

# Détecter des résidus sur les surfaces de travail

<sup>1</sup> CTSCCV,  
7 avenue du Général de  
Gaulle,  
F-94700 MAISONS-  
ALFORT - FRANCE.

<sup>2</sup> Institut für  
Fleischhygiene  
Fleischtechnologie und  
Lebensmittelkunde der  
Veterinärmedizinischen  
Universität Wien Linke  
Bahngasse 11  
A-1030 WIEN -  
AUTRICHE.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour détecter les résidus des produits de nettoyage et de désinfection dans les entreprises de transformation de la viande.

Les méthodes directes de détection sur les surfaces de travail donnent de meilleurs résultats que les dosages des résidus dans les eaux de rinçage.

Afin de maîtriser la contamination microbiologique des denrées par l'intermédiaire des surfaces de travail, les industriels réalisent régulièrement des opérations de nettoyage et désinfection. Une procédure de rinçage doit être appliquée après ces opérations, afin d'éliminer des surfaces les produits utilisés pour le nettoyage ou la désinfection. De nombreux auteurs<sup>4, 5, 10, 15, 17, 20</sup> ont souligné l'importance du rinçage afin de réduire la contamination du produit alimentaire par des molécules chimiques utilisées pour ces opérations de sanitation.

Cependant aucun texte réglementaire sur la quantité de résidus de ces produits sur les surfaces de travail n'existe dans la CEE.

Il est cependant important de pouvoir contrôler l'efficacité des procédures de rinçage. C'est pourquoi nous avons testé différentes méthodes de recherche de ces résidus soit dans les eaux de rinçage soit directement sur les surfaces.

## DOSER LES RÉSIDUS DANS L'EAU DE RINÇAGE

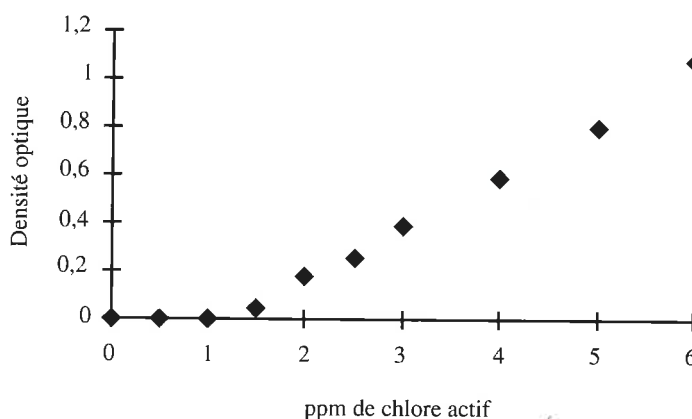
Par la méthode CFPI (1984) de dosage du chlore actif, nous avons observé une coloration rose indiquant la présence de chlore pour des solutions d'hypochlorite de sodium dont la concentration en

chlore était supérieure ou égale à 0,62 ppm. Dans le cas du détergent alcalin chloré, la limite de détection était 10 fois plus élevée soit 6 ppm de chlore.

Pour le dosage du chlore par la méthode Schmidt et Gremling<sup>16</sup>, nous avons réalisé une courbe étalon avec de l'hypochlorite de sodium (Figure 1). Le seuil de détection de la méthode est de 1,25 ppm et la relation entre quantité de chlore actif et densité optique est linéaire entre 1,25 et 6,25 ppm.

Cependant, lorsque nous avons réalisé ce même dosage sur des solutions du détergent alcalin chloré, le seuil de détection est passé à 3 ppm. Nous avons par ailleurs, montré que c'est la présence de NaOH dans le produit commercial qui diminue la densité optique. Ainsi la DO obtenue avec une solution à 2,5 ppm d'hypochlorite passe à 0,002 (blanc = 0,000 ± 0,003) lorsque cette solution contient 25 ppm de soude (le rapport chlore actif / NaOH est dans ce cas le même que celui du produit commercial).

