

Mots-clés : Mélange, Additif, Caractéristiques physiques

Etude comparée du comportement au mélange d'additifs commerciaux soumis à l'agrément

1. Objectif

Ces essais ont pour objectif de tester le comportement au mélange d'additifs sous leur forme commerciale. Ceci pour conduire les agents des services vétérinaires et les industriels à mieux appréhender les phénomènes de dispersion de ces produits et de justifier de leur représentativité éventuelle comme traceur pour évaluer l'aptitude d'un mélangeur à la dispersion.

2. Matériel

2.1. Aliment

L'aliment de base utilisé pour les mélanges est un aliment porc charcutier bio ne contenant aucun additif ni minéral incorporé. Sa masse volumique apparente est de 0.636 g/m³, son Diamètre médian par tamisage de 570.3 µm et son angle de talus par éboulement de 61.2°. Cet aliment est fabriqué dans un circuit préalablement nettoyé à l'aide de deux lots de matières premières.

2.2. Additifs

Parmi les 12 additifs testés (Tableau 1), 10 font partie de la liste positive, soit 3 antibiotiques, 4 coccidiostatiques et 3 oligo-éléments.

Additifs	Noms	Teneurs en substances tracées (%)
Avilamycine	Maxus 200	18
Flavophospholipol	Flavomycin 40	4.52
Salinomycine	Sacox 120	12.1
Oxytétracycline	Oxytétracycline	88.6
Lasalocide	Avatec 150	16.9
Maduramycine	Cygro 10	0.98
Meticlorpindol	Coyden	25.2
Monensin	Elancoban 200	19.6
Cuivre	Sulfate de ...	26
Manganèse	Oxyde de ...	61
Sélénium	Sélénium BMP	1.1
Microtraceur	RF Blue Lake	100

Tableau 1 : Liste des produits utilisés

La liste des produits tracés est complétée par un produit médicamenteux et un traceur externe. Les

fournisseurs des produits ont été choisis d'après leur fréquence d'utilisation, à l'issue d'une consultation des prémixeurs. Les caractéristiques physiques de ces produits sont données en Tableau 2.

Produits	Angle de talus par éboulement (°)	Masse volumique Apparente (g/m ³)	Masse volumique Tassée (g/m ³)	Indice d'Hausner
Avilamycine	49.6	0.58	0.62	1.06
Flavophospholipol	68.9	0.65	0.83	1.27
Salinomycine	41.0	0.59	0.61	1.05
Oxytétracycline	61.1	0.43	0.59	1.37
Lasalocide	52.8	0.54	0.58	1.06
Maduramycine	46.9	0.55	0.56	1.03
Meticlorpindol	75.9	0.41	0.49	1.18
Monensin	51.6	0.70	0.73	1.03
Cuivre	41.8	1.41	1.45	1.03
Manganèse	72.4	1.09	1.50	1.38
Sélénium	47.6	1.52	1.57	1.04
Microtraceur	35.5	3.02	3.15	1.04

Tableau 2 : Liste des produits utilisés

2.3. Mélangeur

Il s'agit d'un mélangeur pilote à double ruban de marque Gondart, dont les caractéristiques techniques sont les suivantes :

- Vitesse du mobile : 32 tr/mn
- Diamètre de la spire extérieure : 0.49 m
- Vitesse linéaire périphérique : 0.84 m/s
- Volume utile : 224 l

3. Méthode

3.1. Plan d'essai

Trois mélanges sont fabriqués. Dans chacun des 3 mélanges, trois traceurs sont systématiquement présents :

- Manganèse
- Meticlorpindol

- Microtraceur RF bleu lake

Chaque mélange contient également 3 autres traceurs, dont le comportement au mélange n'est testé qu'une seule fois (Tableau 3). Le recours à trois mélanges indépendants s'avère nécessaire, en raison des incompatibilités analytiques qui existent entre certains de ces produits, notamment les antibiotiques analysés par microbiologie.

Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
Manganèse	Manganèse	Manganèse
Meticlorpindol	Meticlorpindol	Meticlorpindol
Microtraceur RF	Microtraceur RF	Microtraceur RF
Cuivre	Sélénium	Oxytétracycline
Avilamycine	Flavophospholipol	Salinomycine
Monensin	Maduramycine	Lasalocide

Tableau 3 : Produits tracés contenus dans chacun des mélanges

Ces tests sont réalisés aux doses maximales prévues par la liste positive pour l'ensemble des traceurs internes, à l'exception de flavophospholipol, suite à une erreur sur la valeur de la concentration initiale (Tableau 4).

