus des restaurants «Fast Food» (39).

Les laits condensés adultérés sont essentiellement produits dans les pays asiatiques (Philippines, Malaisie, Thaïlande) et sont préparés avec de la poudre de lait maigre à laquelle on ajoute de la graisse de beurre et des graisses végétales comme la graisse de coprah p. ex. Des poudres de lait contenant des graisses végétales sont également produites dans ces pays ainsi qu'en Irlande, en Angleterre, en Belgique, en Finlande et au Japon (111).

D'autres produits tels que crèmes patissières, succédanés de crème à café, crèmes glacées, crèmes d'imitation etc. se répandent de plus en plus dans différents pays du monde (111).

Mélanges avec des graisses technologiquement modifiées

Certains procédés technologiques comme la cristallisation fractionnée, l'hydrogénation ou la transestérification permettent de modifier les graisses afin d'obtenir des produits ayant des caractéristiques particulières. Ces trois procédés font partie des techniques classiques de transformation des graisses dans l'industrie de la margarine et des graisses comestibles (60, 92). Les produits résultants sont souvent mélangés à la graisse de beurre dans des proportions variables.

La *cristallisation fractionnée* de la graisse de beurre est effectuée par fusion de la graisse, lent refroidissement et filtration des cristaux ainsi formés (52, 60). On en retire une fraction dure utilisée surtout en boulangerie pour la confection de croissants, de gâteaux, de chocolats etc. et une fraction molle employée par exemple pour la production de crèmes glacées (52) ou pour la préparation de beurres tartinables à la température du réfrigérateur (60). La faible teneur en arômes de la fraction dure par rapport au produit de base représente l'inconvénient majeur de ce procédé (60).

L'*hydrogénation* est un processus chimique permettant l'obtention d'une graisse dure et stable à l'oxydation. L'hydrogénation des graisses nécessite en général un raffinage ultérieur afin d'éliminer les composants secondaires malodorants formés lors du processus (60). Une hydrogénation infime (hydrogénation préférentielle des acides polyéniques particulièrement instables à l'oxydation) de la graisse de beurre suffit à améliorer de manière importante ses propriétés de conservation (62). On a proposé l'utilisation de graisses de beurre hydrogénées pour la confection de pâtes feuilletées et comme agent de remplacement du beurre de cacao pour éviter le blanchiment du chocolat lors de l'entreposage (61).

La *transestérification* est également un processus chimique permettant l'obtention de graisses de différentes duretés par réarrangement des restes acylés du glycérol (63). Ce processus est utilisé pour la préparation de graisses synthétiques à partir de graisses de dépôt (56, 59, 66) ou pour augmenter la dureté des graisses dans l'industrie de la margarine p. ex. (60, 92). La transestérification des graisses, comme l'hydrogénation, nécessite en général un raffinage pour éliminer les composants secondaires malodorants formés lors de ce processus (60).

Mélanges destinés à l'alimentation du bétail

Les mélanges avec des graisses animales telles que le suif et le saindoux sont employés essentiellement pour l'alimentation du bétail. Les poudres de lait contiennent en moyenne 3% de graisse de beurre et de 3 à plus de 20% de graisses animales de dépôt; celles enrichies en matière grasse peuvent contenir jusqu'à 45 à 50% de matière grasse totale.

Législation suisse et des pays de la CEE

Les mélanges de graisse de beurre avec d'autres types de graisses sont régis par des dispositions légales nationales devant être harmonisées pour permettre une libre circulation des produits dans les différents pays européens (75).

Pour les mélanges destinés à la consommation humaine, la composition et la désignation des nombreux produits existants sont souvent en contradiction avec les dispositions légales nationales des pays dans lesquels ils sont exportés. De tels produits peuvent être exportés dans les pays de la CEE dès qu'ils sont conformes à la législation nationale du pays du fabricant (76). Ce manque d'harmonisation des législations est caractéristique pour l'industrie de la margarine. La France, l'Irlande, l'Angleterre permettent une adjonction de 10% de graisse de beurre dans la margarine alors que le Danemark et l'Allemagne n'en permettent que 3%. La Suisse prescrit dans l'article 102 de l'ordonnance des denrées alimentaires (80) une adjonction minimale de 10% de graisse de beurre anhydre ou par tranches supplémentaires de 5% dès qu'il est fait mention de beurre.

D'autres mélanges sont actuellement soumis à différentes législations selon les pays. Ce sont des mélanges à base de beurre auxquels on a ajouté des graisses

végétales pour améliorer leur tartinabilité ou des dérivés de la margarine auxquels on a ajouté de la graisse de lait pour améliorer leur goût. Ces produits, apparus depuis plusieurs années d'abord en Suède, en Irlande et en Angleterre sont exportables dans les pays de la CEE depuis l'arrêt de la cour européenne de justice dans l'affaire du Cassis-de-Dijon. La France a modifié sa législation en 1988 et ces mélanges portent la désignation «Matière grasse composée» pour autant qu'ils aient une teneur minimum de 10% de graisse de beurre et de 82% de matière grasse totale dans le produit fini. Pour des mélanges entre 41 et 65% de graisse totale, les produits portent la désignation «Matière grasse composée allégée» et pour ceux entre 20 et 41% la désignation «Pâte à tartiner allégée» ou «Pâte à tartiner à teneur lipidique réduite». L'Allemagne a modifié sa législation en 1990. La teneur en matière grasse de ces mélanges doit se situer entre 20 et 62% ou être au minimum de 80%. La teneur en graisse de beurre doit se situer entre 15 et 25%, 45 et 55% ou 65 à 75% de la graisse totale mais au minimum de 8% du poids du produit fini. La Suisse permet des mélanges dans son article 104 (80) sur les minarines dont la teneur en matière grasse doit se situer entre 39 à 41% par rapport au produit fini. Il ne peut être fait mention de beurre que lors d'une adjonction minimale de 10% de graisse de beurre anhydre ou par tranches supplémentaires de 5%. La Suisse n'a pas encore de législation en accord avec celles des pays de la CEE.

Afin d'harmoniser les compositions et les désignations des différents mélanges de graisse de beurre avec d'autres types de graisse et huiles, des organisations faîtières des industries laitières et de la margarine ont déposé une proposition de structuration du marché auprès de la direction générale VI de la CEE. Cette proposition fait la distinction entre le beurre pouvant être fabriqué seulement avec du lait de vache, les dérivés de la margarine pouvant contenir au maximum 3% de graisse de beurre par rapport à la graisse totale et des mélanges pouvant contenir entre 15 et 25%, entre 45 et 55% ou entre 65 et 75% de graisse de beurre par rapport à la graisse totale mais au minimum 8% de graisse de beurre par rapport au produit fini. Ces 3 groupes de produits devraient contenir 80% de matière grasse pour les produits entiers, entre 40 et 62% pour ceux à teneur à matière grasse réduite et entre 20 et 40% pour ceux pauvres en matière grasse. Entre 62 et 80% et en dessous de 20% de matière grasse, aucun produit ne pourrait être commercialisé. Ces industries sont en attente des dispositions législatives de la CEE.

Quant aux mélanges utilisés pour l'alimentation du bétail, l'«Ordonnance suisse fixant des normes de composition pour les succédanés de lait» (116) exige une teneur minimale de 13% de poudre de lait indigène ayant une teneur minimale de 25% de matière grasse.

Méthodes de dosage de l'adultération

On peut classer les méthodes de dosage de l'adultération de la graisse de beurre en 7 groupes différents:

– Dosage à l'aide d'indices physicochimiques

- Dosage par calorimétrie différentielle
- Dosage par spectroscopie infrarouge
- Dosage des composants de l'insaponifiable (stérols, hydrocarbures, alcools aliphatiques, tocophérols et tocotriènols)
- Dosage de la composition en acides gras (acides gras totaux, acides gras en position sn 2 du glycérol)
- Dosage de la composition en monoglycérides, diglycérides et triglycérides
- Autres types de dosages de composés caractéristiques tels que les dosages de composés cétoniques, des cristaux de triglycérides, des produits de condensation des stérols (éthers distéryliques) etc.

Dosage à l'aide d'indices physicochimiques

Les indices physicochimiques font partie des plus anciens critères de détection des graisses non laitières dans la graisse de beurre. La littérature fait mention de nombreux indices comme ceux de *Reichert-Meissl* (69) (dosage titrimétrique des acides gras insolubles dans l'eau), de *Polenske* (69) (dosage titrimétrique des acides gras insolubles dans l'eau), de l'indice semimicrobutyrique (1) (dosage titrimétrique des acides butyrique, caporïque et de faibles mais de constantes quantités d'acide caprylique), de l'indice du reste (71) (dosage iodométrique du degré d'insaturation de la graisse) etc.

Les indices représentant les acides à courtes chaînes tels que celui de *Reichert-Meissl* ou l'indice semimicrobutyrique sont appropriés pour la détection de la plupart des graisses végétales, du suif et du saindoux car ces graisses ne contiennent pas ou peu de ces acides (24, 90). Ceux représentant les acides à chaînes moyennes et longues comme l'indice du reste ou de *Polenske* sont adéquats pour la détection de graisses de coprah ou de palmiste à cause de leurs teneurs élevées en acide laurique (73). Les déterminations des indices de *Reichert-Meissl* et *Polenske* sont encore reconnues comme méthodes officielles par l'AOAC (72) et sont employées comme tests de présélection pour les dosages d'adultérations (41, 56, 65). Cependant, ces indices sont de plus en plus remplacés par des paramètres chromatographiques plus spécifiques.

Dosage par calorimétrie différentielle

On effectue cette analyse par calorimétrie différentielle et/ou thermodifférentielle. La graisse est fondue et les variations calorifiques provoquées par les changements d'état sont enregistrées sous forme de diagramme. On peut aussi faire l'analyse en sens inverse. On distingue dès lors les thermogrammes de fusion et de cristallisation. *Rüegg* et al. (96) ont proposé une amélioration de la méthode en mesurant des graisses anhydres et en tenant compte des chaleurs de fusion des diverses fractions anhydres du beurre. La détection et le dosage des adultérations sont en général effectués sur la base des déplacements relatifs de températures

extrêmes de fusion et de cristallisation en fonction de la concentration des graisses non laitières ou sur la base de l'accroissement des surfaces de pics nouveaux. Les diagrammes de cristallisation permettent en général de détecter une adultération plus faible que ceux de fusion (79). *Amelotti* et al. (6) ont analysé des mélanges de suif de boeuf dans le beurre par mesure de la différence thermique entre les deux pics principaux des thermogrammes de cristallisation. Cette différence, inférieure à 6,7 °C pour la graisse de beurre pure, augmente en fonction de la quantité de suif dans le mélange. Cette méthode permet de détecter jusqu'à 5% de suif de boeuf. Selon *Juárez* (68), cette limite de détection s'élève à 10% si la graisse de beurre est dissoute au moyen de solvants au lieu d'être extraite par fusion et décantation. *Lambelet* et *Ganguli* (79) ont pu détecter moins de 5% de suif et de saindoux dans le beurre par mesure de l'augmentation de surface d'un pic nouveau apparaissant dans le diagramme de cristallisation lors de l'adjonction de graisses de dépôt au beurre. Selon ces auteurs, la relation entre la surface du pic et la concentration en graisses de dépôt n'est linéaire que pour le suif, ce qui permet un dosage quantitatif de ce composé seulement. Une addition d'huile de coprah dans du beurre ainsi adultéré n'est non seulement pas détectable car il n'apparaît aucun nouveau pic spécifique mais provoque de plus une réduction de la surface du pic de mesure des graisses de dépôts. Ces dernières graisses sont donc détectables mais pas fiablement dosables lorsqu'elles sont mélangées avec des graisses végétales. *Bracco* et *Winter* (81) ont pu détecter selon le même principe jusqu'à 10% de suif dans le saindoux en mesurant les thermogrammes de cristallisation des 2-monoglycérides formés après hydrolyse enzymatique des triglycérides. Récemment, *Bringer* et al. (99) ont établi une relation entre les changements calorifiques à des températures définies et la concentration en huile de tournesol dans le beurre par régression multilinéaire. Cette évaluation des thermogrammes a permis à ces auteurs de doser env. 1% d'huile de tournesol dans le beurre.

Dosage par spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet de détecter les adultérations par mesure des fréquences de vibration de composés insaturés. *Bartlett* et *Chapman* (30) ont dosé les acides conjugués cis-trans des triglycérides à 948 cm^{-1} et isolés trans à 967 cm^{-1}. Au cours de l'année, l'insaturation cis-trans conjuguée augmente proportionnellement à l'insaturation trans de telle façon que le rapport cis-trans / cis du beurre ne varie que dans des limites très étroites (29). Ce rapport est évidemment changé lors d'adjonction de graisses hydrogénées ne contenant plus que des acides insaturés trans après le processus d'hydrogénation. *De Ruig* (29) a calculé les limites de détection de différents mélanges ($n = 113$) avec les ellipses de probabilité démontrées par *Roos* (31). Il a pu déterminer une adjonction de 5% d'huiles de palme ou de poisson hydrogénées et 10% de margarine dans la graisse de beurre. Cet auteur signala encore la présence d'une bande d'absorption à 920 cm^{-1} dans un mélange de 10% de suif dans le beurre. Cette bande est invisible dans un beurre pur maintenu dans les mêmes conditions de température (32,5 °C). *Sato* et al. (55) ont caractérisé

des mélanges de beurre avec des margarines et des graisses de soja par mesure des bandes d'absorption des isomères cis des acides gras dans l'IR proche (NIR). Ces auteurs proposent d'utiliser la différence entre les deuxièmes dérivées des absorptions à 2144 et à 2124 nm comme critère de présélection des adultérations. Cette méthode permet de doser jusqu'à 3% de ces deux graisses dans le beurre.

Dosage des composants de l'insaponifiable

La fraction insaponifiable des huiles et des graisses alimentaires est constituée par un ensemble de composés se répartissant en 3 groupes principaux: les stérols, les hydrocarbures et les alcools auxquels s'ajoutent divers composés mineurs tels que divers tocophérols et tocotriènols, des vitamines liposolubles telles que les vitamines A, E, D et K, des diols, des pigments etc. Le beurre contient de 0,30 à 0,45 g d'insaponifiable par 100 g de matière grasse (35). La plupart des constituants de l'insaponifiable servent de critères analytiques pour le dosage de l'adultération de la graisse de beurre.