Figure 1 :  
UN SEUIL DE DÉTECTION À 1,25 PPM



Dosage du chlore par la méthode Schmidt et Gremling. Courbe étalon de dosage du chlore actif par photométrie

Science et technique



## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### LES PRODUITS DE NETTOYAGE

Les produits de nettoyage et désinfection étudiés étaient des produits commerciaux utilisés dans l'industrie de la viande et des produits de charcuterie :

- un détergent alcalin,
- un détergent alcalin chloré,
- un détergent acide,
- un désinfectant à base de glutaraldéhyde et d'un ammonium quaternaire (chlorure de Lauryldiméthylbenzylammonium),
- un désinfectant à base d'un ammonium quaternaire (bromure de Lauryldiméthylbenzylammonium) et d'une diamine (Laurylpropylènediamine).

### LES MÉTHODES DE DÉTECTION

#### Méthodes indirectes

##### Détection du chlore actif en solution<sup>1</sup>

A 90 ml de la solution à tester ajouter 5 ml d'une solution d'iodure de potassium à 5% (m/v). Après homogénéisation ajouter 5ml d'hexane. Agiter l'ensemble et laisser décanter. La coloration rose de l'hexane indique la présence de chlore.

##### Dosage du chlore actif en solution<sup>6</sup>

A 2,5 ml de la solution à doser ajouter 0,5 ml d'une solution d'amidon à 2% (m/v) et 0,5 ml d'une solution d'iodure de potassium à 1% (m/v). La densité optique est mesurée à 580 nm contre un blanc où la solution à doser est remplacée par 2,5 ml d'eau ultra pure (système Milli-Q, Millipore).

##### Détection d'ammonium quaternaire en solution<sup>8</sup>

A 25 ml de la solution à tester ajouter 2,5 ml d'une solution de bicarbonate de sodium à 10% (m/v), 0,1 ml d'une solution de bleu de bromophénol à 0,04% (m/v) et 10ml de chloroforme. Agiter l'ensemble et laisser décanter. La coloration bleue du chloroforme indique la présence d'ammonium quaternaire.

#### Spectrométrie UV

Il est possible d'examiner des solutions de produits de nettoyage et désinfection par spectrométrie UV 19. Pour cela nous avons réalisé des spectres entre 160 et 700 nm des solutions de détergent de désinfectant mais également de leurs principes actifs. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Beckman 135 contre de l'eau Milli-Q (Millipore).

En ce qui concerne la détection des ammoniums quaternaires en solution par la méthode Henkel 8, le seuil de détection est de 5 ppm, que la mesure soit effectuée sur les principes actifs (chlorure de Lauryldiméthylbenzylammonium ou bromure de Lauryldiméthylbenzylammonium) ou sur les produits commerciaux.

Les spectres obtenus en spectrométrie UV montre que tous les produits commerciaux testés présentent un pic d'absorption à 193 nm. A cette longueur d'onde, nous avons pu

déterminer le seuil de détection des différents produits en solution dans l'eau (Tableau 1).

#### INSPECTER LES SURFACES EN DIRECT

Les méthodes précédentes recherchaient les résidus de produits de nettoyage ou désinfection dans les eaux de rinçage, l'absence de ces résidus laissant supposer que toutes les molécules ont été éliminées de la surface.

Cependant, les molécules peuvent

### LES SURFACES

Les surfaces utilisées pour cette étude étaient de l'acier inoxydable (304B) et du polyuréthane (Polyuréthane ESTANE ; Reveyron, Miribel France). A réception les surfaces étaient nettoyées sous agitation douce dans une solution à 2% de RBS 35 (Société de traitement chimique, France) à 50°C pendant 10 minutes. Les surfaces sont ensuite rincées sous agitation douce pendant 10 minutes dans 5 fois 500 ml d'eau distillée stérile à 50°C.

Il a été montré que ce détergent ne laissait aucun résidu.

#### Méthodes directes

##### Spectrométrie infra-rouge

La spectrométrie infra-rouge a également été utilisée, pour rechercher la présence de résidus directement sur les surfaces mais également de souillures organiques 6, 14, 18.

