Détermination de l'acidité et de l'indice de peroxyde dans les huiles d'olive vierges et dans les huiles raffinées par spectrométrie proche infrarouge à transformée de Fourier

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 11, Numéro 1, 70-5, JANVIER/FÉVRIER 2004, Fondamental

Auteur(s) : Lionel LAGARDERE, Hervé LECHAT, Florence LACOSTE

Institut des Corps Gras (ITERG), rue Monge, Parc Industriel, 33600 PESSAC – France
Tél. : + 33.(0)5.56.36.00.44
Fax : + 33.(0)5.56.36.57.60
<f.lacoste@iterg.com>

Reçu le 24/11/03 Accepté le 17/02/04

Résumé : La technique spectroscopique proche infrarouge à transformée de Fourier (PIR-TF) a été mise en œuvre pour la détermination de l'indice de peroxyde (IP) et de l'acidité oléique d'huiles d'olive vierges et pour la détermination de l'IP d'huiles de tournesol. Les modèles de calibrage ont été réalisés en utilisant la régression des moindres carrés partiels (Partial Least Squares, PLS) sur différentes régions spectrales. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le domaine 5100-4520 cm $^{-1}$ pour l'évaluation de l'acidité oléique et dans le domaine 7500-6300 cm $^{-1}$ pour la détermination de l'IP. Les calibrages obtenus pour les huiles d'olive vierges ont permis de « prédire » l'IP avec une incertitude de 1,0 meqO_2\kg sur la gamme 3 à 32 meqO_2\kg et l'acidité oléique avec une incertitude de 0,06 % (m\m) sur la gamme 0,15 à 1,3 %. Par ailleurs, l'IP peut être « prédit » avec une incertitude de 1,1 meqO_2\kg dans le domaine 1,5 à 24 meqO_2\kg pour des échantillons d'huiles de tournesol raffinées. En revanche, la mesure indirecte de l'IP sur des huiles raffinées de natures différentes est beaucoup moins performante. Il semble en effet préférable d'effectuer des calibrages par type d'huile. Du fait de sa simplicité et de sa rapidité, la technique PIR-TF est une méthode alternative à la mesure de ces deux indices dans l'industrie des corps gras. Automatisable, elle permet ainsi l'analyse de la qualité des huiles en routine ou en continu.

Summary : A rapid Fourier transform near-infrared (FT-NIR) spectroscopic method was developed for quantitative determination of peroxide value (PV) and acidity, expressed in oleic acid % (w\w), in virgin olive oils and for quantitative determination of PV in sunflower oils. Calibration models were constructed using Partial Least Squares (PLS) regression with different wavenumber ranges. The best results were obtained between 5100 and 4520 cm $^{-1}$ for the evaluation of acidity and between 7500 and 6300 cm $^{-1}$ for the determination of PV. Models obtained allowed the prediction of PV with an uncertainty of 1,0 meqO_2\kg within a 3 to 32 meqO_2\kg analytical range and acidity with an uncertainty of 0,06% (w\w) within a 0,15 to 1,3% analytical range. In the case of refined sunflower oils the indirect measurement of PV is obtained with an uncertainty of 1,1 meqO_2\kg between 1,5 to 24 meqO_2\kg. However, prediction obtained for PV determination of refined oils from different origins was not so efficient. It seems better to carry out a calibration model for each type of oil. Due to its simplicity and rapidity, FT-NIR method provides an alternative means of measuring acidity and PV. Also, FT-NIR methods can be automated to allow routine and on-line quality control analysis in fats and oils industry.

Mots-clés : infrarouge, PIR-TF, indice de peroxyde, acidité, huile d'olive, huile de tournesol, huile raffinée, PLS, contrôle qualité

Keywords : near infrared, FT-NIR, peroxide value, acid value, olive oil, sunflower oil, refined oil, calibration model PLS, quality control