Dosage des stérols

Les stérols sont les principaux constituants de l'insaponifiable des graisses alimentaires. On les rencontre dans celles-ci à des taux fort variables. Le beurre contient essentiellement du cholestérol à des taux se situant entre 2600–3400 mg/kg (51, 56, 66). Les huiles végétales contiennent des phytostérols qui peuvent être classés en 3 groupes (110):i) les 4-desmetylstérols ou stérols «normaux» tels que le sitostérol, le campestérol, le brassicastérol etc.; ii) les 4-monométhylstérols (env. de 30 à 4200 mg par kg d'huile) dont le citostadiènol, le cycloeucalènol, l'obtusifoliol et le granistérol sont les plus importants composés et iii) les 4,4' diméthylstérols (de 160 à 11760 mg par kg) dont le cycloartènol et le 24-méthylènecycloartènol sont les composés les plus représentatifs. Ces deux derniers groupes sont importants pour l'identification des huiles d'un mélange (117), mais on ne traitera dans ce paragraphe que des desméthylstérols car la littérature ne fait pas encore mention des deux dernières classes de stérols pour caractériser des mélanges avec de la graisse de beurre comme c'est le cas pour des mélanges de graisses végétales.

Les stérols sont inclus dans les lipides sous formes libres et estérifiées dans des proportions spécifiques à la nature des graisses. Le beurre en contient 90% sous forme libre et 10% sous forme estérifiée. Les stérols des graisses végétales peuvent également se trouver à l'état libre ou lié sous la forme d'esters, de glucosides ou de complexes. La proportion des stérols liés des graisses végétales se situe entre 25 et 80% des stérols totaux suivant les types d'huiles, mais en général, plus de 50% des stérols se trouvent sous forme libre (110). Les graisses synthétiques, à cause du processus de transestérification utilisé lors de leur fabrication, contiennent uniquement des stérols sous forme estérifiée.

La détection et le dosage des adultérations de la graisse de beurre sont basés sur les différences de composition et de concentration en stérols des diverses graisses. Le tableau 1 présente les compositions en stérols des diverses graisses végétales et animales les plus souvent rencontrées dans des mélanges.

Le constituant majeur de la graisse de beurre (82) et des graisses animales et marines (110) est le cholestérol ou le Δ 5-cholestène3β-ol représentant env. 99% du total des stérols de ces graisses. On a également mis en évidence la présence d'autres stérols en quantités mineures tels que le Δ 5,7-cholestadiène-3β-ol, le Δ 7-cholestène-3-one, le Δ 5-cholestène-3-one et le Δ 4,7-cholestadiène-3-one (3, 40). La graisse de beurre ne contient pas de sitostérol et la présence de traces de campestérol n'est pas certaine (3). Selon *Homberg* (82), le beurre ne contient pas de phytostérols.

Les constituants majeurs de la plupart des huiles végétales sont le sitostérol, le stigmastérol et le campestérol. Ce sont des épimères en C24 du Δ 5-stigmastène-3β-ol. On y trouve aussi des taux non négligeables d'autres phytostérols tels que le campestérol, le brassicastérol et dans certaines huiles seulement, telles que celles de palme et de palmiste, des teneurs relativement peu élevées en cholestérol.

Les huiles végétales, exceptées celles de palme et de sésame, ne contiennent que des traces de cholestérol (<30 mg par kg). La majorité d'entre elles contiennent 1000 à 5000 mg de phytostérols par kg (110). Les huiles de la famille des crucifères telles que celles de colza p. ex. sont caractérisées par un taux élevé en brassicastérol (550–950 mg par kg). Ce composé constitue donc un critère de détection de l'huile de colza (82). Le beurre de cacao est caractérisé par un rapport stigmastérol/campestérol 3:1, les huiles de noix par une teneur élevée en sitostérol et basse en stigmastérol et l'huile d'olive par des concentrations élevées en sitostérol et en Δ 5-Avénastérol dont la somme est considérée comme un critère de pureté de cette dernière huile (82).

Les graisses animales de dépôt ne contiennent que du cholestérol. Les suifs et le saindoux ont des teneurs en cholestérol environ 3 fois inférieures à celle du beurre.

Pour des *mélanges de graisse de beurre avec des graisses végétales,* une norme FIL-IDF (2), constituant une méthode de référence pour la détection de telles graisses dans la graisse de beurre, permet de doser par chromatographie en phase gazeuse le cholestérol, le brassicastérol, le campestérol, le stigmastérol et le sitostérol dans l'insaponifiable après précipitation à la digitonine. Cette méthode permet de détecter une adultération de la graisse de beurre avec des graisses végétales par identification et quantification du sitostérol. Un dosage quantitatif des graisses non laitières dans le beurre est possible à l'aide des courbes théoriques des mélanges ou des courbes d'étalonnage si les teneurs et les compositions relatives des stérols sont connues (3). La sensibilité de la méthode dépend évidemment des teneurs et compositions en phytostérols des graisses végétales. Cette méthode permet de détecter jusqu'à 0,5–1% de graisses végétales dans la graisse de beurre (8–10, 28, 32). Une autre norme officielle de dosage des stérols a été récemment publiée par l'organisation allemande DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft) (83). Cette norme est basée sur les travaux de comparaison des méthodes de dosage des stérols effectués par *Homberg* et *Bielefeld* (86, 87, 88). Avec cette méthodes, ces mêmes auteurs (3) ont dosé des huiles à faible teneur en sitostérol (huile de palme) à une limite de détection de 1%. La courbe de mélange pour le calcul du taux d'adultération a été établie sur la base de la teneur en stérols totaux de 3000 mg/kg (0% de sitostérol) pour la graisse de beurre et de 600 mg/kg pour l'huile de palme avec une composition en sitostérol de 55% des stérols totaux. Pour la détection des

Tableau 1. Teneurs en stérols totaux (g/100 g) et composition relative (% rel.) des stérols de diverses huiles et graisses selon *Kochhar, Meara* (110) et *Souci, Fachmann, Kraut* (74)

Types de graisses ou huiles	Stérols totaux (g/100 g)	Cholestérol (%)	Brassicastérol (%)	Campestérol (%)	Stigmastérol (%)	β-Sistostérol (%)	Δ^5-Avénastérol (%)	Δ^7-Stigmastérol (%)	Δ^7-Avénastérol (%)
beurre	0,22–0,27	100	–	–	–	–	–	–	–
d'arachide	0,35–0,57	tr.-1	tr.	8–15	4–10	50–57	tr.-1	15–25	3–5
de cacao	0,17–0,30	1–2	tr.	8–11	24–31	59–63	3	1	tr.
de coprah	0,06–0,22	tr.-3	tr.-2	6–9	13–19	58–75	4–14	2–6	–
de lin	0,37–0,50	tr.-2	tr.	26–29	7–10	46–57	9–13	1–4	tr.
de colza	0,35–0,84	tr.-4	5–19	22–37	tr.	52–62	2–6	tr.-5	–
d'olive	0,16–0,60	tr.	1–4	1–2	1–3	80–97	9–12	tr.-4	tr.
de palme	0,03–0,26	1–7	tr.	14–22	8–13	61–74	2	1	–
de palmiste	0,06–0,30	1–3	tr.	9–11	11–16	70	3–6	1	tr.
de germes de blé	1,30–2,60	tr.	tr.	22	tr.	67	6	3	2

Tableau 1. (Suite)

Types de graisses ou huiles	Stérols totaux (g/100 g)	Cholestérol (%)	Brassicastérol (%)	Campestérol (%)	Stigmastérol (%)	β-Sistostérol (%)	Δ^5-Avénastérol (%)	Δ^7-Stigmastérol (%)	Δ^7-Avénastérol (%)
de sésame	0,19–0,61	tr.	–	8–19	6–31	50–62	3–7	1–2	22
de soja	0,15–0,42	tr.	tr.	15–21	10–24	53–72	2–3	2–3	1
de tournesol	0,25–0,75	–	–	8–12	8–12	60–75	4	15–20	4
de noix	0,10	1	tr.	4	tr.	91	4	tr.	tr.
de germes de coton	0,26–0,43	tr.-2	tr.-1	4–9	1	88–93	tr.-2	tr.	tr.
suif de beuf	0,07–0,14	100	–	–	–	–	–	–	–
saindoux	0,05–0,12	100	–	–	–	–	–	–	–

huiles végétales dans le beurre, la plupart des auteurs proposent le dosage du sitostérol. *Hendrickx* et *Huyghebaert* (56) proposent la détermination du rapport sitostérol/stigmastérol pour la détection d'huile de soja et le dosage du Δ 7-stigmastérol pour celle d'huile de tournesol.

Pour des mélanges de *graisses synthétiques* (mélanges de graisses végétales et animales transestérifiées) dans le beurre, *Roos* et al. (36) ont analysé de telles graisses jusqu'à une limite de détection de 1% par dosage du sitostérol. *Guyot* (66) mentionne une limite de détection de 2% et souligne la possibilité d'abaisser encore cette limite par dosage des stérols estérifiés car ces types de graisses ne contiennent pas de stérols libres.

La détection de *graisses animales de dépôt* telles que le suif et le saindoux est généralement plus difficile parce que ces graisses ne contiennent que du cholestérol. Selon *Timms* (10) et *Parodi* (8, 28), la méthode des stérols permet de doser env. 10% de telles graisses. Récemment, *Mariani* et al. (53) ont étudié les fractions estérifiées du cholestérol du beurre et du suif de boeuf. Ces esters sont dosés par chromatographie en phase gazeuse après leur isolation sur une colonne de gel de silice. Le tableau 2 donne les profils des acides gras estérifiés dans le beurre et le suif de boeuf.

Tableau 2. Teneurs en esters du cholestérol (mg/kg) et composition relative (% rel.) des acides gras estérifiés du beurre et du suif de boeuf selon *Mariani* et al. (53).

Types de graisses	Esters du cholesterol (mg/kg)	Acides gras estérifiés (%)			
		C12	C14	C16	C18
Graisse de beurre	124–389	2,7–4,8	5,0–8,6	15,9–19,9	69,2–76,3
Suif de boeuf	466–558	–	3,4–4,8	28,2–30,8	64,4–67,6

Les esters du cholestérol du beurre contiennent essentiellement des acides de 10 à 18 atomes de carbone alors que le suif ne contient que des acides avec 14, 16 et 18 atomes de carbone. Ces auteurs proposent les rapports C18/C16 (3,9 ± 0,36 dans le beurre et 2,2 ± 0,13 dans le suif) et C16/C12 (5,79 ± 0,95 dans le beurre) pour le dosage du suif de boeuf dans le beurre.

Dosage des hydrocarbures

Les hydrocarbures de l'insaponifiable du beurre sont constitués d'environ 43% de squalène et de 57% de paraffines saturées, monoinsaturées et ramifiées ayant un nombre d'atomes de carbone entre C16 et C37 (89). D'autres hydrocarbures tels que le 3,5-cholestadiène, le cholestène et le cholestane peuvent se former à la suite de traitements technologiques des graisses.

Le 3,5-cholestadiène a été identifié par *Homberg* (34) dans des beurres décolorés et par *Kuzdal-Savoie* et al. (51) dans des suifs raffinés grâce aux techniques chro-

matographiques et à la spectrométrie de masse. Ce composé est un produit de déshydratation du cholestérol, formé après passage des graisses sur terre active pour purification. On retrouve le 3,5-cholestadiène dans des beurres industriels hydrogénés et dans des échantillons de suif raffinés mais pas dans des beurres normaux et dans le suif natif. Ce composé peut donc être utilisé comme marqueur de raffinage et permet de déceler une adultération de la graisse de beurre avec une graisse raffinée que l'on peut retrouver dans les *graisses synthétiques.* Le dosage est effectué par chromatographie gaz/liquide ou sur couche mince (51). Récemment, *Munari* et al. (85) ont proposé une méthode entièrement automatisée du dosage du 3,5-cholestadiène et du 3,5-stigmastadiène dans des huiles par la technique couplée LC/GC (85).

Dans les *graisses hydrogénées, Guyot* (89) a mis en évidence la présence de cholestène et de cholestane. Lors de l'hydrogénation, le 3,5-cholestadiène est transformé en 3 et 5 cholestène dont une partie est hydrogénée en cholestane. La mise en évidence du cholestane ou de ses prédécesseurs (le cholestène et le cholestadiène) permet de détecter jusqu'à 1–2% de telles graisses dans le beurre.

Dosage des alcools aliphatiques

Les huiles et graisses alimentaires contiennent des alcools aliphatiques saturés et insaturés. *Kuzdal-Savoie* et al. (109) ont mis en évidence des alcools aliphatiques avec 12, 17, 18 atomes de carbone et des traces d'alcools avec 20 et 22 atomes de carbone dans le beurre et avec 16, 18, 20 et 22 atomes de carbone dans des huiles marines. Comme ces deux derniers alcools ne sont présents qu'à l'état de traces dans le beurre, ces composés sont considérés comme des critères de détection d'huiles marines.

Dosage des tocophérols et des tocotriènols

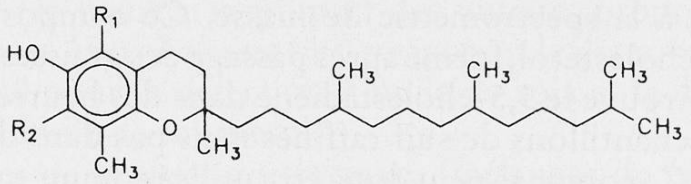
Les tocophérols et les tocotriènols sont des composés naturels que l'on retrouve sous forme libre dans la plupart des graisses végétales et animales. La figure 1 présente les 8 isomères de ces deux groupes de composés.

Les différentes huiles et graisses ont des teneurs variables en ces composés qui sont donc considérés comme des critères d'identification des graisses dans les mélanges. Leur dosage se fait par HPLC avec détection fluorimétrique (77). Le tableau 3 présente les teneurs en tocophérols et tocotriènols de différentes huiles et graisses.

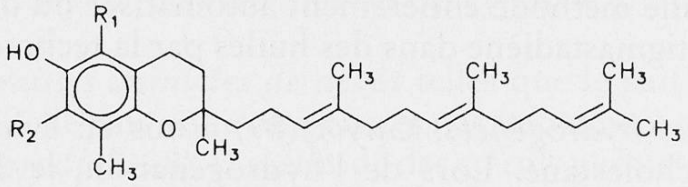
On peut tirer de ce tableau certaines indications utiles à l'identification des graisses des mélanges.