Pour cette étude, nous avons utilisé un spectromètre Bruker IFS 66 équipé d'un cristal d'ATR en Zn Se à 40°. La résolution spectrale était de 4 cm<sup>-1</sup> et la précision de 0,01 cm<sup>-1</sup>. Pour chaque analyse, 100 scans étaient effectués et moyennés afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit.

Les spectres sur les produits (jus de cuisson, produits de nettoyage et désinfection et leur(s) principe(s) actif(s)) ont été obtenus sur les solutions des produits en contact direct avec le cristal d'ATR.

Les spectres des bandes convoyeuses en polyuréthane (propres ou contaminées) ont été obtenus par contact direct des surfaces avec le cristal d'ATR.

##### OSEE (Optically Stimulated Electron Emission)

Une autre technique d'inspection directe a été testée sur polyuréthane et inox, il s'agit de l'OSEE (Optically Stimulated Electron Emission). Dans ce cas, on stimule la surface par une lumière UV, qui provoque le décrochage d'électrons. Le signal mesuré est un courant électrique qui correspond au nombre d'électrons décrochés. Ce nombre dépend de la composition de la surface. Il est par conséquent possible de connaître le degré de propreté d'une surface en comparant le signal obtenu (nombre d'électrons décrochés) pour la surface à examiner avec celui de la surface propre (signal de référence). Le signal obtenu dépend de nombreux facteurs tels que la distance du capteur par rapport à la surface, la température ambiante, la pression atmosphérique, l'épaisseur du film de la souillure, l'humidité, la charge statique des surfaces (mise à la terre) et le temps d'exposition de la surface à la lumière UV<sup>12</sup>.

Pour cette étude, les essais ont été réalisés en statique et en dynamique (la surface était mise en mouvement à une vitesse de 21m/min).

s'adsorber aux surfaces et ne pas être décrochées par les opérations de rinçage. Il est donc important de pouvoir développer des méthodes directes d'inspection des surfaces. Ces méthodes permettent à la fois de contrôler des sites précis mais également de multiplier les points de contrôle. C'est pourquoi nous avons étudié la faisabilité de l'utilisation de l'IRTF (spectrométrie infra-rouge) et de l'OSEE pour la détection de souillures organiques et/ou de produits de nettoyage et désinfection présents sur les surfaces.



## L'IRTF POUR LES SURFACES EN POLYURÉTHANE

Les pics spécifiques d'absorption de chacun des composés ont été déterminés à partir des spectres réalisés sur les produits de nettoyage ou désinfection en solution, le jus de cuisson ou les protéines en solution ou encore sur la surface de polyuréthane.

Les bandes d'absorption spécifiques

du polyuréthane sont présentées sur le tableau 2. Les vibrations ont été attribuées aux différentes liaisons grâce aux résultats de l'étude de Haseth 7.

Nous avons pu montrer que le seuil de détection de protéines adsorbées sur des surfaces était de 2,5 µg/cm<sup>2</sup>, soit 20 couches de protéines ou encore un film d'une épaisseur d'environ 0,25 µm. Les ammoniums quaternaires tels que le Lauryl propylène

diamine (principe actif du désinfectant à base d'ammonium quaternaire) donnent des pics à 1200 cm<sup>-1</sup> et entre 1525 et 1575 cm<sup>-1</sup>.

Pour le détergent dont le principe actif est l'acide phosphorique, le pic caractéristique se situe à environ 1000 cm<sup>-1</sup> et pour le détergent alcalin il y a 2 pics caractéristiques à 3460 cm<sup>-1</sup> et 854 cm<sup>-1</sup>.

De la même façon, il a été possible de détecter la présence de résidus de nettoyage ou désinfection sur les surfaces en polyuréthane. Le seuil de détection pour chacune de ces molécules est présenté dans le tableau 3. Après un cycle d'encrassement du polyuréthane par de la gélatine et de nettoyage par le détergent alcalin, il est possible de détecter des résidus de gélatine et du détergent.

