



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

N. Dupuy,

IMBE, UMR Université Aix Marseille / CNRS 7263 / IRD 237 / Avignon Université

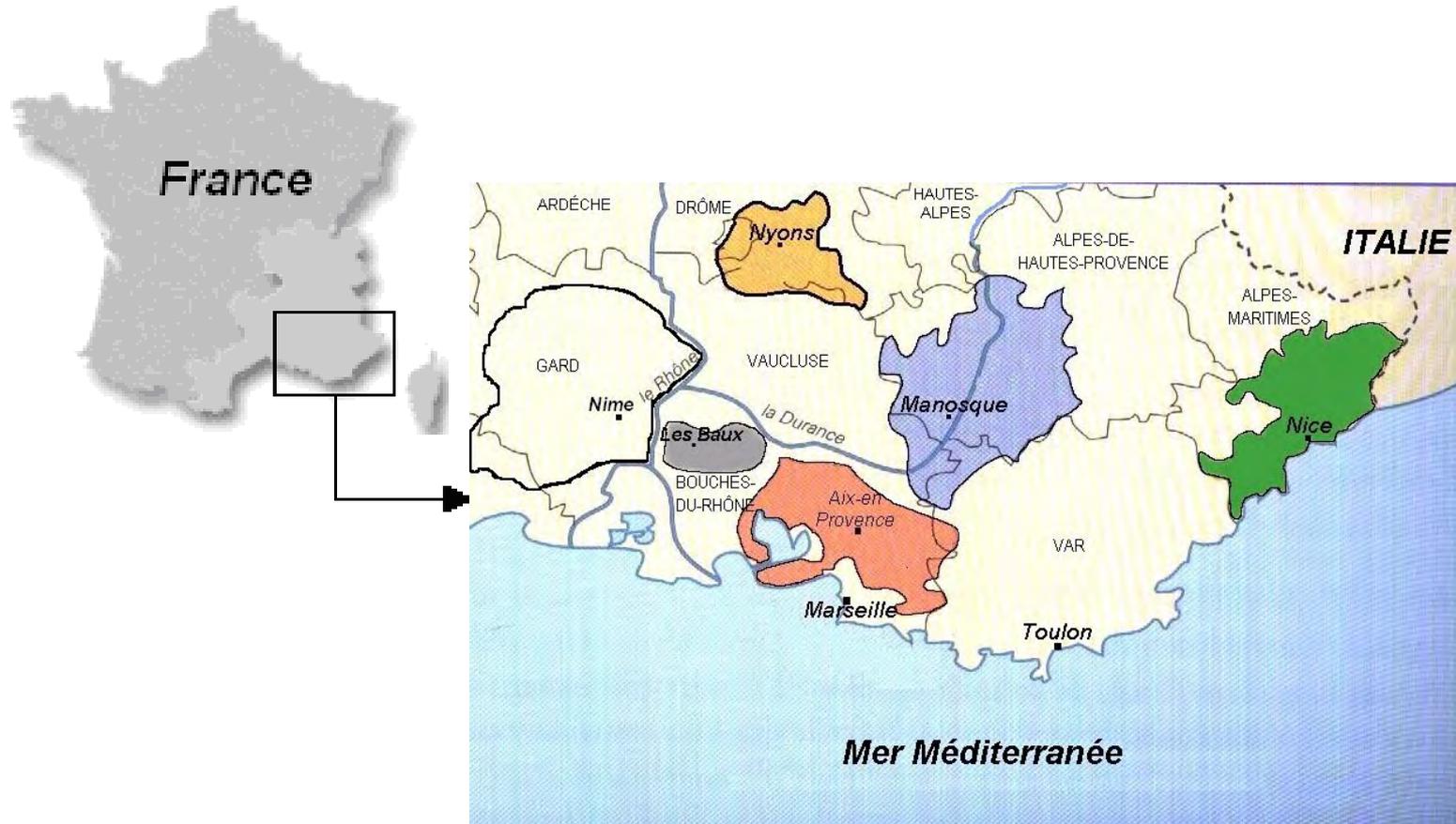
1



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR



Zones géographiques correspondant aux 6 AOP étudiées, (AOP 1: “Nyons”, AOP 2: “Baux”, AOP 3: “Haute-Provence”, AOP 4: “Aix-en-Provence”, AOP 5: “Nice”, AOP 6: “Nîmes”).

AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

RDOs	Aix-en-Provence	Haute Provence	Nice	Nîmes	Nyons	Vallée des Baux de Provence
Primary varieties	<i>Aglandau, Cayanne, Salonenque</i>	<i>Aglandau</i>	<i>Cailletier</i>	<i>Picholine Négrette Noirette</i>	<i>Tanche</i>	<i>Aglandau Grossane, Salonenque, Verdale 13^a</i>
Secondary varieties	<i>Bouteillan Grossane Picholine Verdale 13</i>	<i>Bouteillan Picholine Tanche</i>		<i>Aglandau Amellau Broutignan Cul blanc Groussaldo Olivastre Pigalle Piquette Rougette Sauzen vert Vermillau</i>		<i>Picholine</i>

Variétés acceptées dans les 6 AOP

^aVerdale 13 : Verdale des Bouches du Rhône

AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR



Spectromètre PIR: Thermo Nicolet ANTAIRIS

Source : Tungstène-Halogène
Décteur : Indium, Gallium, Arsenic (In/Ga/As)
Gamme spectrale : 4 000 - 10 000 cm^{-1}
Résolution : 4 cm^{-1}

Cellule quartz (2mm)

Transmission

Tubes en verre (4mm)
Transmission
jetables

AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Méthodes Chimiométriques

- **Méthode Descriptive**

ACP



Cartographier les échantillons
sur l'ensemble du spectre

- **Méthode de Regression**

PLS1
PLS-DA



Détermination Origine
Contrôle Qualité
Authentification Agroalimentaire
Caractérisation de Matières Premières

PLS-DA

souligne les différences
entre chaque classe



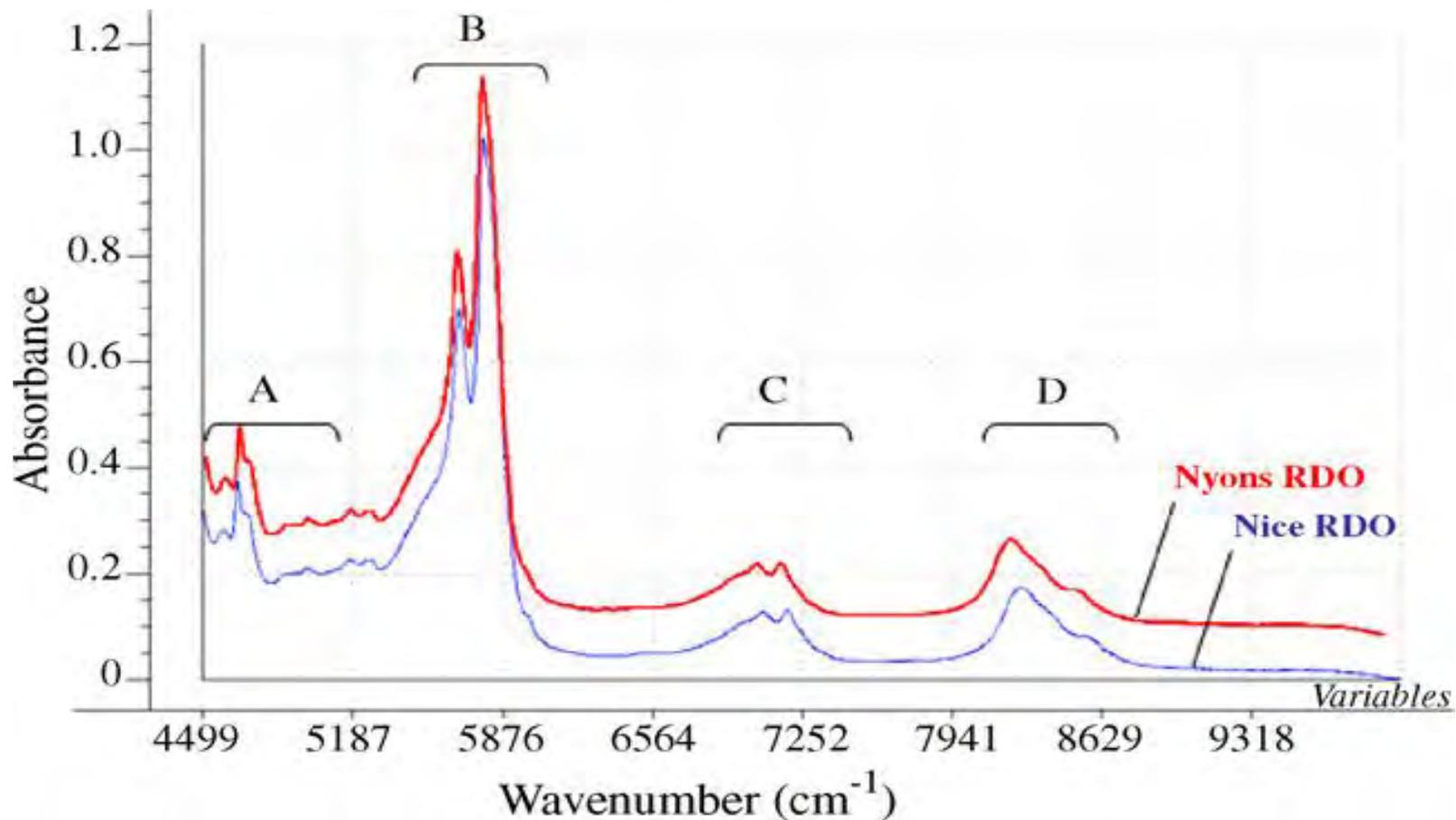
Chaque classe est représentée par une variable 0/1
Création du modèle de régression