Les huiles végétales peuvent être groupées en huiles α, β, α–γ et γ–δ suivant leur teneur en composés principaux. Les différences significatives entre les groupes d'huiles permettent de déterminer l'appartenance d'une huile à un des groupes mais pas d'identifier des huiles à l'intérieur d'un groupe.

La graisse de beurre a la plus faible teneur en α-tocophérol (25 mg/kg de MG) alors que certaines graisses peuvent en contenir plus de 1000 mg/kg de MG (42, 77). La teneur totale en vitamine E constitue donc un critère analytique d'une adultération de cette graisse.



Tocophérols



Tocotrièno ls

Isomères	R1	R2
α	CH_3	CH_3
β	CH_3	H
τ	H	CH_3
σ	H	H

Fig. 1. Isomères des tocophérols et tocotrièno ls présents dans les graisses

L'huile de soja a des teneurs élevées en δ-tocophérol et l'huile de palme est la seule huile alimentaire contenant du δ-tocotrièno l.

Bird et al. (43) furent les premiers à utiliser la teneur en α-tocophérol pour détecter des adultérations de la graisse de beurre. *Keeney* et al. (42) ont dosé des huiles de soja ou de céréales dans des crèmes glacées jusqu'à une limite de détection de 2–3%. (Une adultération avec seulement 2–3% de ces huiles végétales double la teneur en vitamine E). Ce test ne permet pas de détecter de la graisse de coprah, de la graisse de beurre et des graisses animales dans des mélanges d'huiles végétales à cause de leur trop faible teneur en vitamine E. Les limites de détection dans la graisse de beurre sont évidemment fonction des teneurs en tocophérol des graisses végétales.

Tableau 3. Teneurs en tocophérols et tocotriènols totaux (mg/kg) et composition relative (% rel.) de différentes graisses et huiles selon *Coors* (77)

Types de graisses ou huiles	Tocophérols et Tocotriènols totaux (mg/kg)	Tocophérols (%)				Tocotriènols (%)			
		α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
de lait	10–46	94–97	–	3–6	–	–	–	–	–
d'olive	43–215	89–100	<1	0–11	–	–	–	–	–
d'avocat	112–201	79–87	1–2	10–13	0–8	–	–	–	–
de tournesol	482–926	86–99	2–3	1–10	0–2	–	–	–	–
de chardon	379–629	95–98	2–5	0–2	–	–	–	–	–
d'amande	277–593	94–96	1	3–5	–	–	–	–	–
de noisette	356–400	92–96	1–2	3–6	–	–	–	–	–
de sésame	475–550	–	–	99	1	–	–	–	–
de lin	440–493	1–2	–	97–98	1	–	–	–	–
de pavot	241–252	13–25	–	75–87	–	–	–	–	–
de courge	385–499	3–14	0–4	85–96	<1	–	–	–	–
de noix	410–455	2–4	–	81–89	8–14	–	–	–	–
de cacao	275–290	5–7	–	92–93	2–5	–	–	–	–
de colza	598–655	32–35	0–1	63–67	1–2	–	–	–	–
d'arachide	238–489	52–60	1–2	36–46	0–2	–	–	–	–
de coton	259–940	54	–	46	–	–	–	–	–
de soja	666–1259	3–11	0–1	60–68	20–34	–	–	–	–
de coprah	~31	7	–	29	–	64	–	–	–
de palme	~1176	18	2	–	2	33	–	36	9
de pépins de raisin	242–440	28–63	0–3	0–16	0–3	12–29	–	18–43	–
de pignon	672–680	6–8	–	82–84	<1	–	–	10	–
de germes de mais	941–1643	10–19	<1	65–85	2–4	<1	–	<1	–
de germes de blé	916–4073	52–99	0–26	1–32	0–5	0–2	0–8	–	–

Dosage des acides totaux des graisses

Durant ces 25 dernières années, le dosage de la composition en acides gras des triglycérides par chromatographie gaz/liquide (118, 119) a été la méthode la plus appliquée pour la détection de graisses non laitières dans le beurre. Cette méthode est également employée pour le contrôle de qualité des produits industriels (92). Le dosage de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre est effectué par analyse des différences entre les profils des acides gras des triglycérides et à l'aide de rapports et de combinaisons linéaires entre acides. Au vu du nombre limité d'auteurs traitant des combinaisons linéaires (9, 21), on considérera ici essentiellement les deux premiers modes de détection.

Les différences entre les profils des acides gras des diverses graisses constituent non seulement des critères de détection mais peuvent également permettre d'identifier les types de graisses constitutifs d'un mélange. Le tableau 4 présente les compositions des graisses végétales et animales les plus fréquemment rencontrées dans des mélanges.

La composition en acides gras du lait de vache se différencie de celle des graisses végétales par une teneur relativement élevée en acides gras à courtes chaînes et par la présence d'acides à nombre d'atomes de carbone impairs et d'acides gras ramifiés.

Les graisses des laits de brebis et de chèvre se distinguent essentiellement de la graisse de beurre par une teneur plus élevée en acide caprique et caprylique (28).

Les graisses végétales sont caractérisées par l'absence d'acides à courtes chaînes (24, 27) sauf pour les huiles de coprah et de palmiste (113, 24) qui ont en outre des teneurs élevées en acide laurique (113). De nombreuses huiles végétales contiennent des quantités relativement importantes d'acides gras insaturés tels que l'acide oléique et l'acide linoléique. Les huiles de soja, de maïs, de sésame et de tournesol ont des teneurs élevées en acide linoléique (113, 94). L'huile de colza a des teneurs plus élevées en acide oléique et plus faibles en acide linoléique que l'huile de soja, ce qui permet ainsi de différencier ces deux huiles (94).

Les valeurs limites des rapports entre acides gras sont considérées comme des critères de pureté du beurre au-delà desquelles une adultération du beurre devient plausible. Le tableau 5 présente les domaines de variation des rapports déterminant la pureté du beurre.

Pour caractériser les *mélanges de graisse de beurre avec des graisses végétales*, *Hadorn* (24) propose de tenir compte de la teneur en acide butyrique (C4) des mélanges. *Sheppard* et al. (41) proposent de prendre aussi en considération l'acide palmitique (C16) et/ou l'acide oléique (C18:1) pour doser des mélanges dans les crèmes glacées (41). *Muuse* et al. (9) ont analysé 1156 graisses de beurre hollandais et établi différents rapports pour le contrôle de pureté de la graisse de beurre. Pour la détection d'adultérations de la graisse de beurre avec des huiles végétales, spécialement avec celles ayant une faible teneur en phytostérols telles que les huiles de palme, de palmiste ou de coprah, ces auteurs soulignent l'intérêt des variations des teneurs des acides C8:1, C16 et C12 et de la combinaison de ces acides avec ceux à courtes chaînes. *Fox* et al. (37) ont évalué les rapports C4/C18:1; (C4 + C6)/C18:1;

(C4 + C8)/C18:1; (C4 + C10)/C18:1; C10/(C12 + C16 + C18:1); C18:1/C14 et proposent le rapport C4/C18:1 pour le dosage de graisses végétales dans des fromages de Mozzarella. La limite de détection est d'env. 10% et peut être abaissée à 8,2% en considérant deux valeurs moyennes du rapport pour deux périodes de l'année (48). Ce test permet de doser des graisses de soja, de soja hydrogénées et des huiles de composition semblable telles que les huiles de céréales et de germes de coton mais n'est pas très approprié pour le dosage d'huiles de palme et de coprah. Pour des mélanges de graisse de beurre avec des huiles de coprah ou de palmiste, on tient compte généralement de la composition en acides butyrique (C4), caproïque (C6), caprique (C10), laurique (C12) et myristique (C14) dans la graisse de beurre pure ainsi que du rapport entre les acides C6/C8 (68). *Huyghebaert* et *Hendrickx* (56, 59, 64) proposent surtout le rapport C12/C10 pour la détection d'huile de coprah ou de palmiste dans lesquelles la teneur en acide laurique est très élevée. *Ulberth* (20) a éprouvé les rapports les plus fréquemment mentionnés dans la littérature (21) pour la caractérisation de la graisse de beurre pure. Différents auteurs mentionnent que le rapport C4/(C6+C8) ne doit pas dépasser 1,8; celui entre C12/C10 doit se situer entre 1,0–1,2; celui entre C14/C12 doit être <3 et celui entre C18:1/C18 >2. *Ulberth* a constaté que ces valeurs fixées ne sont pas fiables pour les beurres autrichiens. En fait, les intervalles de variation des rapports du beurre sont tellement dépendant de l'affourragement (9, 112, 114) que ces indices peuvent conduire à des erreurs d'appréciation. La limite de détection de cette méthode se situe entre 10 et 15% de graisses végétales dans la graisse de beurre pour une probabilité statistique de 95% (23, 48, 68). Pour des limites de détection plus basses, on utilisera de préférence la méthode de dosage des stérols.

Dans les *graisses de beurre fractionnées ou hydrogénées,* les valeurs des rapports entre acides se situent dans les limites fixées pour le beurre pur sauf celles du rapport C18:1/C18 qui passent d'une valeur de ~2 pour le beurre pur à des valeurs se situant entre 1,1 à 1,7 pour ces types de graisses (89). Pour le dosage de telles graisses, on se référera à d'autres méthodes.

Pour la détection de *graisses synthétiques* dans la graisse de beurre, on utilise le plus souvent les rapports C4/(C6 + C8), C4/C6 et C6/C8 (66, 68, 90) car ces graisses ont en général des teneurs plus élevées en acide butyrique et plus faibles en acide caproïque (traces) et caprylique (env. 0,5%) que le beurre. La présence d'huiles végétales insaturées peut être démontrée par des rapports avec des acides insaturés, celle d'une huile marine est facilement démontrée par la présence inhabituelle des acides à longues chaînes C20 à C24 (59, 113) et celle d'une huile hydrogénée par la présence d'une quantité anormale d'isomères trans des acides insaturés (56). *Huyghebaert* et *Hendrickx* (56, 59, 64) proposent les rapports C4/C6, C4/(C6+C8) et C12/C10, ce dernier rapport étant surtout employé pour déceler des adjonctions d'huiles végétales à haute teneur en acide laurique. *Francesco* et *Avancini* (44) ont décrit une méthode permettant de détecter des adultérations du beurre avec du suif, du saindoux et des graisses de coprah partiellement transestérifiés avec de l'acide butyrique. Les beurres ayant un rapport C12/C10 >1,6 ou C4/(C6+C8) >1,8 sont considérés comme falsifiés. *Guyot* (66) considère qu'une falsification du beurre par des graisses synthétiques est prouvée si le rapport C4/C6 est supérieur à 2,15 et le

Tableau 4. Composition en acides gras (g/100 g) de graisses végétales et animales selon différents auteurs (24, 27, 28, 100)

Types de graisses ou huiles	C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18
de lait de vache	3,5–4,1	1,8–2,4	0,8– 1,4	1,8– 3,1	2,2– 3,6	8,6– 11,6	21,3–30,6	7,7–11,5
de lait de chèvre	1,8–2,8	2,2–3,4	2,4– 3,9	8,8–13,4	3,8– 5,5	8,5– 11,6	23,3–32,1	4,3–11,2
de lait de brebis	4,8–5,2	2,6–3,3	2,2– 2,9	5,8– 4,2	3,3–11,3	92,6–261,3	22,6–26,0	8,2–11,3
d'arachide	–	–	–	–	–	<1,0	6,0–14,0	2,0– 6,5
de cacao	–	–	–	–	–	tr.	24,3–31,9	31,6–37,6
de coprah	–	0,5–1,5	9,0–11,0	6,0– 7,0	45,0–51,0	13,0– 19,0	7,0– 9,0	0,8– 5,0
de lin	–	–	–	–	–	–	5,0– 6,0	3,5
d'olive	–	–	–	–	–	0–0,05	7,5–20,0	0,5– 3,5
de palme	–	–	–	–	–	0,5–2,5	39,0–47,0	3,5– 5,5
de palmiste	–	0,1–0,2	4,0– 6,0	3,5– 4,4	44,0–53,0	13,0–15,0	8,0– 9,0	1,0– 2,0
de germes de blé	–	–	–	–	–	–	16,0	6,0
de sésame	–	–	–	–	–	<0,5	7,0–12,0	3,5– 6,0
de soja	–	–	–	–	–	<0,5	7,0–12,0	2,0– 5,5
de tournesol	–	–	–	–	–	<0,5	3,0–10,0	1,0–10,0
suif de boeuf	–	–	–	–	–	1,0– 8,0	23,0–37,0	6,0–30,0
saindoux	–	–	–	–	–	0,5– 2,5	20,0–32,0	5,0–18,0

Tableau 4. (Suite)

Types de graisses ou huiles	C20	C22	C24	C18:1	C18:2	C18:3	C22:1
de lait de vache	tr.-0,2	–	–	21,1–30,5	2,1– 7,7	1,3–5,7	–
de lait de chèvre	–	–	–	16,2–26,6	1,2– 2,5	–	–
de lait de brebis	–	–	–	20,0–22,3	3,4– 4,5	–	–
d'arachide	1,0–2,1	2,0–4,2	1,0–2,0	40,0–72,0	13,0–38,0	<1,5	0–0,1
de cacao	–	–	–	30,6–38,1	1,4– 4,2	tr.	–
de coprah	–	–	–	5,0– 7,0	1,0– 2,0	–	–
de lin	–	–	–	13,0–21,0	15,0–18,0	53,0–61,0	–
d'olive	0,5–1,0	–	–	70,0–85,0	3,5–20,0	0–1,5	–
de palme	0,5	–	–	40,0–52,0	9,0–12,0	–	–
de palmiste	0–0,4	–	–	10,6–18,5	0,7– 1,1	–	–
de germes de blé	–	–	–	8,0–30,0	44,0–65,0	–	–
de sésame	<0,8	<1,0	–	35,0–50,0	35,0–50,0	<1,0	–
de soja	<1,0	<0,5	–	20,0–50,0	35,0–65,0	2,0–13,0	tr.
de tournesol	<1,0	<1,0	0,4–0,8	14,0–72,0	55,0–65,0	<0,5	–
suif de boeuf	<1,0	–	–	36,0–55,0	0,5– 5,0	<1,0	–
saindoux	<1,0	<0,5	–	35,0–62,0	3,0–16,0	<2,0	–

Tableau 5. Valeurs extrêmes des rapports entre acides gras de la graisse de beurre selon différents auteurs