Tableau 1 :  
**LA SPECTROMÉTRIE UV PERMET DE REPÉRER DE FAIBLES QUANTITÉS DE RÉSIDUS**

Produit	Seuil de détection*
Détergent alcalin	0,30 ppm NaOH
Détergent alcalin chloré	0,12 ppm de chlore 0,42 ppm de NaOH
Détergent acide	0,39 ppm d'acide phosphorique
Désinfectant (Glutaraldehyde - Ammonium quaternaire)	0,05 ppm d'Ammonium quaternaire ou de Glutaraldehyde
Désinfectant (Ammonium quaternaire + diamine)	0,02 ppm d'Ammonium quaternaire ou de diamine

Tous les produits commerciaux présentent un pic d'adsorption à 193 nm. A cette longueur d'onde : seuil de détection de différents produits de nettoyage et désinfection en solution par spectrométrie UV par rapport au principe actif

Tableau 2 :  
**L'IRTF DÉTECTE ET QUANTIFIE LES MOLÉCULES ÉTRANGÈRES SUR LE POLYURÉTHANE**

Nombre d'onde en cm <sup>-1</sup>	Liaisons
1727	v (COOH) de l'uréthane libre
1701	v (COOH) de l'uréthane lié par des ponts Hydrogènes
1596	vibrations de valence et de déformation dans le plan du phenyl
1463	δ (C-CH <sub>3</sub> ) <sub>s</sub>
1413	isocyanurate
1392	δ (C-CH <sub>3</sub> ) <sub>s</sub>
1357	δ (CH)
1309	CH <sub>2</sub> (wagging)
1251	Amide III

Principales bandes d'adsorption du polyuréthane en spectrométrie infra-rouge

Tableau 3

Produit	Seuil de détection
Détergent alcalin	135 mg/cm <sup>2</sup> NaOH
Détergent alcalin chloré	17,0 mg/cm <sup>2</sup> de chlore
120 mg/cm <sup>2</sup> de NaOH	
Détergent acide	240 mg/cm <sup>2</sup> d'acide phosphorique
Désinfectant (Glutaraldehyde - Ammonium quaternaire)	1,5 mg/cm <sup>2</sup> d'Ammonium quaternaire 15 mg/cm <sup>2</sup> de Glutaraldehyde
Désinfectant (Ammonium quaternaire + diamine)	14 mg/cm <sup>2</sup> d'Ammonium quaternaire ou de diamine

Seuil de détection de différents produits de nettoyage et désinfection sur polyuréthane par spectrométrie infrarouge

## L'OSEE DÉTECTE DES QUANTITÉS TRÈS FAIBLES DE SOUILLURES

Avec la technique OSEE, il est possible de détecter la présence de molécules adsorbées sur une surface par comparaison des signaux électriques obtenus sur la surface propre et sur la surface «encrassée».

Ainsi, l'ensemble des produits testés ont pu être détectés sur les surfaces de polyuréthane et d'innox. Le signal étant augmenté ou diminué selon les cas (figure n° 2).

Afin de quantifier les résidus (s'ils sont connus), il est possible d'établir une droite de régression entre l'intensité du signal et la quantité de résidus présent sur les surfaces. Cependant, à partir d'une certaine quantité de souillure, la relation entre le dépôt sur la surface et le signal OSEE n'est plus linéaire (Figures 3 et 4).

Nous avons également étudié l'évolution de l'état de surface en polyuréthane au cours de cycles d'encrassement et de nettoyage. Nous avons ainsi montré qu'il existait un conditionnement des surfaces par la souillure et le produit de nettoyage (Figure 5).

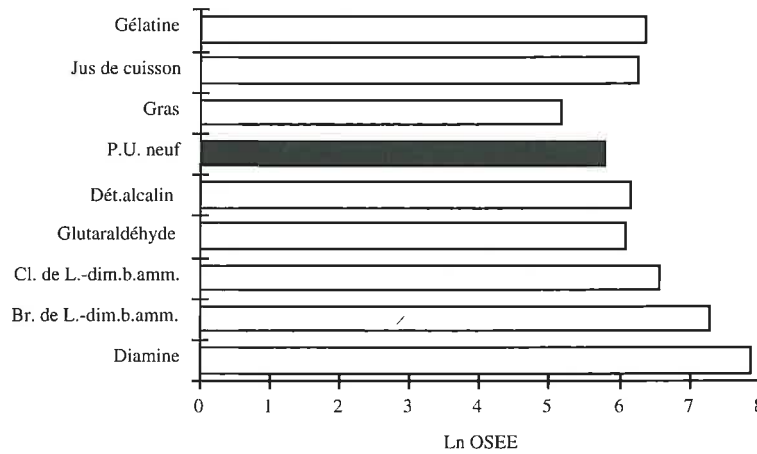
Le nettoyage n'assure pas un retour à l'état de surface initial.