Prédiction proche de 1 = membre
proche de 0 = non membre

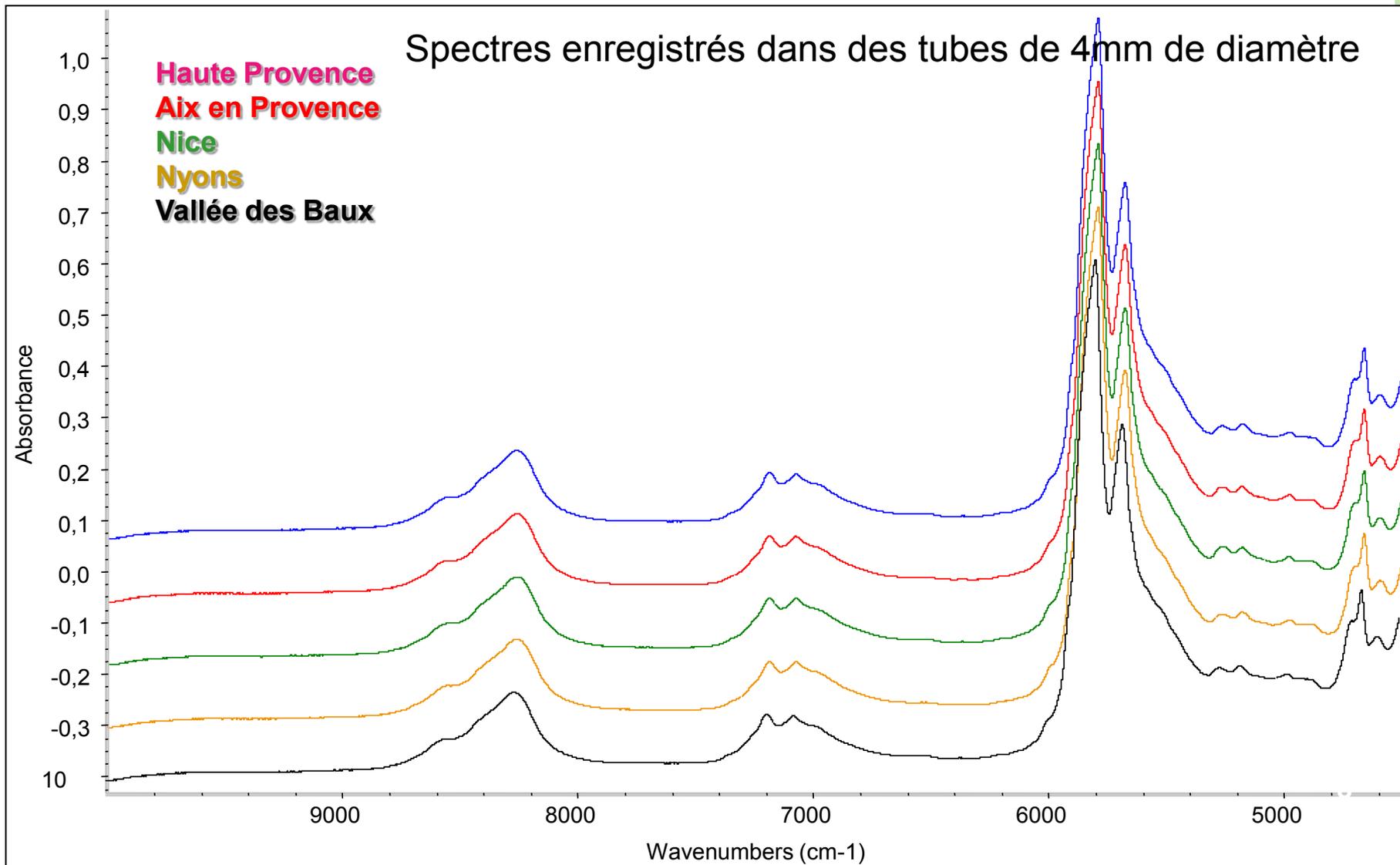
AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Spectres cuves en quartz 2 mm