Rapports entre acides gras	*Gallacier* et al. (58) 1972	*Ulberth* (22) 1991	*Parodi* (28) 1971	*Muuse* et al. (9) 1986	*Huyghebaerth* et *Hendricks* (59) 1971	*Toppino* et al. (67) 1986
$\frac{C4}{C6}$	1,34–1,69	–	–	1,38–1,96	1,52–2,11	–
$\frac{C4}{(C6+C8)}$	0,85–1,03	0,79–1,35	–	0,93–1,30	0,72–1,16	0,7–1,8
$\frac{(C4+C10)}{(C6+C8)}$	1,66–1,91	–	–	–	–	–
$\frac{(C4+C6+C8+C10+C12+C14)}{C16}$	–	–	0,88–1,26	–	–	–
$\frac{(C4+C6+C8+C10+C12+C14)}{C18}$	–	–	1,45–2,68	–	–	–
$\frac{C6}{C8}$	1,40–1,77	–	1,66–2,06	1,45–2,07	1,42–2,22	–
$\frac{(C6+C8+C10+C12)}{C18}$	–	–	–	0,66–1,40	–	0,9–1,4
$\frac{(C6+C8+C10+C12)}{C18:1}$	–	–	–	–	–	0,4–0,6
$\frac{C10}{C8}$	2,10–2,29	–	–	1,75–2,90	1,58–2,83	1,5–2,5

Tableau 5. (Suite)

Rapports entre acides gras	*Gallacier* et al. (58) 1972	*Ulberth* (22) 1991	*Parodi* (28) 1971	*Muuse* et al. (9) 1986	*Huyghebaerth* et *Hendricks* (59) 1971	*Toppino* et al. (67) 1986
$\frac{C12}{C10}$	1,09–1,24	1,04–1,24	1,05–1,20	0,93–1,86	1,06–1,36	1,0–1,3
$\frac{C12}{(C4+C6)}$	–	–	–	0,43–0,86	–	–
$\frac{(C16+(C18:1))}{(C6+C10)}$	–	–	–	–	–	6,8–10,1
$\frac{(C16+C18+C18:1)}{(C6+C8+C10+C12)}$	–	–	–	–	–	4,5–6,1
$\frac{C14}{C12}$	2,63–3,50	3,15–4,28	2,77–4,08	2,20–4,32	2,20–4,06	2,4–4,1
$\frac{C14}{C8}$	7,26–8,45	–	–	–	–	–
$\frac{C14}{C18:2}$	–	–	–	–	–	4,3–13,0
$\frac{C16}{C12}$	–	–	–	5,18–9,26	–	–
$\frac{C16}{C14}$	2,21–2,65	–	2,06–2,65	1,75–2,71	1,87–2,95	–

Tableau 5. (Suite)

Rapports entre acides gras	*Gallacier* et al. (58) 1972	*Ulberth* (22) 1991	*Parodi* (28) 1971	*Muuse* et al. (9) 1986	*Huyghebaerth* et *Hendricks* (59) 1971	*Toppino* et al. (67) 1986
$\frac{C16}{C18}$	–	–	1,39–2,95	–	–	–
$\frac{C18}{(C6+C8)}$	–	–	–	–	–	1,7–2,9
$\frac{C18}{C8}$	–	–	–	5,70–12,13	–	3,9–8,5
$\frac{C18}{C14}$	–	–	0,85–1,71	–	–	–
$\frac{C18}{C16}$	0,31–0,54	–	–	–	0,25–0,76	–
$\frac{C18:1}{C16}$	0,71–1,19	–	0,76–1,29	–	0,75–1,55	–
$\frac{C18:1}{C18}$	2,02–2,34	2,30–3,12	1,62–2,44	1,57– 2,86	1,85–3,06	2,0
$\frac{(C18:1+C16)}{C4}$	–	–	–	10,72–15,79	–	–
$\frac{(C18+C18:1)}{C16}$	–	–	1,16–2,03	–	–	–

Tableau 5. (Suite)

Rapports entre acides gras	*Gallacier* et al. (58) 1972	*Ulberth* (22) 1991	*Parodi* (28) 1971	*Muuse* et al. (9) 1986	*Huyghebaerth* et *Hendricks* (59) 1971	*Toppino* et al. (67) 1986
$\frac{(C16+C18+C18:1)}{(C4+C6+C8+C10+C12+C14)}$	–	–	1,94–3,22	–	–	–
$\frac{(C16+C18+C18:1)}{C14}$	–	–	4,85–7,53	–	–	–
$\frac{C18:2}{C8}$	–	–	–	–	–	0,6–2,0
$\frac{C18:3}{C18:2}$	–	–	0,72–1,99	–	0,42–1,45	–

rapport C6/C8 inférieur à 1,40. Selon cet auteur, la valeur du rapport C12/C10 du beurre (1,25–2,0) est trop fortement dépendant du régime alimentaire des vaches pour constituer une preuve de falsification. Les critères analytiques susmentionnés permettent de doser 15 à 25% de graisses synthétiques dans la graisse de beurre (66).

Les mélanges de graisse de beurre avec des *graisses animales* telles que le saindoux et le suif sont mis en évidence par la diminution des concentrations des acides à courtes chaînes C4 à C12, par l'augmentation de celles des acides stéarique (C18) et linoléique (C18:1) ou à l'aide du rapport C18:1/C18 (56, 59, 64, 68). D'autres auteurs utilisent de préférence le rapport C16/C14 et en second lieu ceux entre les acides à courtes et à longues chaînes tels que le rapport (C4 + C8 + C10 + C12 + C14)/C16. *Muuse* et al. (9) proposent les rapports C16/C14; (C18:1 + C16)/C4; (C6 + C8 + C10 + C12)/C18 et la teneur en acide butyrique mais ces critères ne permettent pas de détecter moins de 15 à 20% de telles graisses dans la graisse de beurre. *Kuzdzal-Savoie* et al. (51), dans un rappel des méthodes utilisables pour détecter la présence de moins de 10% de suif dans le beurre, proposent de tenir compte des teneurs en acide butyrique (C4) (à l'état de traces dans le suif) et en acide stéarique (C18) (8–14% dans le beurre, 21–40% dans le suif de mouton et 16–28% dans celui de boeuf). *Parodi* (28) propose 14 rapports, dont celui entre C16 et C14 est considéré comme étant le plus judicieux. Cet auteur a pu ainsi doser 10% de suif dans 40,2% de 112 beurres australiens adultérés, 20% dans 91% des échantillons et 25% dans 97,3% des échantillons et seulement 25% de saindoux dans le beurre. *Guyot* et *Piraux* (45) ont rapporté des valeurs minimales et maximales pour 7 des rapports évalués par Parodi. Leurs valeurs pour des graisses de beurre belges ont des intervalles de variation plus grands que ceux pour des beurres australiens. Cet auteur a pu doser entre 10 et 15% de saindoux dans le beurre. *Toppino* et al. (23) ont pu doser 10% de suif dans 83% des 235 échantillons analysés avec les rapports C18/C8, C14/C18, (C6 + C8 + C10 + C12)/C18 et C18:1/C18.

Matter et al. (57) et *Matter* (91) ont analysé la composition en acides gras de différentes graisses animales telles que le suif de boeuf et le saindoux et proposent de tenir compte des teneurs en acides C14:1, C15, C18:2 et C22:1 pour les différencier.

Pour la détection de mélanges de graisses animales de dépot dans le beurre, la plupart des auteurs précités se réfèrent à la méthode de dosage des triglycérides.

Pour la détection de graisse de lait de vache dans des *graisses de lait de chèvre et de brebis,* certains auteurs (98) considèrent les teneurs plus élevées en acides caproïque (C6), caprylique (C8), caprique (C10) et laurique (C12) dans les laits de chèvre et de brebis. *Smeyer-Verbeke* et al. (105) proposent, après une analyse de discriminance, de tenir compte des teneurs en acides C4, C8, C10, C12 et C14:1 pour différencier les laits de vache des laits de chèvre et de celles en acides C4, C10, C14, C14:1 et C16 pour différencier les laits de chèvre des laits de brebis. La limite de détection des dosages d'adultérations basés sur la variation du profil des acides gras se situe en général entre 15 à 20% de lait de vache dans de tels laits. D'autres auteurs proposent des critères de détection basés sur des rapports entre acides dont les plus employés sont résumés dans le tableau 6 (98). *Benassi* (101) suggère le rapport C10/C12 pour la détection de lait de vache dans le lait de brebis en quantités

Tableau 6. Valeurs extrêmes de quelques rapports entre acides gras des graisses de lait de brebis et de chèvre selon la FIL (98)

	Graisse de lait de brebis	Graisse de lait de chèvre
$\frac{C4}{(C6+C8)}$	0,43–1,29	0,2–0,61
$\frac{C10}{C8}$	2,13–3,45	2,45–4,83
$\frac{C14}{C8}$	2,05–6,49	1,81–5,60
$\frac{C12}{C10}$	0,45–0,70	0,32–0,73
$\frac{C14}{C12}$	1,60–3,27	1,34–2,69
$\frac{C15}{C14:1}$	1,32–8,59	1,00–5,00

supérieures à 15%. *Sadini* (102) préconise les rapports C4/(C6 + C8) et C12/C10. *Palo* (103) fait mention d'une limite de détection de 5% de lait de vache dans celui de brebis avec les rapports C12/C10 et C14/C12. *Matter* et al. (57) proposent d'utiliser un rapport C14:1/C15 égal à 1,00 pour la graisse de lait de vache et à 0,20 pour celle de brebis et *Kuzdal-Savoie* et *Kuzdal* (104) proposent de considérer en plus le rapport C11/C10:1 pour différencier de tels mélanges. *Iverson* et *Sheppard* (47) ont analysé 104 graisses de fromage de 15 variétés différentes et calculé des valeurs moyennes du rapport C12/C10. Ces auteurs proposent de calculer le pourcentage d'adultération avec la formule suivante:

$$\% \text{ Graisse de beurre} = (C-B)\ 100 / (A-B)$$

dans laquelle A est le rapport C12/C10 dans la graisse de lait de vache (= 1,16), B celui dans la graisse de lait de brebis (= 0,58) ou de chèvre (= 0,46) et C celui de l'échantillon suspecté d'être adultéré.

En résumé, le tableau 7 présente les limites de détection des dosages de graisses non laitières basés sur les variations des profils des acides gras et le tableau 8 celles des dosages basés sur les variations des rapports entre acides selon *Precht* (115).

On constate que cette méthode ne permet pas d'obtenir des limites de détection suffisantes à cause des trop grandes variations des profils et des rapports d'acides gras provoquées par l'affourragement (9, 112, 114). Par contre, cette méthode peut donner de bonnes indications pour l'identification des types de graisses constitutifs d'un mélange.

Tableau 7. Limites de détection (g/100 g) de graisses non laitières dans la graisse de beurre basées sur les domaines de variation des profils des acides gras selon Precht (115)

Types de graisses ou huiles	Limites de détection (n = 83)
de soja	3,1
de tournesol	2,4
d'olive	19,2
de coprah	8,6
de palme	21,4
de palmiste	8,7
saindoux	17,6
suif de boeuf	21,4

Tableau 8. Limites de détection (g/100 g) de graisses non laitières dans la graisse de beurre basées sur les domaines de variation de rapports entre acides gras selon Precht (115)

Types de graisses ou huiles	Limites de détection (n = 763)	Rapports
de soja	2,3	C18:2/C18:1
de tournesol	1,7	C18:2/C18:1
d'olive	19,4	C18:1/C18
de coprah	3,5	C8/C6
de palme	21,3	C16/C14
de palmiste	4,3	C14/C12
saindoux	16,4	C18:2/C4
suif de boeuf	17,7	C18/C4

Dosage des acides gras en position sn2 du glycérol

Pour la détection de *graisses animales de dépôt ou de graisses transestérifiées* dans la graisse de beurre, on utilise des rapports entre acides gras en position 2 du glycérol. Après hydrolyse enzymatique des triglycérides avec une lipase pancréatique, on détermine le plus souvent le rapport C18:1/C16 des acides gras des 2-monoglycérides isolés. Le tableau 9 présente les compositions relatives des acides gras liés aux 2-monoglycérides dans le beurre, le saindoux et le suif.

Tableau 9. Composition en acides gras (g/100 g) des 2-monoglycérides du beurre, du saindoux et du suif selon *Bracco* et *Winter* (81), *Soliman* et *Younes* (54) et *McCarthy* et al. (84)

Acides gras en pos. β	Beurres		Saindoux		Suifs		
	(84)	(54)	(81)	(84)	(81)	(54)	(84)
C8	1,1	–	–	–	–	–	–
C10	4,7	–	–	–	–	–	0,5
C12	5,4	–	–	–	–	–	–
C14	20,0	13,7	4,5	5,0	8,2	3,1	15,0
C14:1	–	–	–	–	–	–	3,5
C16	40,0	39,2	72,7	60,0	18,0	32,9	18,0
C16:1	2,3	–	–	3,5	–	–	6,8
C18	8,7	7,5	3,6	8,6	13,1	8,2	8,9
C18:1	15,0	17,1	7,5	20,0	44,5	53,8	46,0
C18:2	–	0,4	–	–	–	2,0	–
C18:2+3	1,9	–	–	2,7	–	–	1,0

On constate les positions préférentielles en position 2 de l'acide palmitique (>94%) dans le saindoux et de l'acide oléique dans le suif. A l'exception du saindoux et du beurre, les acides insaturés prédominent en position 2 du glycérol dans la plupart des graisses végétales et animales (84). Différents auteurs ont utilisé ces différences pour la détection de graisses animales de dépot dans la graisse de beurre. *Carisano* et *Riva* (78) séparent d'abord les triglycérides en fractions à courtes et à longues chaînes par chromatographie sur couche mince avant l'hydrolyse enzymatique et proposent de se fonder sur les différences du rapport C18:1/C16 entre ces deux fractions. Ces différences sont d'env. 0,02 dans le beurre pur et varient entre 0,10 et 0,15 dans le beurre adultéré par 5% de suif et entre 0,20 et 0,27 pour celui adultéré avec 10% de suif. Selon ces auteurs, une différence de 0,05 permet de déceler clairement une adultération et cette méthode permet de doser jusqu'à 5% de suif de boeuf dans le beurre. *Bracco* et *Winter* (81) proposent de doser le suif dans le saindoux par analyse de l'acide palmitique en position 2 du glycérol et de calculer les résultats par rapport à l'acide palmitique total. Ces auteurs ont pu ainsi doser jusqu'à 5% de suif dans le saindoux. *Soliman* et *Younes* (54) tiennent plutôt compte

de l'accroissement des teneurs des acides gras C18 et C18:1 lors d'une adjonction de suif de boeuf dans le beurre et de celle des acides C18:1 et C18:2 en cas d'addition d'huile de semences de coton.

