RÈGLEMENTATION DES PRODUITS DE NETTOYAGE DU MATÉRIEL VINAIRE

P. SUDRAUD.

Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux

L'utilisation des produits de nettoyage du matériel pouvant se trouver au contact des denrées alimentaires en général et du vin en particulier soulève de nombreux problèmes technologiques, hygiéniques et réglementaires. Il faut en effet que ces produits soient efficaces pour le nettoyage et éventuellement la stérilisation, spécifiques, c'est-à-dire qu'ils ne doivent être utilisés que pour nettoyer ou stériliser à l'exclusion de toute possibilité d'emploi pour effectuer des falsifications, et non toxiques à la fois vis-à-vis du manipulateur et du consommateur dans le cas où des traces de ces produits subsisteraient dans les aliments.

Nous allons donc voir successivement les qualités requises par les produits de nettoyage, leur classification et la réglementation française en la matière.

Qualités des produits de nettoyages.

La propreté physique, chimique et biologique du matériel au contact des denrées alimentaires est un problème très important car la présence de souillures ou de microorganismes peut altérer et même rendre inconsommable l'aliment.

Mais s'il est nécessaire de nettoyer il est bien évident que les produits de nettoyage doivent répondre à certains critères, qui sont les suivants :

1° le produit de nettoyage doit être efficace c'est-à-dire apte à débarrasser le matériel de ses souillures et le produit stérilisant doit permettre de ne laisser subsister sur le matériel que le minimum de germes lesquels ne devront en aucun cas être pathogènes. Il faut d'ailleurs remarquer que l'action bactéricide ne se produit efficacement que sur des surfaces bien nettoyées et débarrassées de leurs impuretés;

2° le produit de nettoyage doit être facilement drainable et être totalement éliminé par un rinçage abondant à l'eau potable pour éviter tout risque de contamination chimique;

3° dans la crainte d'un rinçage imparfait, les traces du produit de nettoyage subsistant sur le matériel et pouvant passer dans la denrée alimentaire ne doivent pas être nuisibles à la santé du consommateur. Cela conduit à établir une liste limitative de substances pouvant être utilisées à l'exclusion de toutes autres ;

4° le produit de nettoyage ne doit pas être susceptible de servir à la falsification des denrées alimentaires. Ce critère n'est pas toujours satisfait par de nombreux produits de nettoyage et, dans le cas particulier du vin, il est bien évident que les carbonates de sodium et de potassium, l'eau oxygénée, les polyphosphates et le sel de sodium de l'acide éthylène diamino tétracétique peuvent servir à falsifier le vin alors que leur détention comme produit de nettoyage est licite; cette situation est d'autant plus délicate que dans certains cas (carbonate de potassium ou eau oxygénée) il est très difficile sinon impossible de déceler par analyse l'addition de ces produits;

5° enfin, plus récemment les problèmes posés par la pollution des rivières mettent l'accent sur la biodégradabilité du produit de nettoyage, c'est-à-dire la possibilité pour la molécule de détergent de pouvoir être scindée voire détruite sous l'effet des rayons solaires et des micro-organismes.

Un décret du 15 juillet 1971, vient d'officialiser en France l'accord européen sur la limitation de l'emploi de certains détergents qui précise dans son article 1er que :

« les produits de lavage ou de nettoyage contenant un ou plusieurs détergents synthétiques ne soient mis sur le marché qu'à condition que l'ensemble des détergents du produit considéré soit biodégradable à raison d'au moins 80 p. 100 ».

Classification des produits de nettoyage.

Les produits de nettoyage doivent être assez complexes, car ils doivent pouvoir détacher les souillures de la paroi du matériel grâce à leur pouvoir tensio-actif, maintenir ces impuretés en émulsion et éviter la précipitation; de plus, souvent, ils doivent être doués d'un certain

pouvoir désinfectant. C'est pourquoi on classe généralement ces produits en cinq classes : détergents proprement dits, composés minéraux, séquestrants, désinfectants et divers.

1° les détergents proprement dits sont des substances dont la molécule comprend une partie « lipophile » pour solubiliser les graisses et une partie « hydrophile » pour permettre leur passage dans l'eau. On peut distinguer les détergents anioniques (alkylsufates, alkylsulfonates et alkylarylsulfonates) les détergents cationiques (sels d'ammonium quaternaires) les détergents non ioniques (dérivés polyoxyéthylénés d'alcools ou d'acides gras) et les détergents amphotères (acides alkylaminoacétique) ;

2° les composés minéraux sont utilisés pour leur léger pouvoir détergent, leur action synergique vis-à-vis des détergents proprement dits et leurs propriétés solubilisantes. On peut distinguer les sels minéraux solubles, les bases, les acides et les adjuvants insolubles ;