ARTICLE

Introduction

Les méthodes classiques d'analyses des matières grasses sont souvent complexes, longues et grandes consommatrices de produits chimiques. Les industriels ont besoin d'analyses plus rapides, plus simples et automatisables pour accroître le nombre de vérifications de la qualité des produits. En ce sens, la spectrométrie infrarouge (IR) présente un potentiel intéressant pour le secteur des corps gras. De récentes améliorations ont en effet contribué au développement de nouvelles applications dans le domaine de l'analyse alimentaire. Ainsi dans certains secteurs tels que l'alimentation animale cette technique est utilisée pour analyser aisément et rapidement les matières premières et contrôler la qualité des produits finis. Une des améliorations majeures réside dans la possibilité de transférer les paramètres de calibrage entre appareils du même type ce qui permet de dissocier la phase de calibrage nécessitant des compétences spécialisées et la phase d'analyse de routine en usine. En effet, une nouvelle génération de spectromètres proche infrarouge à transformée de Fourier (PIR-TF) proposée par différents constructeurs possède une stabilité et une reproductibilité en longueur d'onde supérieure aux anciens appareils, ce qui rend les calibrages plus robustes dans le temps et autorise l'utilisation des paramètres sur d'autres appareils de la même gamme sans avoir à renouveler l'opération d'étalonnage. L'analyse proche infrarouge (PIR) permet également l'utilisation d'échantillonnage par fibre optique, ce qui autorise l'analyse en continu d'une production. De nombreux travaux scientifiques ont décrit les possibilités d'utilisation de la technique PIR. La plupart des études ont été réalisées pour classifier ou discriminer les différents types d'huiles et détecter les adultérations. Par exemple, une différenciation des huiles de colza, de soja, d'arachide et de coton par spectroscopie de réflexion PIR a ainsi été décrite par Bewig *et al.* [1]. De même, pour classifier 9 variétés d'huiles végétales différentes (soja, maïs, coton, olive, arachide, colza, son de riz, sésame et coprah), Sato [2] a utilisé l'analyse en composantes principales (ACP) appliquée aux données du spectre PIR de chaque échantillon dans la région spectrale 4550-6250 cm^{-1}. Ces classifications sont basées sur la différence de composition en acides gras des huiles. Baeten & Meurens [3] ont pu discriminer, par l'intermédiaire de la spectroscopie PIR et de l'ACP, un lot de 12 huiles d'olive vierges extra suivant leur pays d'origine, leur variété et leur maturité. Plus récemment, Velasco *et al.* [4] ont développé une méthode de discrimination avec les seules informations spectrales PIR pour différencier 5 catégories d'huile de tournesol. En 2000, Li *et al.* [5] et Cox *et al.* [6] ont mis au point et évalué, par l'intermédiaire d'une analyse circulaire internationale, une méthode globale pour la détermination de l'indice d'iode entre 0 et 190 par spectroscopie PIR-TF. Cette méthode a été développée à partir de 1200 échantillons de corps gras animaux, marins et végétaux et a pu être normalisée (méthode AOCS Cd 1e-01 « Determination of iodine value by pre-calibrated FT-NIR with disposable vials »). D'autres travaux ont été aussi réalisés pour déterminer la composition ou la teneur en acides gras de différents corps gras. Par exemple, une étude établie par