## PRIVILÉGIER DES MÉTHODES DIRECTES

L'objectif de cette étude était de tester différentes techniques chimiques ou physiques directes ou indirectes de détection et le cas échéant de dosage des résidus de produits de nettoyage et désinfection sur les sur-



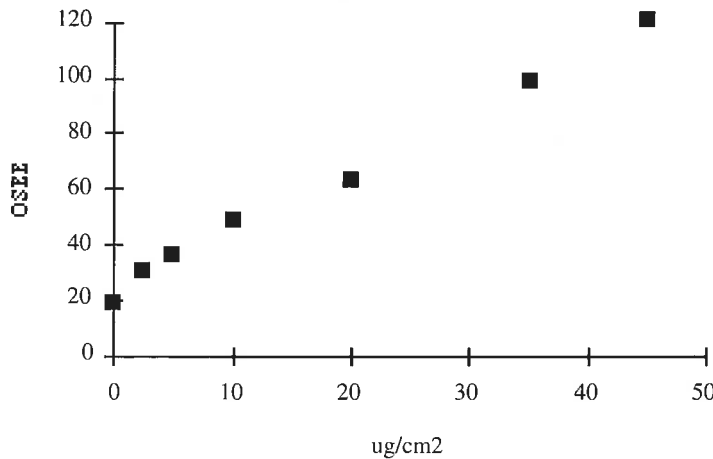
Figure 2



Signal OSEE sur polyuréthane propre ou encrassé par différents substrats

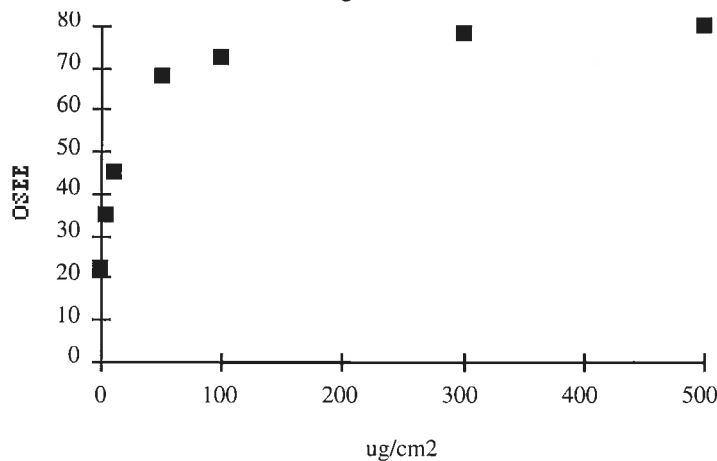
## L'OSEE EFFICACE POUR DE FAIBLES TAUX DE RÉSIDUS

Figure 3



Signal OSEE en fonction de la concentration surfacique en Chlorure de lauryldiméthylbenzylammonium sur du polyuréthane

Figure 4



Signal OSEE en fonction de la concentration surfacique en gélatine sur polyuréthane

faces de travail. Les méthodes colorimétriques<sup>1, 8, 16, 17</sup> sur les eaux de rinçage, se sont révélées insuffisantes pour détecter de faibles quantités de résidus.

Par contre, la spectrométrie UV permet de détecter une quantité plus faible de résidus. Ceci est bien vérifié avec les produits de désinfection. Pour l'ensemble des produits commerciaux, nous avons montré qu'il existait un pic d'adsorption à 190 nm. Ce pic peut être lié à la présence d'un composant commun à l'ensemble des produits, ceux-ci provenant tous de la même société. Par ailleurs, Perkampus et al<sup>11</sup> ont montré que NaOH présentait un maximum d'adsorption à 187 nm et que de nombreux mélanges organiques ont un pic d'adsorption compris entre 190 et 200 nm.