3.2. Fabrication des mélanges

Avant et entre chaque mélange, le mélangeur est systématiquement rincé à l'aide de 50 kg d'aliment poulet ne contenant aucun prémix. Un nettoyage drastique est ensuite réalisé à la soufflette et à l'aspirateur.

Le mélangeur est rempli de la manière suivante : 50 kg d'aliment + 1 kg de prémélange au plus près du centre du mélangeur + 49 kg d'aliment.

Après 5 minutes de mélange, le sens de rotation du mobile est inversé et la trappe ouverte, afin d'extraire le mélange dans un big-bag.

Produits	Taux d'incorporation (ppm)
Avilamycine	40
Flavophospholipol	2.5 (Normalement 25)
Salinomycine	60
Oxytétracycline	500
Lasalocide	125
Maduramycine	5
Meticlorpindol	200
Monensin	125
Cuivre	175
Manganèse	250
Sélénium	0.5
Microtraceur RF	250

Tableau 4 : Taux d'incorporation

3.3. Echantillonnage

Le mélange réparti au sol, sous la forme d'un tapis de 20 cm, est fractionné en 40 segments (Figure 1). Un échantillon aléatoire d'environ 300 g est prélevé dans chacun d'eux en surface et/ou en profondeur. Chacun des échantillons est conditionné en pot numéroté de 450 ml. Un tirage au sort de 10 échantillons est ensuite réalisé pour leur expédition au laboratoire. Vingt autres échantillons sont tirés au sort pour l'analyse du microtraceur. Les dix derniers échantillons sont gardés en réserve.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40

Figure 1 : Schéma de la grille d'échantillonnage

Aucun traitement particulier n'est appliqué aux échantillons avant leur expédition au laboratoire. Sur chaque échantillon et pour chaque traceur, les analyses sont effectuées en double. Ainsi, le laboratoire réalise un broyage intégral de chacun des échantillons, suivi d'un remélange avant leur division pour fournir à chacune des unités d'analyse deux prises d'essai de chaque échantillon. Pour l'analyse des microtraceurs, chaque échantillon est divisé en deux avec un diviseur à rifle, le microtraceur est ensuite extrait puis dosé colorimétrie.

3.4. Traitement des résultats

Les calculs des taux de récupérations sont réalisés sur la base des incorporations réellement effectuées, des concentrations initiales des produits utilisés (vérifiées par analyses) et en prenant en compte l'apport de l'aliment en matière d'oligo-éléments.

Les résultats des analyses sont traités par analyses de variance à un facteur (échantillon) selon le modèle aléatoire (Tecaliman, 2001). Pour évaluer la signification des résultats, la variance liée au processus d'analyse (variance résiduelle) obtenu par les doubles d'analyse sur chaque échantillon est comparée à la variance due au procédé (variance homogénéité) obtenu par les analyses effectuées sur chaque échantillon (variation entre échantillon).

4. Résultats

4.1. Taux de récupération

Les taux de récupération constatés sont, en général, supérieurs à 100 %, ce qui conduit à une moyenne générale de 106.5 % (Tableau 5). En tenant compte de l'intervalle de variation « autorisé » dans les règles de base soit 70 – 110 % (Tecaliman, 2000b), les données de certains mélanges et traceurs ne devraient donc pas être retenues en raison de leurs taux de récupération élevés :

- Meticlorpindol dans le mélange 1
- Avilamycine dans le mélange 1
- Meticlorpindol dans le mélange 2
- Flavophospholipol dans le mélange 2
- Meticlorpindol dans le mélange 3

Faute d'une argumentation acceptable pour expliquer ces taux de récupération, aucune des hypothèses émises n'a été retenue.

Des résultats similaires avaient été obtenus avec le microtraceur et le violet de méthyle lors de la réalisation des essais de répétabilité des mélanges précédents effectués sur sites industriels en 1999 (Tecaliman, 2000a).

Par ailleurs, il convient de rappeler qu'une fraction des oligo-éléments (Manganèse, cuivre et sélénium) est apportée par les matières premières composant l'aliment. Ainsi, sur les 300 ppm de manganèse analysé in fine, environ 16 % sont apportés par l'aliment. Pour le cuivre, la fraction apportée par l'aliment est d'environ 5.5 % et pour le sélénium, près de 11 %. Ces apports de l'aliment, non négligeables pour le sélénium et surtout pour le manganèse, rendent difficile l'interprétation de la dispersion de ces produits, car l'effet du mélangeur se porte à la fois sur l'additif et sur une ou plusieurs matières premières entrant dans la composition de

l'aliment.