3° les séquestrants ont pour rôle d'empêcher la précipitation des sels insolubles susceptibles de former des dépôts, principalement les sels de calcium. Les principaux séquestrants utilisés sont les polyphosphates alcalins (pyrophosphate, tripolyphosphate et hexamétaphosphate de sodium), les sels de sodium de l'acide éthylène diamino tétracétique, le gluconate et le glucoheptonate de calcium;

4° les désinfectants sont des antiseptiques utilisés pour une stérilisation plus ou moins complète des matériels; en plus de certains produits déjà cités (sels d'ammonium quaternaires par exemple) doués d'un certain pouvoir désinfectant les principaux représentants de cette catégorie sont l'eau oxygénée, les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux, le formol, les bisulfites alcalins et plus récemment les iodophores. Ces produits sont autorisés en nombre limité pour restreindre les possibilités de falsifications.

5° les produits divers sont surtout constitués par des antimoussants (méthylpolysiloxanes), les antimottants (silicoaluminate de sodium) et les azurants optiques surtout utilisés pour le lavage du linge et de la vaisselle.

Enfin, il faut signaler que pour faciliter l'égouttage lors du rinçage on peut ajouter à l'eau potable des produits résultats de la condensation de l'oxyde d'éthylène sur le propylène glycol, de l'alcool éthylique et isopropylique et les acides acétique, lactique et citrique.

Parmi ces très nombreux produits, l'industrie vinicole utilise presque uniquement les détergents cationiques, les composés minéraux solubles et insolubles, les divers désinfectants cités plus haut et parfois des séquestrants.

Réglementation des produits de nettoyage.

Le nettoyage des appareils ou récipients destinés à être mis au contact des denrées alimentaires ou des boissons est réglementé par l'article 4 du décret du 15 avril 1912, modifié par le décret du 15 août 1937 qui prescrit : « Il est interdit d'employer, pour la conservation des produits destinés à l'alimentation, des récipients qui n'auront pas été lavés et égouttés immédiatement avant leur utilisation ». Pour concrétiser ces prescriptions et principes, une liste de produits de nettoyage a été établie après de nombreuses études en Commission; la circulaire du 22 février 1968 donne ainsi une longue liste de produits qui ont reçu l'avis favorable du Conseil Supérieur de l'Hygiène Publique de France; par la suite les circulaires du 12 septembre 1968, 18 mars 1969 et 5 mars 1970 ont complété la liste précédente et l'ensemble des produits énumérés dans ces quatre textes figurent en annexe du présent article. Ces circulaires contiennent des détergents (10 catégories de substances), des sels minéraux solubles (13), des bases (5), des acides (9), des sucresters (5), des séquestrants (4), des charges (4), des azurants optiques (15), des substances diverses (19).

Parmi ces nombreux produits il est évident que tous ne sont pas utilisés dans l'industrie vinicole; il nous a paru bon de signaler les plus employés :

— à la rubrique des détergents ce sont essentiellement les sels d'ammonium quaternaires qui sont utilisés dans l'industrie vinicole, car ils sont à la fois détergents et désinfectants pour les récipients;

— presque tous les sels minéraux solubles sont utilisés et principalement les carbonates, bicarbonates, silicates, phosphates et bisulfites alcalins (essentiellement les sels de sodium), le perborate de sodium et le permanganate de potassium (avec les restrictions indiquées par les circulaires);

— les bases et les acides sont également utilisés et principalement la soude et la potasse caustique et les acides chlorhydrique, orthophosphorique, citrique et tartrique; il faut signaler que l'acide sulfurique est interdit;

— les charges et adjuvants insolubles sont également utilisés car ils présentent des actions abrasives intéressantes pour détacher des dépôts;

— enfin, parmi les désinfectants utilisés figurent l'eau oxygénée, les hypochlorites alcalins, le formol et plus récemment les iodophores.

A notre avis, il serait souhaitable qu'une liste limitative de produits de nettoyage et de désinfection soit établie uniquement pour l'industrie vinicole car elle permettrait de limiter la possibilité d'effectuer des falsifications du vin et empêcherait un négociant de déclarer qu'il détient un agent chimique apte à opérer des falsifications dans le seul but de procéder au nettoyage des récipients ou du matériel.

C'est ainsi que cette liste pourrait être la suivante :

— **détergents :** les sels d'ammonium quaternaires cités dans la circulaire du 22 février 1968;

— **sels minéraux solubles** : carbonate, bicarbonate, percarbonate, phosphate, silicate, sulfate, bisulfate et perborate de sodium; bisulfite de sodium ou de potassium et anhydride sulfureux; permanganate et bromure de potassium dans les conditions précisées dans les circulaires existantes ;

— **bases et acides :** soude caustique, ammoniaque, acides chlorhydrique, orthophosphorique, citrique et tartrique;

— **charges et adjuvants** : ponce, silice, kieselguhr et autres terres d'infusoires, talc ;

— **désinfectants :** hypochlorite de sodium, chlorure de chaux, formol et iodophores.