Dosage des monoglycérides, des diglycérides et des triglycérides

Dosage des monoglycérides

Hendrickx et *Huyghebaert* (56) ont mis en évidence la présence de monoglycérides dans les graisses synthétiques par chromatographie sur couche mince. Ces monoglycérides, formés lors de la transestérification, ont permis à ces auteurs de doser entre 2,5 à 5% de graisses synthétiques dans la graisse de beurre. Cette méthode n'est fiable que si le produit analysé n'a pas subi de lipolyse prononcée.

Dosage des diglycérides

La plupart de graisses non laitières ont des teneurs relativement élevées en diglycérides contenant 32 à 42 atomes de carbone (C32–C42) (15). *Mariani* et al. (53) ont mesuré la fiabilité de ce dosage pour la détection de suif de boeuf dans le beurre. Les diglycérides, préalablement isolés par chromatographie sur couche mince, sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Ces auteurs ont d'abord constaté que les différences entre les teneurs en diglycérides totaux de la graisse de beurre (18,2 ± 4,4 mg/g) et du suif (12,9 ± 3,9 mg/g) ne sont pas suffisantes pour constituer un critère de détection. Par contre, les profils des diglycérides C30 à C36 permettent d'établir un tel critère. Le tableau 10 présente la composition relative des diglycérides de la graisse de beurre et du suif de boeuf.

Ces auteurs proposent les rapports 34 C/(30 A + 30 B) (>5 dans le suif et <0,8 dans le beurre) et 32B/34C (<0,2 dans le suif et >1,4 dans le beurre) pour le dosage de suif de boeuf dans le beurre.

Dosage des triglycérides

Le dosage des triglycérides des graisses par chromatographie gaz/liquide (14) est considéré comme l'une des méthodes les plus performantes pour la détection et la quantification des graisses végétales et animales dans la graisse de beurre. De nombreux auteurs (10, 12, 15, 16, 115) se sont intéressés à cette méthode pour palier aux limites de détection insuffisantes d'autres méthodes pour la détection de graisses de dépôt telles que le suif et le saindoux dans la graisse de beurre.

Le dosage de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre est effectué par analyse des différences entre les profils des triglycérides et à l'aide de rapports et de combinaisons linéaires entre triglycérides.

Détection de graisses non laitières par analyse des différences entre les profils des triglycérides

La graisse de beurre et les graisses non laitières ont des compositions en triglycérides très différentes qu'on peut mettre à profit pour détecter des adultéra-

Tableau 10. Composition (g/100 g) en diglycérides de la graisse de beurre et du suif de boeuf selon *Mariani* et al. (53)

Triglycérides	Graisse de beurre	Suif de boeuf
C30A[1]	6,53–13,87	0,26–0,63
C30B	0,92–8,02	0,92–3,20
C32A	2,37–7,17	0,81–2,02
C32B	12,00–23,72	1,32–3,90
C32C	0,63–5,47	1,64–4,85
C32D	1,43–14,46	6,20–9,35
C34A	8,44–22,09	8,52–11,13
C34B	6,66–14,99	1,73–4,41
C34C	1,45–11,39	20,30–23,96
C34D	2,59–10,54	7,45–10,31
C36A	1,89–8,04	4,93–6,30
C36B	0,87–10,83	3,46–5,19
C36C	1,89–6,16	11,62–15,14
C36D	1,83–8,20	11,04–15,03
C36E	0,75–4,68	3,50–5,03

[1] Les lettres représentent des diglycérides non identifiés.

tions de la graisse de beurre. Le tableau 11 présente les compositions de la graisse de beurre et de graisses végétales et animales les plus fréquemment rencontrées dans des mélanges.

La graisse de beurre est composée de triglycérides ayant 22 à 56 atomes de carbone avec une teneur maximale en C38 (15, 49). Les huiles végétales alimentaires sont caractérisées par l'absence de triglycérides à moins de 44 atomes de carbone (8) sauf pour les huiles de coprah et palmiste qui contiennent les triglycérides C26 à C54 avec un taux maximal en C36 (8, 49). Ces deux graisses, de par une teneur élevée en acide laurique, ont plus de triglycérides à courtes chaînes de C32 à C42 que les autres graisses non laitières. D'une manière générale, les graisses végétales ayant des teneurs élevées en acides palmitique, oléique et linoléique sont caractérisées par un pourcentage élevé en triglycérides C48 à C54. Le saindoux et le suif sont caractérisés par l'absence de triglycérides à moins de 44 atomes de carbone mais ces graisses ont des teneurs moyennes élevées en triglycéride C52 (49, 50). Selon *Precht* (115), les différentes graisses non laitières peuvent être divisées en 3 groupes. Le premier groupe comprend des graisses végétales avec des teneurs élevées en triglycérides C54 comme les huiles de soja et de colza, le deuxième groupe comprend les huiles de palmiste et de coprah avec une teneur élevée en triglycérides à longueurs de chaînes médianes et le troisième groupe comprend l'huile de palme, le suif et le saindoux avec des teneurs élevées en triglycéride C52. Cet auteur a déterminé les domaines de variation des triglycérides de la graisse de beurre pure (n = 755). La graisse de beurre est considérée comme adultérée dès que la teneur d'un des

Tableau 11. Composition en triglycérides (g/100 g) de différentes graisses et huiles selon *Parodi* (8) et *Precht* (15)

Triglycérides	Graisse de lait de vache	Graisse de lait de chèvre	Graisse de lait de brebis	Suif de boeuf	Saindoux	Huile de coprah	Huile de palme
C24[1]	0,01– 0,11	–	–	–	–	–	–
C26	0,14– 0,32	0,44	0,61	–	–	0,42	–
C28	0,40– 0,79	1,03	1,32	–	–	0,94	–
C30	0,76– 1,59	2,12	2,33	–	–	3,33	–
C32	1,58– 3,53	3,47	3,77	–	–	12,34	–
C34	3,86– 7,90	5,33	6,60	–	–	15,82	–
C36	8,21–13,81	8,67	10,46	–	–	18,08	–
C38	11,39–13,95	11,90	12,43	–	–	15,84	–
C40	8,66–10,82	12,14	11,07	–	–	10,06	–
C42	5,14– 8,60	10,29	8,76	0,17	–	7,33	–
C44	4,17– 8,89	9,02	7,72	0,45	0,22	4,16	–
C46	5,24– 9,48	7,07	6,76	2,31	0,72	2,57	1,16
C48	7,91–10,65	5,48	6,95	9,23	3,09	2,22	8,76
C50	8,20–13,36	7,52	8,09	21,07	16,36	1,80	38,45
C52	5,17–15,49	9,18	8,18	48,38	60,37	2,37	40,01
C54	1,68–11,09	6,35	4,95	24,39	19,23	2,72	11,62
C56	tr.–0,20	–	–	–	–	–	–

Tableau 11. (Suite)

Triglycérides	Huile de germes de coton	Huile de céréales	Huile de sésame	Huile d'olive	Huile de tournesol	Huile de soja	Huile de carthame
C48	1,71	1,16	–	–	–	–	–
C50	15,18	3,85	2,95	4,95	2,71	3,48	1,71
C52	41,44	26,79	23,08	29,89	17,92	25,27	17,85
C54	41,66	68,20	73,98	65,06	65,06	71,25	80,45

[1] Les triglycérides sont désignés selon la formule simplifiée en usage par la lettre C avec en indice le nombre d'atomes de carbone des 3 acides gras (groupements acyliques).

Tableau 12. Limites de détection (g/100 g) de graisses non laitières dans la graisse de beurre basées sur les domaines de variation des profils des triglycérides selon *Precht* (115)

Types de graisses ou huiles	Limites de détection (n = 763)
de soja	12,6
de tournesol	12,5
d'olive	14,4
de coprah	20,4
de palme	14,2
de palmiste	23,5
saindoux	15,0
suif de boeuf	18,7

triglycérides dépasse les valeurs limites calculées. Le tableau 12 présente les limites de détection obtenues avec 763 mélanges de différentes graisses non laitières dans la graisse de beurre.

Pour le dosage des *graisses synthétiques* dans la graisse de beurre, *Parodi* (8) a constaté la présence de triglycérides inhabituels avec 18 à 24 atomes de carbone formés lors du processus de transestérification, de 5 maxima des profils pour les triglycérides C26, C34, C40, C48 et C52 et de 4 minima pour les triglycérides C28, C36, C42 et C50 (8). Ce type d'adultération de la graisse de beurre peut donc être détecté facilement sur la base du profil des triglycérides.

Les graisses des laits de mouton et de chèvre ont une composition en triglycérides similaire. *Parodi* (8) propose de tenir compte de la différence entre les positions des maxima des profils en triglycérides des graisses de lait de chèvre et de brebis pour les distinguer. La graisse de lait de brebis a un maximum pour le triglycéride C38, celle de chèvre pour le triglycéride C40.

Selon *Guyot* (50), *les huiles marines,* qui contiennent des acides à plus de 18 atomes de carbone, peuvent être détectées par la dosage des triglycérides inhabituels à hauts poids moléculaires C56, C58, C60 et C62.

Pour le dosage des *fractions dures et molles du beurre* obtenues lors des processus de cristallisation fractionnée, *Guyot* (50) a constaté que dans la phase dure, dont le point de goutte se situe au-dessus de 40 °C, le triglycéride dominant devient le C50 au lieu du C38. Les triglycérides C22 à C40 se concentrent dans la fraction liquide et ceux ayant 42 à 54 atomes de carbone se concentrent dans la fraction solide (89). Cependant, ce changement de profil ne permet pas de doser quantitativement une adultération du beurre avec sa fraction dure.

Tableau 13. Valeurs extrêmes de rapports spécifiques entre triglycérides du beurre selon différents auteurs

Rapports	Selon *Parodi* (8)	Selon *Precht* (15)
C54/C36	0,40–1,12	–
C54/C38	–	0,12–0,93
C54/C40	–	0,17–1,04
C54/C48	–	0,17–1,39
C54/C52	0,46–0,71	–
C52/C36	0,81–1,76	–
C52/C38	0,68–1,32	0,38–1,30
C52/C40	0,81–1,66	0,52–1,45
C52/C42	1,30–2,92	–
C52/C48	–	0,56–1,94
C52/C50	0,89–1,30	–
C50/C36	0,92–1,56	–
C50/C38	–	0,60–1,13
C50/C40	–	0,82–1,39
C34/C48	–	0,48–0,94
C32/C48	–	0,19–0,42
(C54+C52+C50)/C40	2,26–4,08	–
(C54+C52+C50)/C38	1,80–3,28	–
(C54+C52+C50)/(C40+C38)	0,98–1,81	–
(C38+C40+C48)/C54	–	2,76–19,13
(C38+C40+C48)/C52	–	1,97–6,21
(C38+C40)/(C50+C52)	–	0,80–1,77
C48/(C32+C34)	–	0,74–1,47

D'une manière générale, le dosage d'adultération basé sur les différences entre les profils des triglycérides ne permet pas d'obtenir des limites de détection suffisantes à cause des trop grandes variations provoquées par l'alimentation des vaches (46, 49), le stade de lactation (17, 18) et les facteurs génétiques (19). Il est donc nécessaire de recourir à des critères de détection complémentaires.

Détection de graisses non laitières à l'aide de rapports entre triglycérides spécifiques

Différents rapports sont utilisés pour la détection de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre. Les valeurs limites des rapports de la graisse de beurre pure constituent des seuils de détection au-delà desquels une adultération est détectée. Le tableau 13 présente les rapports les plus utilisés.

Selon *Precht* (15), les rapports les plus sensibles sont ceux entre les triglycérides C54/C40 pour la détection des graisses de soja, de tournesol et d'olive, entre C52/C40 pour celle du saindoux, du suif et du beurre de cacao, entre C50/C40 pour l'huile de palme et entre C32/C48 pour les huiles de palmiste et de coprah. *Guyot* (49, 50) utilise le rapport C50/C52 pour le dosage de suif et de saindoux dans la graisse de beurre. Ce rapport, très près de 1 et peu dépendant des variations saisonnières pour la graisse de beurre, est voisin de 2 pour le suif et de 3 pour le saindoux. Cet auteur a pu ainsi détecter 10% de suif dans la graisse de beurre dans 65% des cas et 10% de saindoux dans 95% des cas. *Parodi* (8), en utilisant les 11 rapports cités dans le tableau 13, a constaté que des huiles avec une teneur élevée en triglycéride C54 comme celles de carthame, de soja, de tournesol, d'olive, de sésame et de céréales peuvent être détectées dans la graisse de beurre à une limite de détection de 5%. Les huiles de germes de coton, de palme et de coprah sont plus difficiles à déceler, la première à cause de sa teneur moins élevée en triglycéride C54, la deuxième à cause de sa composition assez semblable à celle du suif et la troisième à cause de sa teneur en triglycérides à courtes chaînes comme dans le beurre. Cet auteur a analysé encore 112 échantillons de beurre adultérés avec du suif et a pu déceler 10% de suif dans 72,4% des échantillons adultérés et 15% de suif dans 95,5% des échantillons. Les rapports C52/C38 et C52/C40 sont les plus efficaces pour la détection de suif dans la graisse de beurre. *Precht* (115) a évalué les résultats de Parodi et déterminé par simulation sur ordinateur les rapports les plus sensibles. Le tableau 14 donne ces rapports et les limites de détection pour différents types de graisses.

Selon *Precht*, la détection de graisses non laitières dans la graisse de beurre basée sur les différences des rapports entre triglycérides ne représente pas une méthode satisfaisante pour toutes les sortes de mélanges.