Nous avons donc montré que la détection de résidus de produits de nettoyage et désinfection est possible par spectrométrie UV dans de l'eau ultrapure.

Cependant, elle est difficilement applicable en industrie agro-alimentaire, en effet la présence d'impureté dans l'eau du réseau perturbe la mesure dans l'UV, pour la recherche de molécules en très faible concentration.

Les molécules chimiques apportées par les produits de nettoyage et désinfection peuvent s'adsorber sur les surfaces et ne pas être décrochées par les opérations de rinçage, c'est pourquoi, il est important d'avoir à sa disposition des méthodes d'inspection directe des surfaces. Nous avons testé deux de ces méthodes : la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'OSEE.

L'IRTF permet non seulement de détecter la présence de molécules «étrangères» sur la surface, mais également de quantifier la molécule présente sur les surfaces. Par ailleurs, l'utilisation de fibre optique permet de contrôler des sites précis et la rapidité de la mesure permet de multiplier les points de contrôle.

La sensibilité de cette méthode est fortement augmentée lorsque l'on réalise des soustractions de spectres (spectre de la surface encrassée - surface propre). La quantification du contaminant (souillure organique ou résidus de nettoyage) peut s'effectuer après un travail de calibration sur la hauteur des pics<sup>15</sup>.

En ce qui concerne la technique OSEE nous avons montré qu'il était possible de détecter des quantités



très faibles de souillures organique ou chimique sur les surfaces de travail. Lorsque la souillure est connue, il est possible de réaliser un travail de calibration afin de connaître la quantité de molécules encrassantes présente sur la surface. Cependant, au-delà d'une épaisseur donnée le signal émis n'évolue plus.

En effet, lorsque les molécules encrassantes sont en faible quantité sur la surface, la lumière atteint la surface (inox ou polyuréthane) et le

signal émis correspond aux électrons arrachés à la souillure et à la surface. Lors d'un film encrassant plus épais, la lumière UV n'atteint pas la surface et le signal émis correspond à celui de la contamination pure.

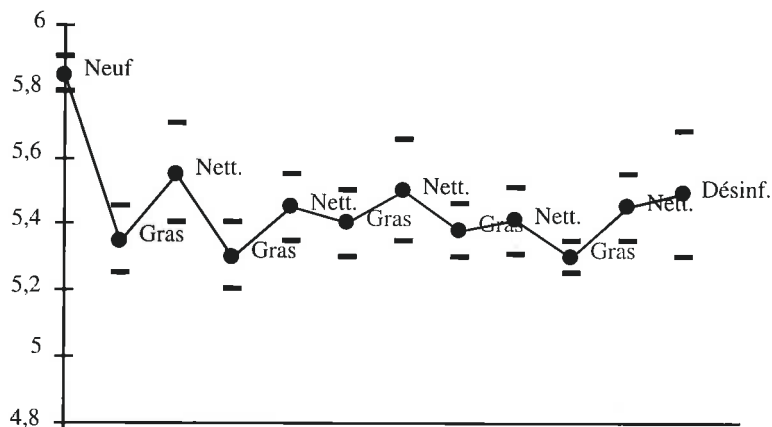
Cette technique rapide et facile d'utilisation ne peut donc être utilisée que pour des souillures connues et qui présentent un signal différent de celui de la surface à contrôler.

Les méthodes colorimétriques et

spectrométriques UV se sont avérées insatisfaisantes. Par contre, les méthodes OSEE et FTIR-ATR devraient permettre de diminuer les risques liés à la présence de résidus de produits de nettoyage et désinfection sur les surfaces. Pour la spectrométrie infra-rouge, l'utilisation d'une fibre optique est indispensable pour que cette technique soit applicable en industrie agroalimentaire.