De plus, les conditions de rinçage doivent être précisées afin qu'elles soient faciles à contrôler grâce à un papier réactif par exemple afin d'éviter de façon certaine qu'aucun résidu ne subsiste sur le récipient et ne risque de passer dans le vin.

La présence dans cette liste limitative des seuls sels de sodium, dont l'addition au vin est relativement facile à déceler, éviterait certaines fraudes telles que la désacidification par le carbonate de potassium ou de calcium; de même l'interdiction des polyphosphates alcalins, des sels de sodium de l'acide éthylène diaminotétracétique et de l'eau oxygénée éviterait certainement une utilisation frauduleuse de ces produits.

Conclusions.

Après avoir indiqué les qualités requises par les produits de nettoyage ainsi que leur classification selon leurs propriétés, nous avons présenté la réglementation actuellement en vigueur pour le nettoyage des matériels et récipients au contact des denrées alimentaires. Dans le souci d'éviter le plus possible que de tels produits soient utilisés non seulement pour le nettoyage mais aussi pour la falsification, nous avons suggéré l'établissement d'une liste beaucoup plus réduite de produits, fixée par décret ou arrêté (et non par circulaire), comme cela existe d'ailleurs déjà dans le cas du lait (article 5 du décret du 25 mars 1924), des jus de fruits ou de légumes (article 2, paragraphe 11 du décret du 1er octobre 1938) et de glaces et crèmes glacées (arrêté du 13 septembre 1967).

ANNEXE

PRODUITS ADMIS POUR LE NETTOYAGE

Détergents proprement dits.

Savons (sels alcalins (1) des acides gras et résiniques),

Alkysulfates ou sulfonates alcalins (1),

Alkylarylsulfonates alcalins (1),

Acides gras et résiniques polyoxyéthylés,

Alcools gras polyoxyéthylés et les sels alcalins (1) de leurs dérivés sulfatés,

Alkylphénols polyoxyéthylés et les sels alcalins (1) de leurs dérivés sulfatés et leurs éthers benzyliques,

Propylèneglycols polyoxyéthylés,

Alcanolamides d'acides gras,

Lanoline polyoxyéthylée.

Les sels d'ammonium quaternaires cités ci-après :

Chlorure ou bromure de lauryl-diméthyl-benzyl-ammonium,

Mélange de chlorures ou de bromures d'alkyl - diméthyl - benzyl ammonium sous réserve que le radical alkyl soit représenté par une chaîne linéaire saturée comportant de 8 à 16 (inclus) atomes de carbone, et sous réserve que le constituant prédominant du mélange possède un radical alkyl comportant de 10 à 14 (inclus) atomes de carbone;

Chlorures ou bromures d'alkyl-triméthyl ammonium dans lesquels le groupe alkyl comporte au plus 18 atomes de carbone;

Monohydrate de chlorure de di-isobutyl-phénoxy-éthoxyétyl-diméthyl-benzyl ammonium.

L'emploi de ces sels d'ammonium quaternaires est strictement limité aux industries et commerces ci-après :

Abattoirs, boucheries;

Industries de la salaison, charcuteries;

Conserveries;

Industries vinaires;

Brasseries, malteries ;

Cidreries;

Fabriques de jus de fruits et de légumes;

Fabriques de boissons;

Exploitations d'eaux minérales;

Restaurants et bars.

Sels minéraux solubles.

Carbonates alcalins (1),

Bicarbonates alcalins (1),

Percarbonates alcalins (1),

Phosphates alcalins (1),

Phosphate trisodique chloré (2),

Chlorures alcalins (1),

Sulfates alcalins (1),

Bisulfates alcalins (1),

Bisulfites alcalins (anhydride sulfureux) uniquement dans les industries mettant en œuvre des denrées alimentaires où la présence de ces substances est autorisée;

Sulfate de magnésium,

Perborate de sodium,

Silicates alcalins (1),

Silicoaluminate de sodium,

Permanganate de potassium (dans la proportion maximale de 1 p. 100 du produit de nettoyage tel que mis en vente et sous réserve que son emploi soit suivi d'un rinçage à l'eau, puis d'un traitement par une solution aqueuse d'anhydride sulfureux ou de bisulfite alcalin acidifiée à l'acide chlorhydrique et enfin d'un rinçage abondant).