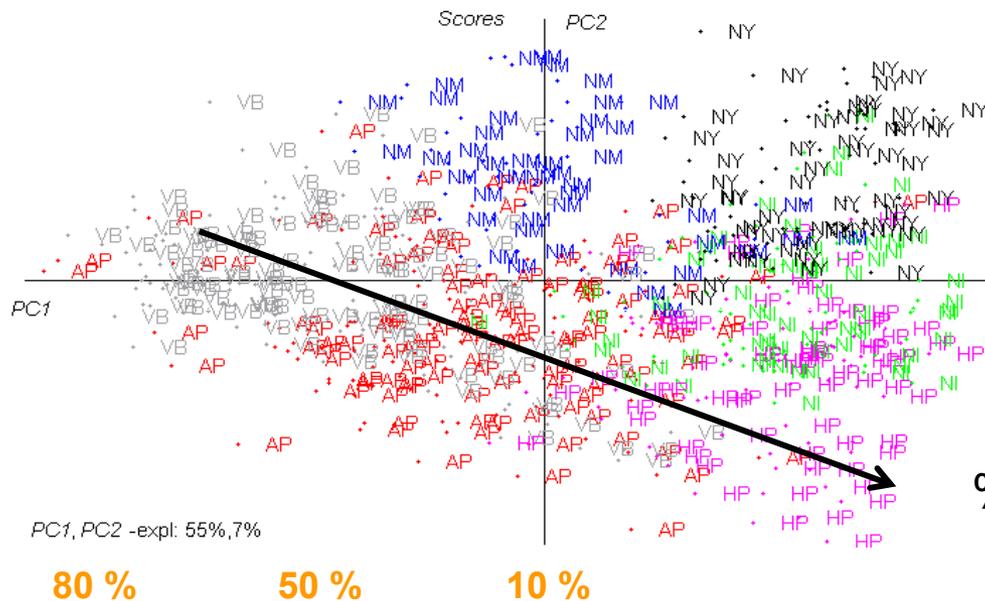


AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Spectres enregistrés dans des tubes de 4mm de diamètre



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR ACP sur les spectres PIR (cuves en quartz)



AOCs	Haute Provence	Aix-en-Provence	Vallée des Baux	Nyons	Nice	Nîmes
 Principales	Aglandau	Aglandau	Aglandau	Tanche	Cailletier	Picholine
	 20 %	Cayanne	Grossane	 80 %		Negrette
	Salonenque	Salonenque	Verdale			Noirette



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Prédiction Acides gras/Triglycérides des Huiles d'Olive PLS 1

Données
244 échantillons



201 Étalonnage (2002 à 2007)
43 Validation (2007/2008)

14 acides gras
squalène

19 triglycérides

> 5%

	proportion		proportion
18:1n-9	63,52-80,76	OOO	20,47-61,78
16:0	7,48-15,46	POO	16,01-23,54
18:2n-6	5,56-13,15	LOO	10,2-18,0
		PLO	3,04-11,20

entre 1% et 5%

18:0	1,64-2,76	SOO	2,09-4,89
18:1n-7	1,32-3,93	POP	1,77-4,24
		LOL	1,02-4,61
		PoOO	0,90-3,31
		OLnO	0,97-2,26

< 1%

16:1n-9	0,08-0,17
16:1n-7	0,32-1,43
17:0	0,03-0,21
17:1n-8	0,05-0,38
18:3n-3	0,46-0,96
20:0	0,31-0,46
20:1n-9	0,19-0,35
22:0	0,09-0,14
24:0	0,02-0,07
squalene	0,31-0,92