Détection de graisses non laitières à l'aide de combinaisons linéaires entre certains triglycérides

Différents auteurs (10, 12, 14, 16, 115) ont proposé des combinaisons linéaires entre différents triglycérides pour le dosage des graisses non laitières dans la graisse de beurre. *Timms* (10) a analysé la répartition en triglycérides de 76 graisses de beurre australiennes et constaté que les écart-types des triglycérides C40, C42 et C44 étaient significativement moins élevés que ceux de la plupart des autres

Tableau 14. Limites de détection (g/100 g) de graisses non laitières dans la graisse de beurre basées sur les domaines de variation de rapports entre triglycérides selon *Precht* (115)

Types de graisses ou huiles	Limites de détection (n = 763)	Rapports
de soja	5,3	C54/C52
de tournesol	4,6	C54/C52
d'olive	7,1	C54/C52
de coprah	10,4	C44/C32
de palme	12,5	C50/C40
de palmiste	14,0	C28/C26
saindoux	12,6	C52/C50
suif de boeuf	18,7	C50/C40

triglycérides. Comme la plupart des graisses végétales sauf celles de coprah et de palmiste ne contiennent pas de triglycérides C40 à C44 et que le saindoux et le suif n'en contiennent que de faibles quantités, cet auteur a proposé une combinaison linéaire de ces trois triglycérides comme critère de pureté de la graisse de beurre. Cet équation a la forme: R = 14,197 C40 – 36,396 C42 + 32,364 C44. Les coefficients ont été calculés par régression multilinéaire et R est une grandeur caractéristique et relativement constante normée à 100 (limites calculées : 98,12 et 101,88) pour la graisse de beurre pure et variant d'env. 0 à 22 pour les graisses non laitières. Une graisse non laitière dans la graisse de beurre est donc détectée avec une probabilité de 99% lorsque la valeur de R se situe en dehors des limites calculées pour la graisse de beurre pure. Le pourcentage de la graisse non laitière est calculé avec l'équation % GNL = 100 $(R^{GB}-R^{MEL})/(R^{GB}-R^{GNL})$ dans laquelle % GNL représente le pourcentage de graisse non laitière à doser, R^{GB} la valeur de R de la graisse de beurre (= 100), R^{MEL} et R^{GNL} les valeurs de R du mélange et de la graisse non laitière estimées selon l'équation pour la graisse de beurre pure. Les valeurs de R^{GNL} sont près de zéro pour la plupart des graisses végétales qui ne contiennent pas de triglycérides C40 à C44, de 12 à 22 pour les graisses de coprah et de palmiste et de 5 à 14 pour le saindoux et le suif. Selon Timms, la variation des valeurs de R^{GNL} entre 0 à 25 n'affecte que faiblement la limite de détection des graisses non laitières. L'analyse de 41 mélanges de graisses de beurre avec des graisses de tournesol, de soja, de suif de boeuf et de cacao a démontré que les résultats peuvent être calculés avec une valeur de R^{GNL} = 0 sauf pour le suif pour lequel il est nécessaire de prendre une valeur de 12,2. La limite de détection est de 5% de graisses non laitières avec une probabilité statistique de 99% ou de 2% avec une probabilité de 95%. Cette

méthode permet aussi de doser les mélanges de graisses végétales hydrogénées ou transestérifiées dans la graisse de beurre mais pas les mélanges de graisse de beurre fractionnée dans le beurre entier et ceux de graisses de laits de chèvre et de brebis à cause de leurs profils trop similaires à celui du beurre. *Stock* (11) a confirmé les résultats de Timms et constaté la nécessité de mieux intégrer les variations de la composition en triglycérides selon les saisons et les régions pour pouvoir déterminer la validité et la sensibilité de la méthode. *Precht* et *Heine* (14, 16, 115) ont analysé 592 graisses de beurre allemandes de différentes régions et saisons afin d'obtenir une équation dans laquelle les variations saisonnières peuvent être négligées. Ils ont optimisés statistiquement les triglycérides les plus valables pour le dosage d'adultération de la graisse de beurre. Leur équation comprend les triglycérides avec 28, 30, 32, 34, 40, 42, 44, et 46 atomes de carbone acyliques. La valeur de R pour la graisse de beurre pure fluctue moins que celle obtenue avec les 3 triglycérides choisis par Timms. Ces auteurs ont établi une équation générale pour toutes les sortes de

Tableau 15. Equations de *Precht* (115) pour le calcul des valeurs de R pour différentes graisses non laitières

Equation pour les graisses de soja, de tournesol, d'olive, de coprah, de lin, de germes de blé, de germes de maïs et de germes de coton: 2,0983*C30+0,7288*C34+0,6927*C36+0,6353*38+3,7452*C40-1,2929*C42+1,3544*C44+1,7013*C46+2,5283*C50 = R R = 98,20-103,28; domaine de variation (P = 0,99): 99,01-100,99; s = 0,38157
Equation pour les graisses de coprah et de palmiste: 3,7453*C32+1,1134*C36+1,3648*C38+2,1544*C42+0,4273*C44+0,5809*C46+1,2926*C48+1,0306*C50+0,9953*C52+1,2396*C54 = R R = 99,24-100,81; domaine de variation (P = 0,99): 99,71-100,29; s = 0,11323
Equation pour l'huile de palmiste et le suif de boeuf: 3,6644*C28+5,2297*C30-12,5073*C32+4,4285*C34-0,2010*C36+1,2791*C38+6,7433*C40-4,2714*C42+6,3739*C46 = R R = 97,72-102,25; domaine de variation (P = 0,99): 97,89-102,09; s = 0,81094
Equation générale pour toutes les sortes de graisses non laitières: -2,7575*C26+6,4077*C28+5,5437*C30-15,3247*C32+6,2600*C34+8,0108*C40-5,0336*C42+0,6356*C44+6,0171*C46 = R R = 97,63-102,42; domaine de variation (P = 0,99): 97,80-102,19; s = 0,85114

graisses non laitières avec une limite de détection de 4–5% et des équations particulières pour des groupes de graisses non laitières définis avec des limites de détection plus basses. Le tableau 15 présente l'équation générale et les équations particulières utilisées pour les calculs de R.

Le pourcentage de graisse non laitière dans un mélange est calculé avec l'équation % GNL = 100 $(R^{GB}-R^{MEL})/(R^{GB}-R^{GNL})$ proposée par Timms dans laquelle Precht intègre une valeur de R^{GNL} moyenne de 7,46 lors de l'emploi de l'équation générale ou de 10,57 lors de celui des équations particulières. Le tableau 16 donne les limites de détection obtenues avec l'application des équations particulières.

Tableau 16. Limites de détection (g/100 g) de différentes graisses dans la graisse de beurre selon *Precht* (115)

Types de graisses ou huiles	P = 0,99	P = 0,95
de soja	2,1	1,6
de tournesol	2,3	1,7
d'olive	2,4	1,8
de coprah	3,5	2,6
de palme	4,4	3,4
de palmiste	4,6	3,6
de colza	2,0	1,5
de lin	2,0	1,6
de germes de blé	2,2	1,6
de germes de maïs	2,7	2,1
de germes de coton	3,3	2,5
saindoux	2,7	2,1
suif de boeuf	5,2	4,0

Luf a analysé 276 graisses de beurre autrichien pendant une année (12, 13) pour évaluer la validité des méthodes proposées par Timms, Precht et Heine. Selon cet auteur, les deux méthodes permettent de déceler des adultérations de la graisse de beurre mais une adaption des coefficients de régression aux variations saisonnières du pays est nécessaire pour obtenir des limites de détection équivalentes à celles indiquées par les deux auteurs précités. *Precht* (115) souligne l'avantage d'une

adaptation des coefficients de régression mais, après analyse des échantillons de graisses de beurre de différents pays européens, considère que ses équations sont relativement indépendantes des variations saisonnières des pays de la CEE. Ces équations peuvent donc être utilisées en Suisse sans modification.

Autres types de dosages

Dosage de composés cétoniques

Huyghebaert et al. (65) ont décelé des composés cétoniques dans l'insaponifiable de *graisses synthétiques.* Ces composés de formules chimiques CnH2n+1COCnH2n+1 et CnH2n+1COCnH2n-1 dans lesquelles n varie principalement de 11 à 17 sont formés lors du processus de transestérification employé pour la préparation des graisses synthétiques. Le dosage de ces composés permet donc de déceler des mélanges de graisses synthétiques dans la graisse de beurre.

Dosage de cristaux de triglycérides

Muuse et *van der Kamp* (52) ont développé cette méthode pour détecter la présence de *graisses de beurre fractionnées* à haut point de fusion (fraction dure) dans le beurre entier. Les triglycérides fortement saturés contenant plus de 44 atomes de carbone cristallisant dans l'hexane à 12,5 °C sont lavés et dosés gravimétriquement. La fraction dure produit en général 5 à 15% de cristaux suivant le degré de fractionnement ($\bar{x}$ = 9,7%; s = 0,6%; n = 32) alors que le beurre normal d'été ou d'hiver en produit moins de 0,2%. La limite de détection de cette méthode est de 3–10% suivant le degré de dureté obtenu. Une addition de la fraction dure dans le beurre entier est démontrée dès que l'on dose plus de 0,5% de cristaux. Cette méthode est applicable à des graisses laitières ne contenant pas d'huiles de poisson hydrogénées, de palme, de graisses de saindoux ou de suif car ces types de graisses cristallisent aussi sous les conditions analytiques données. Par contre, la présence de graisses de cacao ou de coprah n'affecte pas les résultats.

Dosage des éthers distéryliques

Les éthers distéryliques, produits de condensation des stérols, sont formés lors du passage des graisses sur terre active. Ce sont donc des marqueurs de raffinage. *Schulte* et *Weber* (93) ont dosé les éthers distéryliques dans des graisses non raffinées et raffinées par chromatographie gaz/liquide et comparé les résultats avec ceux obtenus par dosage UV des acides gras avec 3 doubles liaisons conjuguées (triènes conjugués) formés également lors du passage sur terre de blanchiment. Selon ces auteurs, la méthode UV peut donner des résultats faussement positifs alors que celle des éthers distéryliques constitue une preuve de raffinage. Ce dosage permet également de prouver qu'un blanchiment a été effectué pour un mélange de graisses animales et végétales par le dosage des éthers mixtes formés entre le cholestérol et les phytostérols.

Dosage du rapport isotopique $^{12}C/^{13}C$

Toutes les plantes ne fixent pas le gaz carbonique de la même façon lors de la photosynthèse. L'équilibre entre le gaz carbonique de l'air et de l'eau (enrichie en carbone 13) et les différences entre le métabolisme initial de fixation influencent le rapport isotopique $^{12}C/^{13}C$ des graisses. Certaines huiles peuvent être groupées selon leur métabolisme de fixation et donc selon leur rapport isotopique. Ce rapport constitue donc un critère de détection d'huiles végétales dans des mélanges de graisses végétales et animales. La méthode consiste à calciner les graisses et à doser les isotopes ^{12}C et ^{13}C du gaz carbonique formé par spectrométrie de masse. Cette technique a été utilisée pour la détection d'huile de maïs dans des mélanges d'huiles végétales et animales (94). La sensibilité de détection se situe entre 10 et 20% suivant les sortes d'huiles de maïs présentes dans les mélanges.

Dosages par des méthodes biochimiques

Pour la détection de mélanges de lait de vache avec différentes sortes de lait dans les produits laitiers, d'autres méthodes biologiques et biochimiques sont commentées dans un document de la FIL (98). Bien que ces méthodes ne fassent pas appel à des composants des graisses, elles sont tout de même signalées dans ce présent travail à cause des difficultés de détection des adultérations de laits de chèvre et de brebis avec du lait de vache par les critères analytiques des composants des graisses.

Les *méthodes électrophorétiques* sont basées sur la différence de mobilité des caséines α s1 sur différentes sortes de gels. Cette technique permet selon différents auteurs de détecter de 0,1 à 2% de lait de vache dans des laits de chèvre ou de brebis. Cette technique est moins précise pour la détection de lait de vache dans des fromages de chèvre et de brebis à cause de la protéolyse des caséines. La limite de détection s'élève alors d'env. 2% à 10% suivant les méthodes, le degré de la protéolyse, les types de fromages analysés, le type et la quantité de ferment utilisé lors de la fabrication des fromages etc. La technique d'électrophorèse ne permet pas de déterminer la composition exacte d'un mélange dans des fromages ayant subit une forte protéolyse. Le Manuel suisse des denrées alimentaires (MSDA) propose une méthode (106) permettant de doser jusqu'à 1% de lait de vache dans le lait de chèvre, 5% dans celui de brebis, 2% dans celui de jument et 1% dans celui de femme.

Les *méthodes immunologiques* sont basées sur des réactions de précipitation antigène/antisérum. L'utilisation d'antisérums spécifiques permet de doser env. 2% de lait de vache dans des laits de brebis et de chèvre. Dans des fromages de chèvre ou de brebis, les limites de détection se situent entre 1 et 5% de lait de vache en fonction des méthodes et des techniques de visualisation appliquées. Les indications obtenues sur la dénaturation des protéines du lactosérum engendrée par chauffage du lait permettent de différencier les laits reconstitués des laits frais. Le MSDA propose une méthode (107) permettant de doser 1% de lait de vache dans des laits de femme, de chèvre, de brebis et de jument.

La littérature fait aussi mention de l'utilisation de *techniques combinées entre l'électrophorèse et les méthodes immunologiques.* (*Radford* et al. (108) ont ainsi pu doser 15% de lait de vache dans le lait de chèvre.

D'autres méthodes, basées par exemple sur le rapport entre les *acides aminés* glutamine et histidine permettant de doser des mélanges falsifiés de caséines de laits de vache et de chèvre ou le dosage de la *xanthine-oxidase* (100 fois plus élevée dans le lait de vache par rapport au lait de chèvre) permettant de doser env. 2% de lait de vache dans celui de chèvre ont été appliquées (98).

Conclusion

La prolifération des mélanges de graisse de beurre avec des graisses d'origine végétale et animale et la part importante du marché qu'ils représentent font apparaître une évolution irréversible des moeurs des consommateurs. Ces mélanges sont d'ailleurs légalement exportables dans les pays de la CEE même s'ils contreviennent aux dispositions légales nationales. Dans certains pays, la commercialisation de ces mélanges a provoqué une diminution de la vente du beurre mais une augmentation des ventes de la graisse laitière.

Les méthodes de dosage des graisses non laitières dans le beurre sont nombreuses. Le tableau 17 présente les limites de détection des graisses végétales et animales dans la graisse de beurre selon différentes méthodes.