Bromure de potassium (la teneur en bromure de potassium des préparations destinées au nettoyage du matériel utilisé en alimentation ne devra pas dépasser 3 p. 100 en poids, le bromure de potassium peut être associé au permanganate de potassium; dans ce cas, la quantité de permanganate de potassium ne peut dépasser 1 p. 100 de la quantité de bromure de potassium).

Bases.

Soude caustique,

Potasse caustique,

Chaux,

Ammoniaque,

Alcanolamines.

Acides.

Acide chlorhydrique,

Acide nitrique,

Acide orthophosphorique,

Acides chlorocyanuriques,

Acide sulfamique,

Acide acétique,

Acide lactique,

Acide citrique,

Acide tartrique.

Esters d'acides gras de saccharose et sucroglycérides.

Mono et distéarates de saccharose,

Mono et dipalmitates de saccharose,

Mono et dioléates de saccharose,

Sucroglycérides des acides gras et des corps gras alimentaires,

Sucroglycéride de suif oxyéthyléné.

Séquestrants

Polyphosphates alcalins (1),

Gluconates alcalins (1),

Glucoheptonates alcalins (1),

Acide éthylène diaminotétracétique et ses sels alcalins (1).

Charges et adjuvants insolubles.

Carbonate de calcium,

Ponce, silice pulvérulente, kieselguhr et autres substances inertes.

Azurants optiques.

Bis (phénylurée) 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(phénylamino 2) (diéthanolamine 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(diphénylamino 2-6) triaznyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(phénylamino 2) (méthyléthanol amino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(parachlorophényl amino 2) (diméthylamino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(éthylamino 2) (phénylamino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(méthoxy 2) (phénylamino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(parasulfophénylamino 2) dicyanoéthyl amino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(anilino 2) (méthoxyéthylène amino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

Bis [(phénylamino 2) (morpholino 6) triazinyl 1-3-5 amino 4] 4-4' stilbène disulfonate 2-2' de sodium,

(Stilbyl 4'' = 2) (naphto 1' — 2' = 4-5) triazole 1-2-3 sulfonate 2'' de sodium,

(Diméthylamino 3-5) (méthylcarboxylamide 6) [(Sulfamyl-3) phénylcarboxylamide] 2 pyrazine,

(Parasulfamidophényl 1) (parachlorophényl 3) (déhydro 4-5) pyrazole ou (Parasulfamidophényl 1) (parachlorophényl 3) pyrazoline,

Alpha (benzimidazolyl 2) bêta (N-hydroxyéthylbenzimidazolyl 2) éthylène,

Tous les azurants optiques cités ci-dessus doivent présenter une pureté suffisante attestée par leur spectre et répondre aux mêmes critères de pureté que ceux qui sont exigés des pigments et colorants pour matières plastiques destinées à être mises au contact des denrées alimentaires.

Désinfectants et divers.

Eau oxygénée,

Hypoclorites alcalins (1),

Chlorure de chaux,

Méthylpolysiloxanes,

Alcool éthylique,

Alcool isopropylique,

Butylglycol,

Formol,

Dérivés du formol obtenu par catalyse en présence de sels minéraux (notamment le vanadium) ;

Dichloroglycolurile,

Paratoluène chlorosulfamide sodée ou chloramine T,

Urée,

Méthylcellulose, carboxyméthylcellulose, éthylcellulose, hydroxyéthylcellulose,

Alginates, carraghénates, pectines,

Mélange des chlorhydrates des acides monohexadécyl — diéthylène — triamino — acétique et octyldi (aminoéthyl) octylaminoacétique,

Les iodophores définis ci-après (à condition que la quantité d'iode actif de dépasse pas 1 p. 100 dans la préparation mise en vente) :

— Complexe iodé du polyéthoxypolypropoxypolyéthoxyéthanol;

— Complexe iodé du nonylphénoxypolyéthoxyéthanol;

Tribromosalicylanilide.

L'addition d'enzymes dans les produits de nettoyage est une pratique qui tend à se généraliser et qui présente dans certains cas un progrès du point de vue de l'efficacité, notamment sur les souillures protéiques.

Conformément à l'avis favorable du conseil supérieur d'hygiène publique de France, il y a lieu de considérer comme admissible, dans les produits de nettoyage des appareils et récipients au contact des denrées alimentaires, l'emploi des enzymes déjà autorisées par les industries alimentaires, ces enzymes devant satisfaire aux conditions exigées pour les enzymes utilisées dans la fabrication des denrées alimentaires et des boissons.

(1) Sels alcalins : sels de sodium, de potassium, d'amonium et d'alcanolamines;

(2) Le phosphate trisodique chloré est obtenu par cristallisation simultanée de ses constituants : phosphate trisodique et hypochlorite de sodium.