LLL	0,03-0,35
OLnL	0,17-0,51
PLnL	0,01-0,14
PLL	0,12-1,89
PLnO	0,26-1,03
PoOP	0,23-1,71
PLP	0,15-1,62
SLO	0,49-1,31
SOP	0,34-1,35
POA	0,29-0,68

Modèles PLS 1

1 pour chaque composé (34)



Prétraitement : • ligne de base

AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Prédiction Acides gras/Triglycérides des Huiles d'Olive PLS 1

14 acides gras squalène

19 triglycérides

validation échantillons 2007/2008

	proportion
18:1n-9	63,52-80,76
16:0	7,48-15,46
18:2n-6	5,56-13,15

	proportion
OOO	26,47-61,70
POO	16,01-23,54
LOO	10,2-18,0
PLO	3,04-11,29

PIR

$R^2 > 0,87$
REP < 5%

Pour les composés
> 5%
et les composés
entre 1% et 5%

18:0	1,64-2,76
18:1n-7	1,32-3,93

SOO	2,09-4,89
POP	1,77-4,24
LOL	1,02-4,61
PoOO	0,90-3,31
OLnO	0,97-2,26

1%-5%

validation

$0,8 < R^2 < 0,9$
 $7\% < \text{REP} < 10\%$

prédiction
satisfaisante
quelle que soit la
technique

16:1n-9	0,08-0,17
16:1n-7	0,32-1,43
17:0	0,03-0,21
17:1n-8	0,05-0,38
18:3n-3	0,46-0,96
20:0	0,31-0,46
20:1n-9	0,19-0,35
22:0	0,09-0,14
24:0	0,02-0,07
squalene	0,31-0,92

LLL	0,03-0,35
OLnL	0,17-0,51
PLnL	0,01-0,14
PLL	0,12-1,89
PLnO	0,26-1,03
PoOP	0,23-1,71
PLP	0,15-1,62
SLO	0,49-1,31
SOP	0,34-1,35
POA	0,29-0,68

< 1%

validation

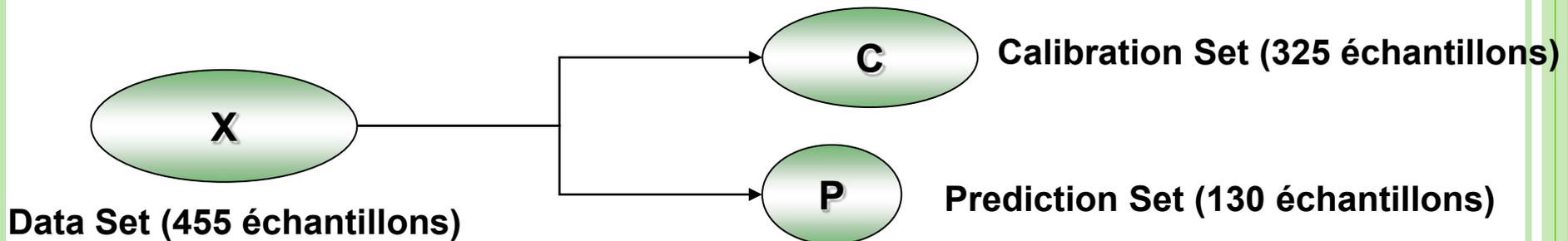
$0,6 < R^2 < 0,9$
 $6\% < \text{REP} < 18\%$

prédiction non
satisfaisante

limitation de l'IR ?

AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Classification: PLS1



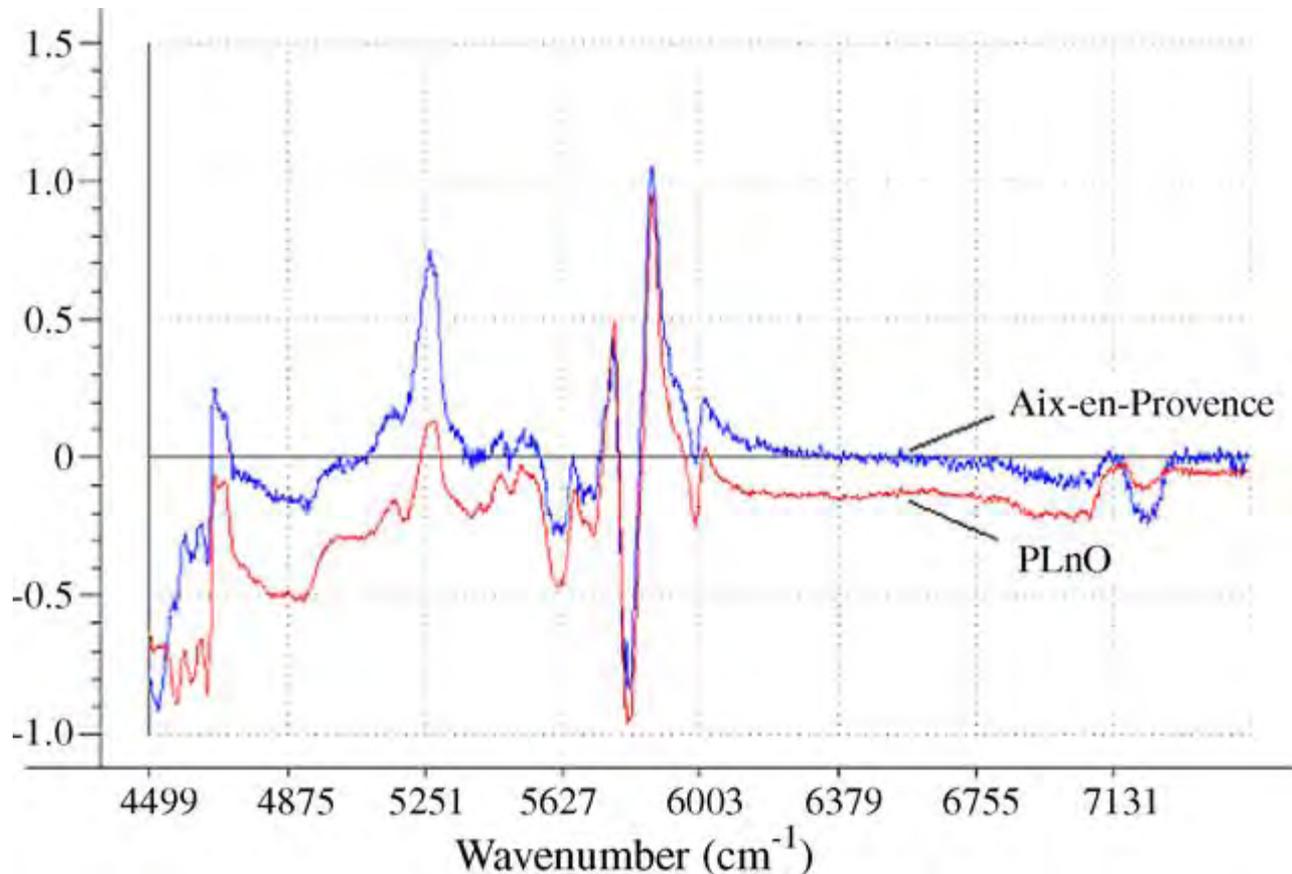
AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

	NIR (4499-9999 cm ⁻¹)					
	AP	HP	NI	NM	NY	VB
Nombre d'échantillons prédits	34	14	18	13	16	35
Number of latent variables	12	8	6	14	7	9
Aix-en-Provence	29/28	0	1	0	0/1	3/4
Haute-Provence	0/3	13/12	0	0	0	0/2
Nice	1	0	18/15	0	0	0
Nîmes	0	0	0	12/11	1	1/1
Nyons	0	0	0	0	15/15	1/1
Baux de Provence	2/4	0/2	0	0	0	32/30
% Echantillons bien classés	94//90	99/97	99/98	99/98	99/98	94/90

95 % d'échantillons bien classés avec les tubes en verre
97 % d'échantillons bien classés avec les cuves en quartz