4.2. Répétabilité et homogénéité des mélanges

Les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Dans les trois mélanges, trois traceurs ont été introduits à des concentrations similaires (200 à 300 ppm), ce qui permet une comparaison directe des variances. Les répartitions obtenues montrent que, parmi ces trois produits, seul le traceur externe permet d'identifier après chaque mélange, des variations significatives entre échantillons même si celles-ci sont faibles (La variation inter-échantillons est significative si le F calculé est supérieur à 2.13 pour le microtraceur et 3.02 pour les autres produits). Ce constat paraît lié à l'obtention de variances résiduelles assez faibles et similaires d'un mélange à l'autre pour ce produit. Celles du manganèse ne sont que légèrement plus élevées, ce qui permet l'obtention de variations significatives entre échantillons dans le cas du mélange 3. Par contre, les variances résiduelles du meticlorpindol sont variables d'un mélange à l'autre.

Les CV_{homogénéité} obtenus dans le cas des 4 variations significatives (microtraceur et manganèse) se placent entre 2.1 et 3.7 % et les CV_{total} dans les mêmes conditions, entre 2.7 et 4.4 %.

Traceurs	Taux de récupération (%)	Variances					Coefficients de variation			
		Total	Rés.	Hom.	F	Signif.	Total	Rés.	Hom.	
Mélange 1	Microtraceur	106.7	136.3	40.0	96.3	5.82	Oui	4.4	2.4	3.7
	Manganèse	100.4	91.7	48.6	43.1	2.78	Non	3.2	2.4	2.2
	Meticlorpindol	118.4	26.4	25.2	1.2	1.09	Non	2.2	2.1	0.5
	Avilamycine	125.4	46.6	11.6	35.1	7.07	Oui	15.1	7.5	13.1
	Monensin	92.8	99.8	138.5	-38.7	0.44	Non	8.8	10.4	0.0
	Cuivre	94.6	121.7	37.1	84.6	5.57	Oui	6.1	3.4	5.1
Mélange 2	Microtraceur	106.4	51.7	21.5	30.1	3.80	Oui	2.7	1.7	2.1
	Manganèse	101.6	34.7	49.1	-14.4	0.41	Non	2.0	2.3	0.0
	Meticlorpindol	110.5	136.7	162.1	-25.4	0.69	Non	5.2	5.7	0.0
	Flavophospholipol	146.6	1.4	1.6	-0.1	0.86	Non	29.0	30.0	0.0
	Maduramycine	90.3	0.2	0.2	0.0	1.02	Non	9.3	9.3	1.0
	Sélénium	91.1	0.0	0.0	0.0	2.95	Non	15.5	11.0	10.9
Mélange 3	Microtraceur	109.1	87.7	37.0	50.7	3.74	Oui	3.4	2.2	2.6
	Manganèse	104.3	94.2	39.2	55.0	3.80	Oui	3.2	2.0	2.4
	Meticlorpindol	115.4	57.4	57.1	0.4	1.01	Non	3.3	3.2	0.3
	Oxytétracycline	110.0	1763.6	428.2	1335.4	7.24	Oui	7.6	3.8	6.6
	Salinomycine	97.9	7.9	5.3	2.7	2.02	Non	4.7	3.9	2.8
	Lasalocide	95.0	52.8	37.5	15.3	1.82	Non	5.4	4.6	2.9

Tableau 5 : Résultats des analyses de variance effectuées sur tous les traceurs utilisés dans les trois mélanges

S'il est fait abstraction de la signification des différences entre échantillons, le mélangeur se verrait attribuer, par ces trois traceurs confondus, des CV_{total} allant de 2.0 à 5.2 %. Ceci permet de mettre en évidence que la prise en compte de l'effet de la procédure analytique conduit à limiter la plage de variation des deux cotés de l'intervalle.

4.3. Comportement au mélange des produits

Parmi ces neuf additifs testés une seule fois, seuls trois conduisent à des variations entre échantillons significatives : l'Avilamycine, le Cuivre, et l'Oxytétracycline. Toutefois, les $CV_{homogénéité}$ obtenus sont les plus élevés : respectivement 13.1, 5.1 et 6.6 %. Ces résultats paraissent démontrer que le mélangeur est moins capable de répartir ces produits que d'autres.