Figure 5



Signal OSEE obtenu au cours de cycle d'encrassement par du gras et de nettoyage

## BIBLIOGRAPHIE

- CFPI (COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS) (1984):** Vérification de l'absence de traces d'hypochlorite de sodium dans les eaux de rinçage. CFPI, Gennevilliers, Méthode dept E Nr. 63.
- CHESTERS, H. A. (1986):** Infrared Spectroscopy of molecules on metal single-crystal surfaces. *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* 38, 123 - 140.
- DOERFFEL, K. (1987):** Statistik in der analytischen Chemie. 4. Aufl., VCH, Weinheim, S. 91 - 93.
- EDELMEYER, H., LAQUA, A., WIEMANN, M. (1978):** Über den Stellenwert amphoterer Desinfektionsmittelspuren in Speisegelatine - Ergebnisse entsprechender rückstandsanalytischer, mikrobiologischer und toxikologischer Untersuchungen. *Arch. Lebensmittelhyg.* 29, 62 - 65.
- GRAJECKI, C., KRAMASCHKE, V. (1986):** Die mikrobizide Wirkung verschiedener Desinfektionsmittel und die zu beachtenden Toxizitätsdaten. *Brauwelt* 126, 2210 - 2214.
- GREENLER, R. G. (1966):** Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* 44, 310 - 315.
- HASETH, J., ANDREWS, J., MC CLUSKY, J., PRIESTER, R., HARTCOCK, M., DAVIS, B. (1993):** Characterisation of polyurethane foams by mid-infrared fiber/FTIR spectrometry. *Applied spectroscopy* 47(2), 173 - 179.
- HENKEL-FRANCE (1976):** Mise en évidence de la présence d'ammonium quaternaire dans les eaux de rinçage. *Henkel-France S. A., Répression fraudes* 5/76.
- JALANTI, T., HENCHOZ, P. (1993):** Microcaractérisation des particules aérosol résiduelles. *La lettre ASPEC*, Septembre 93.
- KÄSTNER, W. (1981):** Desinfektion bei der Lebensmittelherstellung - Wirkstoffe und deren toxikologische Beurteilung. *Arch. Lebensmittelhyg.* 32, 117 - 125.

- PERKAMPUS, H. H., SANDEMAN, I., TIMMONS, C. J. (1971):** UV-Atlas organischer Verbindungen. Vol. V, Verlag Chemie, Weinheim; D8/16, D9/59, K1/21, K2/1.
- PHOTO ACOUSTIC TECHNOLOGY, (1991):** An overview of OSEE. Appendix to the SQM Series Manuals, Westlake Village.
- PONS, (1996):** Étude de faisabilité: caractérisation de produits agro-alimentaires sur des surfaces en polyuréthane par spectrométrie infra-rouge. Rapport de DESS instrumentation et méthodes physico-chimiques d'analyse. Université Paris XI.
- PORTER, M. P. (1988):** IR External Reflection Spectroscopy: A probe for chemically modified surfaces. *Anal. Chem.* 60, 1143 A - 1155 A.
- SCHMIDT, U. (1982):** Kontamination von Lebensmitteln: Reinigungs- und Desinfektionsmittel. *Fleischw.* 62, 435 - 436.
- SCHMIDT, U., CREMLING, K. (1978a):** Rückstände von Desinfektionsmitteln im Fleisch - I. Mitteilung: Haftvermögen von Desinfektionsmitteln. *Fleischw.* 58, 307 - 314.
- SCHMIDT, U., CREMLING, K. (1978b):** Rückstände von Desinfektionsmitteln im Fleisch - II. Mitteilung: Nachweis von Desinfektionsmitteln im Fleisch und Fett nach Stall- und Betriebsdesinfektion. *Fleischw.* 58, 648 - 654.
- SPECTRA-TECH (1994):** Introduction to Attenuated Total Internal Reflectance (ATR) Spectroscopy. *Spectra-Tech FT-IR Technical Note*, Stamford-USA, TN - 1.
- WANG, L. K., LANGLEY, D. F. (1975):** Determining Cationic Surfactant Concentration. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 14, 210 - 212.
- WILDBRETT, G. (1989):** Zur Problematik von Reinigungs- und Desinfektionsmittelrückständen in Lebensmitteln. *Lebensmitteltechnik* 21, 680 - 686.