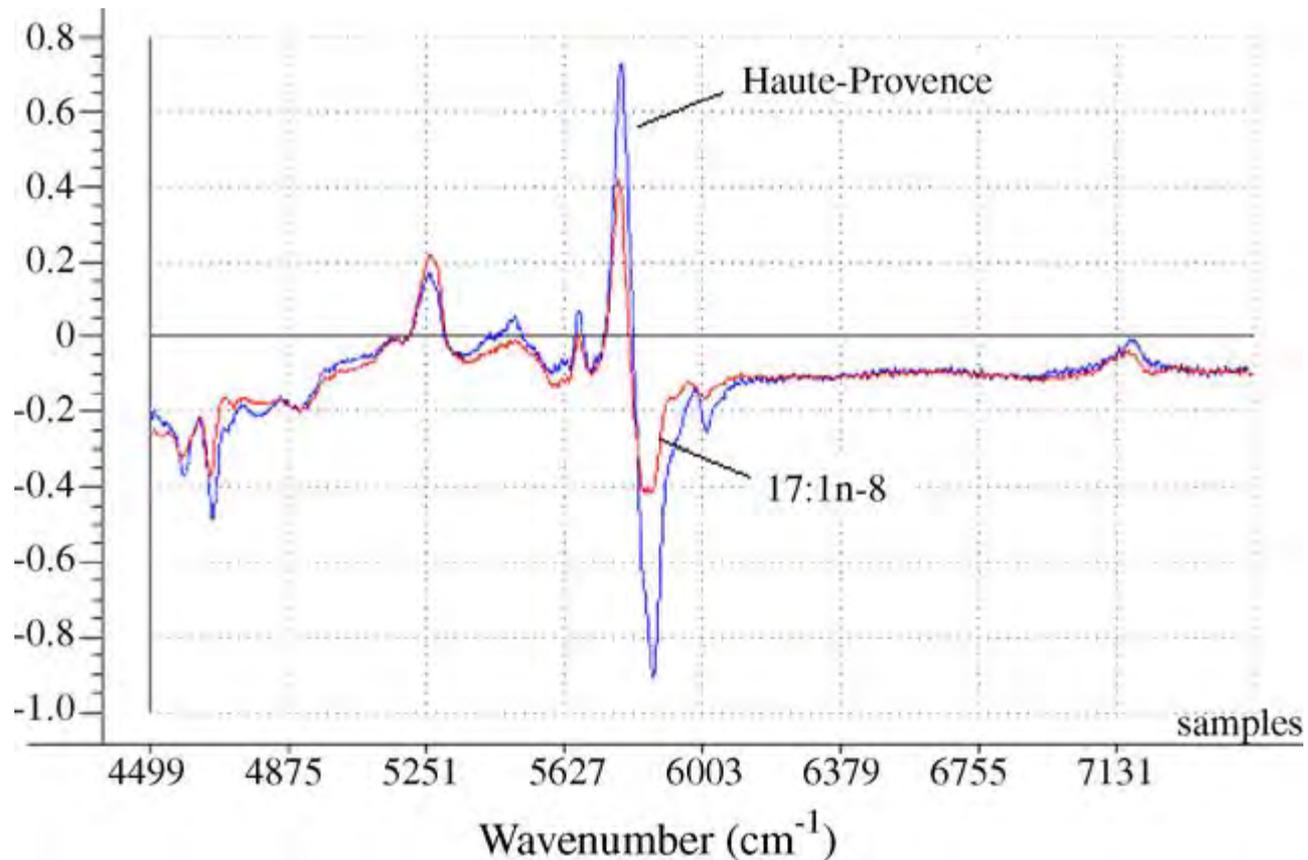
AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Interprétation spectroscopique: Comparaison des premiers coefficients de régression