La réalisation d'analyse en double permet de voir que dans seulement 7 distributions sur 18, des variations significatives entre échantillons sont obtenues. En d'autres termes, dans 61 % des cas (11/18), la variation totale observée ne peut être attribuée, sans risque d'erreur, à des différences effectives entre échantillons et donc à une performance du mélangeur.

5. Conclusions

Si l'observation des résultats ne portait que sur les CV_{total} , le mélangeur utilisé pourrait se voir attribuer des performances allant de 2.0 % à 29 % selon le traceur utilisé.

Or, il est certain qu'un CV de 29 % conduirait inéluctablement à la remise en cause de cet outil alors qu'un CV de 2 % ne conduirait à aucune remarque. Ceci illustre bien que le choix d'un traceur est une étape essentielle dans le contrôle des performances d'un mélangeur.

Avec l'objectif de tester les performances d'un mélangeur, les produits suivants ne peuvent décemment être retenus comme des traceurs, dans le cadre des données actuelles :

- | | |
|-------------------------|----------------|
| • Meticlorpindol | • Sélénium |
| • Monensin | • Salinomycine |
| • Flavophospholi
pol | • Lasalocide |
| • Maduramycine | • |

Le manganèse ne donne pas l'assurance de l'obtention d'une variation significative, puisque cela n'est obtenu que dans un seul cas sur trois. De plus, une fraction significative de ce manganèse provient des matières premières de l'aliment et est donc distribuée « naturellement » de façon homogène. Le cuivre est, en partie, dans un cas similaire, puisqu'une fraction de celui-ci provient également des matières premières. L'obtention d'une variation significative entre échantillons avec ce traceur ne donne pas l'assurance que cela serait le cas pour tous les mélanges. De plus, le $CV_{homogénéité}$ obtenu est l'un des trois plus importants.

L'utilisation de l'Avilamycine ne paraît pas souhaitable en raison des variations analytiques élevées et du fort $CV_{homogénéité}$ obtenu quand les autres traceurs paraissent démontrer que le mélangeur est performant.

Pour l'Oxytétracycline, le $CV_{résiduel}$ assez faible et la variation significative obtenus avec ce produit peuvent permettre d'envisager son utilisation comme traceur. Cependant, la mesure effectuée conduit à penser que le CV_{total} ou le $CV_{homogénéité}$ que l'on aurait pu obtenir avec ce produit seraient obtenus dans des conditions similaires avec le microtraceur, seul autre traceur potentiel restant. Son utilisation reste donc possible dans la mesure où une base de données permettant d'évaluer les résultats serait établie et où la comparaison entre deux mesures serait possible par l'utilisation systématique du même produit (même fournisseur et mêmes caractéristiques physico-techniques) d'un essai à l'autre.

Seul le microtraceur, même s'il agit d'un traceur externe, paraît donner toutes les assurances de l'obtention de mesures valides sur les bases :

- de l'absence initiale dans l'aliment constituant la matrice et donc du suivi de sa seule distribution
- de l'obtention de variations significatives entre les échantillons, même si elles sont faibles et donc d'un véritable contrôle des performances du mélangeur concerné.
- de l'obtention de $CV_{homogénéité}$ faibles.

Des essais précédents conduits en milieu industriel (Tecaliman, 2000a), dans le cadre de l'étude de la répétabilité des mesures avaient montré que ce traceur pouvait amplifier l'hétérogénéité par référence à des traceurs internes. L'ensemble de ces éléments conduit à conclure que l'utilisation de ce traceur permet d'avoir l'assurance de détecter rapidement et efficacement une éventuelle dérive du processus d'homogénéisation des aliments.

6. Références bibliographiques

Tecaliman, 2001. Calcul du $CV_{homogénéité}$ -Application du modèle aléatoire de l'analyse de variance. i'Tec_H3.

Tecaliman, 2000a. Synthèse des travaux en vue de l'élaboration de règles techniques pour la réalisation d'évaluation du niveau d'homogénéisation d'un mélange et du niveau de contaminations croisées entre aliments dans une usine d'alimentation animale. i'Doc_H2.

Tecaliman, 2000b. Règles techniques pour l'évaluation du niveau de contaminations croisées entre aliments. i'Tec_T2.