On constate que le dosage des stérols représente le critère de détection des graisses végétales le plus sensible mais que cette méthode ne permet pas d'atteindre des limites de détection suffisantes pour le dosage des graisses animales de dépôt. Le dosage des triglycérides est la méthode la plus universelle permettant de doser toutes les graisses végétales et animales à une limite de détection relativement bonne. Cette méthode permet aussi de doser des graisses transestérifiées détectables dans le beurre par la formation de triglycérides inhabituels lors de ce processus, mais ne permet pas de différencier des mélanges de graisses de lait de différents animaux ni de doser des beurres fractionnés dans le beurre entier. Pour l'analyse de graisses fractionnées, le dosage gravimétrique de cristaux constitue la seule méthode fiable. La composition en acides gras totaux est le dosage le moins sensible à cause de sa dépendance de l'alimentation. La composition en acides gras en position 2 du glycérol permet de doser des graisses animales de dépôt à une limite de détection équivalente à celle des dosages par calorimétrie différentielle. Pour la détection de graisses hydrogénées, le dosage d'hydrocarbures formés ou la mesure du changement du rapport cis/trans des doubles liaisons insaturées par spectroscopie infrarouge représentent les méthodes les plus efficaces. Les graisses synthétiques peuvent être facilement détectées par dosage de composés cétoniques et de monoglycérides formés lors du processus de transestérification employé pour leur fabrication. Pour le dosage de graisses raffinées, le dosage le plus approprié est celui d'hydrocarbures tels que le 3,5-cholestadiène ou des produits de condensation des stérols (éthers distéryliques).

Les dosages des compositions en tocophérols et tocotriènols, en triglycérides, en acides gras et en desméthylstérols, 4-monométhylstérols et 4,4'-diméthylstérols peuvent permettre d'identifier les types de graisses végétales constitutifs d'un mélange.

Tableau 17. Limites de détection (g/100 g) de graisses végétales et animales dans la graisse de beurre selon différentes méthodes

Dosages	Principales graisses dosables dans la graisse de beurre	Limites de détection	Méthode recommandée
Par calorimétrie différentielle (DSC)	Graisses animales de dépôt	~ 5	79, 99
Par spectroscopie infrarouge	Graisses hydrogénées	3– 5	29, 55
Des stérols	Graisses végétales et synthétiques Graisses animales de dépôt	0,5– 1 ~10	2, 83
Des hydrocarbures	Graisses synthétiques Graisses raffinées Graisses hydrogénées	1– 2	51, 89
Des alcools aliphatiques	Graisses marines	–	109
Des tocophérols et tocotriènols	Graisses végétales	2– 3	77
De la composition en acides gras	Graisses végétales Graisses synthétiques Graisses animales de dépôt	10–15 15–25 20–25	118, 119
Des acides gras en pos. 2 du glycérol	Graisses animales de dépôt	~ 5	78
Des monoglycérides	Graisses synthétiques	2,5– 5	56
Des diglycérides	Suifs	–	53
Des triglycérides	Graisses végétales et animales sauf graisses fractionnées et mélanges de laits de différents animaux	2– 5	14
Des composés cétoniques	Graisses synthétiques	–	65
Des cristaux de triglycérides	Graisses fractionnées (Fraction dure)	3–10	52
Des éthers distéryliques	Graisses raffinées	–	93

Les méthodes basées sur des dosages des composants de la matière grasse ne permettent pas de différencier avec certitude des mélanges de graisses de lait de différents animaux. Pour identifier des mélanges de laits, les méthodes immunologiques et électrophorétiques donnent les limites de détection les plus basses. Ces méthodes permettent en général de doser env. 1% de lait de vache dans les laits de chèvre, de brebis, de jument etc.

Remerciements

Les auteurs remercient Messieurs *Gérald Steiger* et *Marco Valloton* pour leurs excellentes critiques du manuscrit.

Résumé

Le présent travail décrit les types d'adultération du beurre et passe en revue les méthodes de dosage des graisses non laitières dans le beurre. Le dosage des stérols est le plus sensible pour la détection des graisses végétales alors que celui des triglycérides est le plus universel car il permet aussi de déceler des graisses animales de dépôt. La composition en acides gras est le dosage le moins sensible en raison de sa forte dépendance de l'alimentation. Pour la détermination de beurre fractionné, l'analyse gravimétrique de cristaux de triglycérides est la plus précise. Pour la détection de graisses hydrogénées, le dosage d'hydrocarbures formés lors de l'hydrogénation et la mesure par spectrométrie IR de la modification du rapport cis/trans des doubles liaisons insaturées représentent les méthodes les plus fiables. Les graisses synthétiques peuvent être décelées par dosage de composés cétoniques, de monoglycérides et de triglycérides formés lors de la transestérification et les graisses raffinées par dosages d'hydrocarbures (p. ex. le 3,5-cholestadiène) ou de produits de condensation des stérols (éthers) formés lors du raffinage.

Zusammenfassung

Dieser Übersichtartikel befasst sich mit den verschiedenen Möglichkeiten der Butterfälschung und bespricht die diversen Methoden für die Bestimmung von Fremdfett in Butterfett. Die Bestimmung der Sterine ist die empfindlichste Methode zum Nachweis von Pflanzenfetten. Als Universalmethode gilt die Bestimmung der Triglyceride, mit welcher auch tierische Fette nachgewiesen werden können. Die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung ist, wegen ihrer starken Abhängigkeit von der Fütterung, die am wenigsten genaue Methode. Die gravimetrische Bestimmung der Triglyceridkristalle ist die genaueste Methode zum Nachweis von Butterfettfraktionen. Zum Nachweis hydrogenierter Fette sind die Bestimmung der gebildeten Kohlenwasserstoffe und der Veränderung der cis-/trans-Verhältnisse der ungesättigten Fettsäuren mittels IR-Spektrometrie die sichersten Methoden. Die synthetischen Fette können leicht durch Bestimmung der bei der Umesterung gebildeten Ketoverbindungen, Mono- und Triglyceride nachgewiesen werden. Zum Nachweis von raffinierten Fetten eignen sich am besten die Bestimmungen von Kohlenwasserstoffen (z. B. 3,5-Cholestadien) oder von Kondensationsprodukten der Sterine (Ether).

Summary

This work describes the types of butter adulteration and reviews the methods for measuring non milk fat in butter. Sterol analysis is the most sensitive method available for the detection of vegetable fat. Triglyceride analysis the most universal method since it also allows the detection of animal body fats. The composition of total fatty acids is the least sensitive because of the influence of fodder. For measuring fractionated butter, the gravimetric analysis of triglyceride crystals is the most precise method. For the detection of hydrogenated fats, measurement of the hydrocarbons formed during processing and the measurement by infrared spectroscopy of changes in the cis/trans ratio of the unsaturated double bonds are the most reliable methods. Synthetic fats can easily be detected by measuring ketone components, monoglycerides and triglycerides formed during the process of transesterification. Refined fats are found by measuring hydrocarbons (e.g. 3,5-cholestadiene) or condensation products of sterols (ether) formed during this process.

Bibliographie

1. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 7A./40. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
2. Norme FIL-IDF 54: 1970.
3. *Homberg, E.* und *Bielefeld, B.:* Nachweis von Pflanzenfetten in Butterfett durch die gaschromatographische Analyse der Sterine. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **169,** 464–467 (1979).
4. *Guyot, A.L.* et *Sadini, V.:* Utilisation des phytostérols comme marqueurs pour la graisse butyrique. 19th Intern. Dairy Congr. IF 545 (1974).
5. British Standard Institution. BS 5475, Part II (1977).
6. *Amelotti, G., Brianza, M.* e *Lodigiani, P.:* Applicazioni e limiti della calorimetria differenziale esplorativa (DSC) al rilevamento del sego nel burro. Riv. Ital. Sost. Grasse **60,** 557–564 (1983).
7. *Guyot, A. L.:* Detection of animal body fats in milkfat by triglyceride gas liquid chromatography. 20th. Intern. Dairy Congress, Paris 1 E, 400 (1978).
8. *Parodi, P. W.:* Detection of synthetic and adulterated butterfat. 4. GLC Triglyceride analysis. Austr. J. Dairy Technol. **28,** 38–42 (1973).
9. *Muuse, B. G., Werdmuller, G. A., Geerts, J. P.* and *De Knegt, R. J.:* Fatty acid profile of Dutch butterfat. Neth. Milk Dairy J. **40,** 189–201 (1986).
10. *Timms, R. E.:* Detection and quantification of non-milk fat in mixtures of milk and non-milk fats. J. of Dairy Res. **47,** 295–303 (1980).
11. *Stock, A.:* Diss. Veterinärmed. Univ. Wien 1983.
12. *Luf, W., Stock, A.* und *Brandl, E.:* Zum Nachweis von Fremdfett in Milchfett über die Triglyceridanalyse. Österr. Milchwirtsch. **42,** 14; Wissenschaftl. Beilage 4, 23–28 (1987).
13. *Luf, W., Stock, A.* und *Brandl, E.:* Zum Nachweis von Fremdfett in Milchfett über die Triglyceridanalyse. Österr. Milchwirtsch. **42,** 15; Wissenschaftl. Beilage 5, 29–35 (1987).
14. *Precht, D.:* Schnelle gaschromatographische Triglyceridanalyse von Milchfett. Kieler Milchw. Forsch. Ber. **42,** 139–154 (1990).
15. *Precht, D.* und *Heine, K.:* Nachweis von modifiziertem Milchfett mit der Triglyceridanalyse. 1. Nachweis von Fremdfetten im Milchfett aufgrund der Schwankungsbereiche von Triglyceriden und Triglyceridverhältnissen. Milchwissenschaft **41,** 329–334 (1986).

16. *Precht, D.* und *Heine, K.:* Nachweis von modifiziertem Milchfett mit der Triglyceridanalyse. 2. Fremdfettnachweis im Milchfett mit Hilfe von Triglyceridkombinationen. Milchwissenschaft **41,** 406–410 (1986).
17. *Precht, D., Frede, E., Hagemeister, H.* und *Timmen, H.:* Zur fütterungsbedingten Variation des Milchfettes der Kuh unter besonderer Berücksichtigung von Regulationsmechanismen beim Fettstoffwechsel. Fette, Seifen, Anstrichm. **87,** 117–126 (1985).
18. *Zegarska, Z.* and *Jaworski, J.:* Effect of lactation period and seasonal feeding system on quantitative triglyceride composition of milk fat. Milchwissenschaft **36,** 396–398 (1981).
19. *Renner, E.* und *Kosmack, U.:* Genetische Zusammenhänge zwischen Fettgehalt und Fettsäurenzusammensetzung der Milch. Deutsche Milchwirtschaft **42,** 1753–1756 (1973).
20. *Ulberth, F.* und *Rogenhofer, M.:* Saisonale Variationen der Fettsäurezusammensetzung von österreichischem Butterfett. Ernährung/Nutrition **13** (1), 3–9 (1989).
21. *Roos, J. B., Versnel, A.* und *Werdmuller, G. A.:* Die gaschromatographische Bestimmung der niederen Fettsäuren von Milchfett und deren Anwendung zum Nachweis von Fremdfetten. Kieler Milchw. Forsch. Ber. **15,** 515–526 (1963).
22. *Ulberth, F.:* Chemische und physikalische Charakterisierung von Butterfett. Deutsche Milchwirtschaft **6,** 149–150 (1991).
23. *Toppino, P. M., Contarini, G., Traversi, A. L., Amelotti, G.* e *Gargano, A.:* Parametri gas cromatografici di valutazione della genuinità del burro. Riv. Ital. Sost. Grasse **54,** 592–610 (1982).
24. *Hadorn, H.* und *Zürcher, K.:* Universal-Methode zur gaschromatographischen Untersuchung von Speisefetten und Ölen. Deut. Lebensm.-Rundschau **66,** 77–87 (1970).
25. *Kuzdal-Savoie, S.* et *Kuzdal, W.:* Utilisation des sels de barium en vue du dosage des acides gras volatils du beurre. Le Lait **476–477,** 255–260 (1968).
26. *Kuzdal-Savoie, S.* et *Kuzdal, W.:* Utilisation des sels de barium en vue du dosage des acides gras volatils du beurre. Le Lait **479–480,** 607–611 (1968).
27. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 7A./13. Tabelle 7.2. Fettsäuren in natürlichen Fetten und Ölen. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
28. *Parodi, P. W.:* Detection of synthetic and adulterated butterfat. 3. Triglyceride fatty acid analysis. Austr. J. Dairy Technol. **26,** 155–158 (1971).
29. *De Ruig, W. G.:* The Detection of foreign fat in milk fat. I. Infrared spectroscopy of Dutch butterfat. Neth. Milk & Dairy J. **22,** 104–113 (1968).
30. *Bartlet, J. C.* and *Chapman, D. G.:* Detection of hydrogenated fats in butterfat by measurement of cis-trans conjugated unsaturation. Agric. Food Chem. **9,** 50–53 (1961).
31. *Roos, J. B.:* Die statistische Auswertung fettchemischer Kennzahlen. Fette, Seifen, Anstrichm. **66,** 182–191 (1964).
32. *Luf, W.:* Zum Verfälschungsnachweis von Milchfett, Teil I. Deut. Milchwirtschaft **21,** 699–701 (1988).
33. *Luf, W.:* Zum Verfälschungsnachweis von Milchfett, Teil II. Deut. Milchwirtschaft **22,** 735–737 (1988).
34. *Homberg, E.:* Veränderung der Sterine durch industrielle Verarbeitungsprozesse von Fetten und Ölen. II. Veränderungsprodukte bei der Behandlung von Cholesterin mit Bleicherden. Fette, Seifen, Anstrichm. **77,** 8–11 (1975).
35. *Töpel, A.:* Chemie und Physik der Milch. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1976.
36. *Roos, J. B., Versnel, A.* and *Van Dijk, D. M.:* The detection of foreign fat in milk fat. III. Sterol analysis of a synthetic butterfat. Neth. Milk Dairy J. **23,** 89–98 (1969).
37. *Fox, J. R., Duthie A. H.* and *Wulff, S.:* Precision and sensitivity of a test for vegetable fat adulteration of milk fat. J. Dairy Sci. **71,** 574–581 (1988).