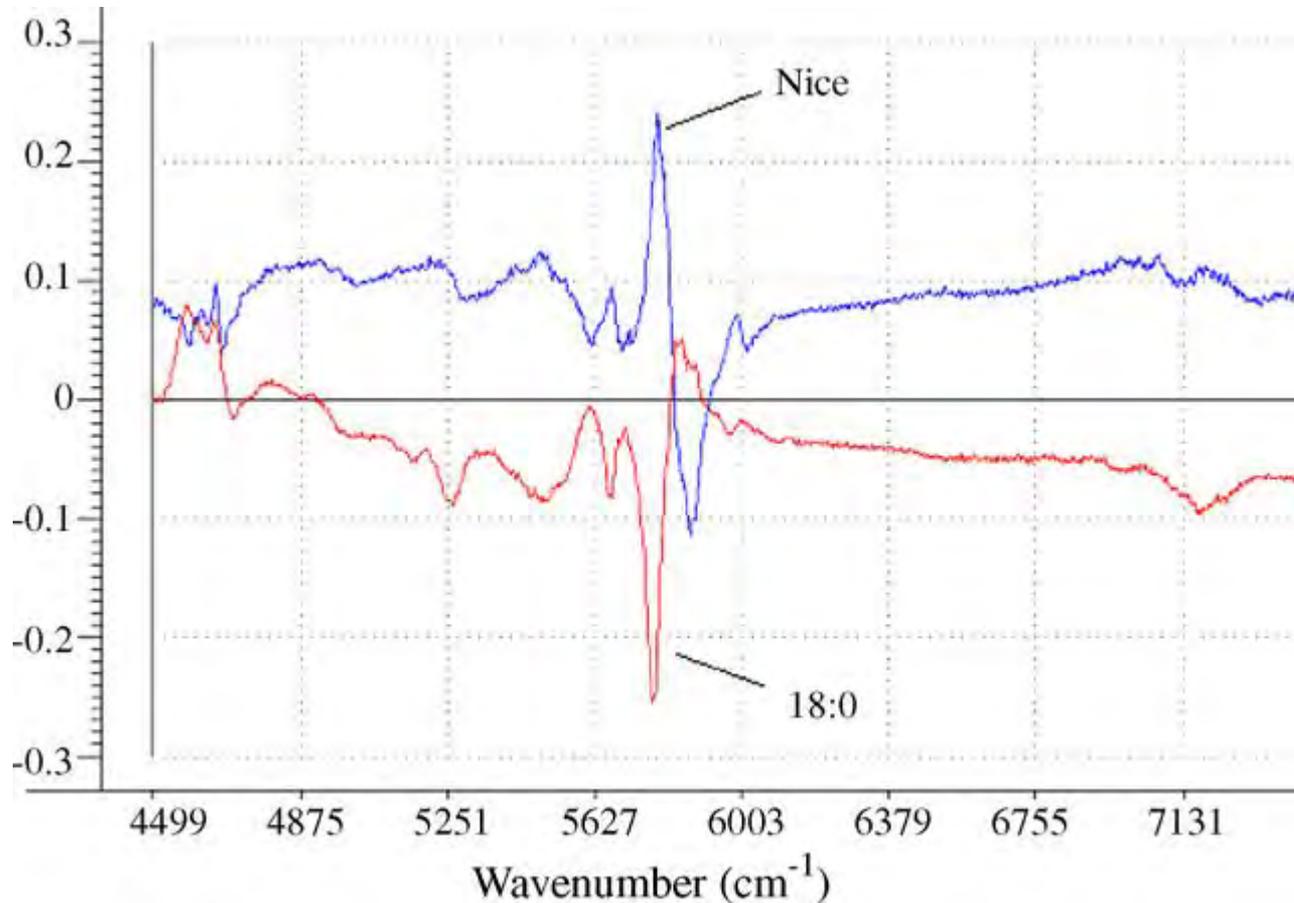
AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Interprétation spectroscopique: Comparaison des premiers coefficients de régression



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Interprétation spectroscopique: Comparaison des premiers coefficients de régression



AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

	AP	HP	NI	NM	NY	VB
NIR	PLnO	C17:1w8	C18:0	C18:3w3	SOO	LOO

AOC	18 :0 (%)	17 :1n8 (%)	18 :3n3 (%)	PLnO (%)	SOO (%)	LOO (%)
Aix-en-Provence	2,45	0,20	0,59	0,84	3,35	14,97
Haute-Provence	2,32	0,31	0,54	0,74	3,66	12,05
Vallée des Baux de Provence	2,36	0,13	0,59	0,46	3,10	16,35
Nice	2,04	0,09	0,57	0,60	3,30	12,82
Nîmes	2,34	0,14	0,85		3,62	
Nyons	2,58	0,08	0,56	0,46	4,47	12,01

AUTHENTIFICATION D'HUILES D'OLIVE FRANÇAISES (AOP) PAR SPIR

Conclusion

La spectroscopie proche infrarouge permet une bonne reconnaissance des AOP françaises.

Le choix des cellules utilisées pour les analyses a un impact non négligeable sur la qualité des résultats.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les analyses chimiques

Remerciements

O. Galtier et J. Artaud