38. Dairy Council Digest. Imitation and substitute dariy products 54 (1), 1983.
39. *Graf, T. F.:* Effect of imitation or filled dairy products. J. Dairy Sci. **69,** 1462–1469 (1986).
40. *Homberg, E.* and *Seher A.:* Sterol analysis for the detection of adulteration of milk fat. J. Am. Oil Chem. Soc. **57** (2) (abstr. 146) (1980).
41. *Sheppard, A. J., Shen, C. S. J.* and *Rudolf, T. S.:* Detection of vegetable oil adulteration in ice cream. J. Dairy Sci. **68,** 1103–1108 (1985).
42. *Keeney, M., Bachmann, K. C., Tikriti, H. H.* and *King, R. L.:* Rapid vitamin E method for detecting adulteration of dairy products with non coconut vegetable oils. J. Dairy Sci. **54,** 1702–1703 (1971).
43. *Bird, E. W., Patel, D. J.* and *Handwerk, R. L.:* Detection of vegetable fat in milk fat by the tocopherol determination. J. Dairy Sci., **34,** 484 (1951).
44. *Francesco, F.* e *Avancini, D.:* La sofisticazione del burro con grassi transesterificati. Latte **35,** 809–817 (1961).
45. *Guyot, A. L.* et *Piraux, E. F.:* La chromatographie en phase gazeuse comme moyen de détection des falsifications des beurres. 17th Int. Dairy Congr. C, 199 (1966).
46. *Parodi, P. W.:* Triglyceride composition of australian butterfat. Austr. J. Dairy Technol. **27,** 140–143 (1972).
47. *Iverson, J. L.* and *Sheppard, A. J.:* Detection of adulteration in cow, goat and sheep cheeses utilizing gas-liquid chromatographic fatty acid data. J. Dairy Sci. **72,** 1707–1712 (1989).
48. *Fox, J. R., Duthie, A. H.* and *Wulff, S.:* Effect of the seasonal variation of fatty acids in milk fat on the sensitivity of a test for vegetable fat adulteration. J. Dairy Sci. **72,** 1981–1985 (1989).
49. *Guyot, A. L.:* Chromatographie gaz-liquide des triglycérides de la matière grasse butyrique. I. Variations de la composition en triglycérides de la matière grasse des beurres. Bull. Rech. Agron. Gembloux **12,** 299–310 (1977).
50. *Guyot, A. L.:* Chromatographie gaz-liquide des triglycérides de la matière grasse butyrique. II. Applications à quelques problèmes de contrôle. Bull. Rech. Agron. Gembloux **12** (4), 311–320 (1977).
51. *Kuzdzal-Savoie, S., Langlois, D., Trotier, D.* et *Dzik, B.:* Détection d'une éventuelle addition de suif dans le beurre. La Technique Laitière **873,** 14–15 (1976).
52. *Muuse, B. G.* and *van der Kamp, H. J.:* Detection of the presence of fractionated butterfat in butterfat by crystallization of the high-melting saturated triglycerides. Neth. Milk Dairy J. **39,** 1–13 (1985).
53. *Mariani, C., Contarini, G., Zucchetti, S.* and *Toppino, P. M.:* Significance of minor components of milk fat. J. High Resol. Chromatogr. **13,** 356–360 (1990).
54. *Soliman, M. A.* and *Younes, N. A.:* Adulterated butterfat: Fatty acid composition of triglycerides and 2-monoglycerides. JAOCS **63,** 248–250 (1986).
55. *Sato, T., Kawano, S.* and *Iwamoto, M.:* Detection of foreign fat adulteration of milk fat by near infrared spectroscopic method. J. Dariy Sci. **73,** 3408–3413 (1990).
56. *Hendrickx, H.* et *Huyghebaert, A.:* Quelques aspects de la détection des graisses étrangères dans la matière grasse butyrique. Le Lait **509–510,** 611–622 (1971).
57. *Matter, L., Schenker, D., Husman, H.* and *Schomburg, G.:* Characterization of animal fats via the GC pattern of fame mixtures obtained by transesterification of the triglycerides. Chromatographia **27** (1, 2), 31–36 (1989).
58. *Gallacier, J. P., Barbier, J. P.* and *Kuzdzal-Savoie, S.:* Variations saisonnières des proportions relatives des acides gras d'un beurre de laiterie d'Ille-et-Vilaine. Le Lait **533–534,** 117–138 (1974).
59. *Huyghebaert, A.* and *Hendrickx, H.:* Studies on Belgian butterfat. 3. The fatty acid composition. Milchwissenschaft **26,** 613–617 (1971).

60. *Timmen, H.:* Modifizierte Milchfette; Herstellung, Charakterisierung, Verwendung. Deutsche Milchwirtschaft **32,** 1127–1134 (1978).
61. *Campbell, L. B., Andersen, D. A.* and *Keeney, P. G.:* Hydrogenated milk fat as an inhibitor of the fat bloom defect in dark chocolate. J. Dairy Sci. **52,** 976–979 (1969).
62. *Mukherjea, R. N., Leeder, J. G.* and *Chang, S. S.:* Improvement of keeping quality of butteroil by selective trace-hydrogenation and winterization. J. Dairy Sci. **49,** 1381–1385 (1966).
63. *Mickle, J. B., von Gunten, R. L.* and *Morrison, R. D.:* Rearrangement of milk fat as a means for adjusting hardness of butterlike products. J. Dairy Sci. **46,** 1357–1361 (1963).
64. *Hendrickx, H.* and *Huyghebaert, A.:* Butterfat and substitute fats, some new aspects. Milk Industry **67** (3), 18–23 (1970).
65. *Hendrickx, H., Huyghebaert, A., Schamp, N.* et *de Buyck, L.:* La présence des cétones dans les graisses semblables au beurre. Fette, Seifen, Anstrichm. **72,** 289–293 (1970).
66. *Guyot, A. L.:* Détermination des falsifications du beurre par certaines graisses transestérifiées grâce à l'analyse des acides gras et des stéroides. Bull. rech. agron. Gembloux **3** (1), 128–157 (1967).
67. FIL-IDF A-Doc. 106: Influence of feeding on the fatty acid composition in butter (1988).
68. *Juárez, M.:* Criterios analiticos para establecer la genuinidad de la grasa de leche. Revista Española de Lecheria **24,** 30–34 (1991).
69. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 7A./43. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
70. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 6./12. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
71. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 7A./41. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
72. Official Methods of Analysis, 15th Edition, 925.41. Association of Official Analytical Chemists, Washington 1990.
73. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 7A./42. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
74. *Souci, S. W., Fachmann, W.* and *Kraut, H.:* Food composition and nutrition tables. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart 1989.
75. *Kühn, K. H.:* Mischungen von Fetten und Ölen im internationalen Lebensmittelrecht und Einfluss der Harmonisierung in der EWG auf bundesdeutsches Recht. Fat Sci. Technol. **93,** 491–493 (1991).
76. *Zipfel, W.:* Der Täuschungsschutz im geltenden Lebensmittelrecht mit besonderer Berücksichtigung der Verfälschung von Speisefetten. Fat Sci. Technol. **93,** 475–480 (1991).
77. *Coors, U.:* Anwendung des Tocopheromusters zur Erkennung von Fett- und Ölvermischungen. Fat Sci. Technol. **93,** 519–526 (1991).
78. *Carisano, A.* e *Riva, M.:* Metodo cromatografico per rivelare le sofisticazioni del burro. Riv. Ital. Sost. Grasse **53,** 297–300 (1976).
79. *Lambelet, P.* and *Ganguli, N. C.:* Detection of pig and buffalo body fat in cow and buffalo ghee by differential scanning calorimetry. JAOCS **60,** 1005–1008 (1983).
80. Ordonnance sur les denrées alimentaires. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1987.
81. *Bracco, U.* et *Winter, H.:* Caractérisation analytique de mélanges de graisses animales. Revue française des corps gras **23,** 87–93 (1976).
82. *Homberg, E.:* Sterinanalyse als Mittel zum Nachweis von Vermischungen und Verfälschungen. Fat Sci. Technol. **93,** 516–517 (1991).

83. *Arens, M., Fiebig, H. J.* und *Homberg, E.:* Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen. Fat Sci. Technol. **92,** 189–192 (1990).
84. *McCarthy, R. D., Patton, S.* and *Evans, L.:* Structure and synthesis of milk fat. II. Fatty acid distribution in the triglycerides of milk and other animal fats. J. Dairy Sci. **43,** 1196–1201 (1960).
85. *Munari, F., Andreolini, F., Biedermann, M., Artho, A., Grob, K.* and *Mariani, C.:* Extra vergin or refined oil? Determination through automatic on-line LC-GC. 13 th. Intern. symposium on capillary chromatography 1384–1385, Riva del Garda, Ed. Hütig, Heidelberg 1991.
86. *Homberg, E.* und *Bielefeld, B.:* Vergleichende Steringehaltbestimmungen in Fetten und Ölen. Teil I. Gaschromatographische Methoden. Fat Sci. Technol. **89,** 255–258 (1987).
87. *Homberg, E.* und *Bielefeld, B.:* Vergleichende Steringehaltbestimmungen in Fetten und Ölen. Teil II. Enzymatische und colorimetrische Methoden. Fat Sci. Technol. **89,** 353–355 (1987).
88. *Homberg, E.* und *Bielefeld, B.:* Einfluss von Minorbestandteilen des Unverseifbaren auf die Sterinanalyse. Fat Sci. Technol. **91,** 105–108 (1989).
89. *Guyot, A. L.* et *Forceilles, M. J.:* Détermination de l'hydrogénation de la matière grasse butyrique par l'analyse de l'insaponifiable. Proc. 13th world congress ISF, sect. B, 61–71 (1976).
90. *Iwaida, M., Ito, Y., Tonogai, Y., Toyada, M.* and *Watanabe, T.:* Detection of adulterated milk fats by gas liquid chromatographic determination of butyrate and caproate. J. Food Hyg. Soc. **20,** 328–331 (1979).
91. *Matter, L.:* Identifizierung von tierischen Fetten und deren Mischungen mittels Kapillargaschromatographie. Fat Sci. Technol. **93,** 536–538 (1991).
92. *Ostermann, G.:* Untersuchung von pflanzlichen Fetten und Ölen auf Identität und Reinheit in der industriellen Praxis. Fat Sci. Technol. **93,** 554–556 (1991).
93. *Schulte, E.* und *Weber, N.:* Disterylether in gebleichten Fetten und Ölen. Vergleich mit den konjugierten Trienen. Fat Sci. Technol. **93,** 517–518 (1991).
94. *Rossell, J. B.:* Purity criteria in edible oils and fats. Fat Sci. Technol. **93,** 526–531 (1991).
95. *Wiechen, A.:* Seltene Elemente als Markierungsmittel für Fette. Markierung von Butterfett mit Ytterbium. Milchwissenschaft **41,** 226–229 (1986).
96. *Rüegg, M., Moor, U.* und *Blanc, B.:* Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des Schmelzdiagramms von Butterfett mit Hilfe registrierender Differential-Kalorimeter. Milchwissenschaft **38,** 601–605 (1983).
97. *Chapman, G. M.:* Cocoa butter and confectionery fats. Studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. J. Am. Oil Chem. Soc. **48,** 824–830 (1971).
98. FIL/IDF: Update on existing analytical methods for detecting mixtures of cow's, ewe's and goat's milk. Doc. **181** (1984).
99. *Bringer, R., Rudzik, L., Weber, T.* und *Wüst, E.:* Nachweis von Fremdfett mittels Differential-Kalorimetrie. Milchwissenschaft **46** (5), 304–307 (1991).
100. FIL/IDF: Production and utilization of ewe's and goat's milk. Bulletin **202,** 58 (1986).
101. *Benassi, R.:* Sulla composizione del grasso di latte di pecora. Il Latte **36** (6), 468–470 (1963).
102. *Sadini, V.:* Contributto a la conoscenza della materia grassa del latte e dei formeggi di pecora italiani. Il Latte **37** (12), 933–942 (1963).
103. *Palo, V.:* Falsification prove of sheep's cheese by cow's cheese. IDF A7-Doc. **3** (1975).

104. *Kuzdzal-Savoie, S.* et *Kuzdzal, W.:* Application de l'étude des acides gras mineurs par chromatographie en phase gazeuse et quelques problèmes de contrôle. La Technique Laitière **680,** 13–19 (1970).
105. *Smeyers-Verbeke, J., Massart, B. L.* and *Coomans, D.:* Application of linear discriminant analysis to differentiation of pure milk from different species and mixtures. JAOAC **60,** 1382–1385 (1977).
106. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 1./9.1. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1987.
107. Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Band, 5. Auflage. Methode 1./9.2. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1987.
108. *Radford, D. V., Tchan, Y. T.* and *McPhillips, J.:* Detection of cow's in goat's milk by immunoelectrophoresis. Austr. J. Dairy Technol. **35,** 114–146 (1981).
109. *Kuzdzal-Savoie, S., Dzik, B.* et *Langlois, D.:* Les alcools naturels des huiles et graisses alimentaires et le contrôle de pureté. La Technique laitière **877,** 13–16 (1976).
110. *Kochhar, S. P.:* Influence of processing on sterols of edible vegetable oils. Progr. Lipid Res. **22,** 161–188 (1983).
111. FIL/IDF: The present and future importance of imitation dairy products. Bull. **239,** 1–19 (1989).
112. *Timmen, H.:* Die Fettsäurezusammensetzung des Butterfettes deutscher Milcherzeugungsgebiete. Die Molkerei-Zeit. Welt der Milch **31,** 1701–1706 (1977).
113. *Kahlhofer, H.:* Einsatz der Gaschromatographie bei der Untersuchung von Milch und Milchprodukten unter besonderer Berücksichtigung des Fremdfettnachweises. Milchwirtschaftl. Ber. **43,** 103–106 (1975).
114. *Toppino, P. M.* e *Contarini, G.:* Aspetti analitici nella valutazione della genuinita del grasso di latte. Scienza e Tecnica Lattiera-Casearia **40,** 276–287 (1989).
115. *Precht, D.:* Detection of adulterated milk fat by fatty acid and triglyceride analysis. Fat Sci. Technol. **93,** 538–544 (1991).
116. Ordonnance fixant des normes de composition pour les succédanés de lait. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1974.
117. *Kornfeldt, A.:* 4-desmethyl-, 4-monomethyl- and 4,4-dimethyl-sterols in some vegetable oils. Lipids **16** (5), 306–314 (1981).
118. *Timmen, H.:* Milk fat and milk fat containing fat mixtures. Determination of fatty acid composition by gas chromatography. FIL/IDF Doc. E **49,** 1–31 (1991).
119. Standard method of the IUPAC commission on oils, fats and derivatives, 7th ed., method 2.301 and first supplement method 2.308 (1991).

Dr M. Collomb
Monika Spahni-Rey
Station fédérale de
recherches laitières
CH-3097 Liebefeld-Berne