Sato *et al.* [7] avait pour but de déterminer la composition en acides gras par spectroscopie PIR (acide oléique, acide linoléique et acide érucique) de 60 échantillons de colza (huile, graines intactes et graines décortiquées) grâce aux informations spectrales (région 5800 à 5900 cm^{-1} pour l'acide linoléique et 5790 cm^{-1} pour l'acide érucique) et sans l'utilisation d'une méthode statistique. Li *et al.* [8] ont développé un calibrage permettant de déterminer dans différentes natures d'huiles la teneur en acide gras *trans* comprise entre 0 et 50 % avec une précision de 1,1 %. En 1999, Li *et al.* [9] ont développé un ensemble analytique PIR-TF précalibré et préprogrammé (« FTIR – based edible oil analysis package ») capable de déterminer simultanément l'indice d'iode, l'indice de saponification et la teneur en acides gras *cis* et *trans* par une simple analyse du corps gras en moins de 2 minutes. D'autres études ont concerné l'altération oxydative des corps gras par la mesure notamment de l'indice de peroxyde (IP). Une méthode a été développée par Moh *et al.* [10] par spectroscopie PIR permettant de mesurer cet indice compris entre 2,2 et 10,3 $meqO_2$/kg dans l'huile de palme non raffinée. Un modèle de calibrage utilisant la régression des moindres carrés partiels (Partial Least Squares, PLS) a été mis au point à partir de 26 échantillons plus ou moins oxydés. Plus récemment, Yildiz *et al.* [11] ont réalisé un modèle de calibrage PIR permettant de déterminer l'IP entre 0 et 20 $meqO_2$/kg avec une erreur de prédiction de 0,72 $meqO_2$/kg pour des huiles de maïs et de soja. En 1997, Dong *et al.* [12] ont développé une méthode PIR-TF mesurant l'indice de peroxyde entre 0 et 100 $meqO_2$/kg dans des huiles de colza érucique. Cette méthode était basée sur la réaction de la triphénylphosphine (TPP) avec les hydroperoxydes qui donne de l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO). Pour cela un calibrage PLS a été effectué en utilisant la gamme spectrale 4710-4540 cm^{-1}. Basé sur la même réaction de transformation de la TPP en TPPO avec les hydroperoxydes, Li *et al.* [13] ont mis au point un calibrage déterminant l'IP entre 0 et 10 $meqO_2$/kg dans des huiles de colza. Un autre paramètre intéressant pour l'industrie des corps gras est la détermination de l'acidité oléique. En 1998, Che Man & Moh [14] ont développé un calibrage spectroscopique PIR pour la détermination de l'acidité palmitique d'huiles de palme à l'aide d'une régression linéaire multiple sur la gamme spectrale 4900-5400 cm^{-1}. La réglementation européenne impose un indice de peroxyde inférieur à 20 $meqO_2$/kg et une acidité oléique inférieure à 0,8 % pour classer une huile d'olive dans la catégorie « vierge extra » (règlements CE n°2568/91 et n° 1513/2001). De même, le *CODEX alimentarius* stipule qu'une huile végétale raffinée doit avoir un IP inférieur à 10 $meqO_2$/kg. La spectroscopie PIR-TF, permettant d'accéder à la mesure de ces deux indices de qualité, est intéressante pour l'analyse de routine dans l'industrie des corps gras si elle est couplée à une technique simple d'échantillonnage. Cette étude a pour objectif de développer 4 modèles de calibrage PIR-TF pour ce type d'application : les 2 premiers permettent la détermination de l'indice de peroxyde (gamme 3-32 $meqO_2$/kg) et de l'acidité oléique (gamme 0,15-1,3 %) dans des huiles d'olive vierges de différentes origines. Un troisième modèle de calibrage permet de mesurer l'IP (gamme 1-40 $meqO_2$/kg) dans des huiles raffinées. Le dernier est applicable à la détermination de ce même indice dans des huiles de tournesol raffinées (gamme 1,5-24 $meqO_2$/kg).

Matériel et méthodes

Échantillons d'huiles utilisés pour le calibrage et la validation

Pour cette étude, deux groupes d'échantillons ont été utilisés.

Huiles d'olive vierges

79 échantillons d'huiles d'olive vierges d'origines et d'âges différents ont été analysés afin de constituer deux modèles de calibrage. Un premier modèle a été élaboré avec 62 échantillons pour la détermination de l'acidité oléique sur la gamme 0,15 % à 1,30 %. La validation de ce modèle a été effectuée avec 17 échantillons différents des échantillons de calibrage, de gamme d'acidité oléique allant de 0,25 % à 1,22 %. Un deuxième modèle à été développé à partir de 65 échantillons d'huile pour la détermination de l'indice de peroxyde, dans une gamme d'indice variant de 3,1 à 32,3 meqO_2/kg. Celui-ci a été validé par 14 échantillons analysés en parallèle (gamme 3,4 à 16,1 meqO_2/kg).

Huiles raffinées

Environ 100 échantillons d'huiles végétales raffinées ont été achetés dans le commerce. Parmi ceux-ci, 57 échantillons d'huiles raffinées de différentes natures avec un indice de peroxyde couvrant la gamme 0,7 à 39,7 meqO_2/kg ont été analysés pour constituer le premier modèle de calibrage : 10 échantillons d'huile de mélange de graines, 12 échantillons d'arachide, 6 échantillons de colza, 5 échantillons de maïs, 2 échantillons d'olive, 8 échantillons de pépins de raisin, 1 échantillon de soja et 13 échantillons de tournesol. Pour la validation, 12 autres échantillons de natures diverses avec des indices de peroxyde variant de 1,7 à 5 meqO2/kg ont été utilisés. Un second modèle de détermination de l'indice de peroxyde, composé exclusivement d'huiles de tournesol raffinées, a été réalisé à partir de 32 échantillons sur une gamme variant de 1,5 à 23,8 meqO_2/kg. La validation a été opérée avec 14 autres échantillons d'IP compris entre 1,9 et 18,5 meqO_2/kg.

Méthodes chimiques de référence

La mesure de référence de l'acidité a été réalisée par la méthode normalisée NF EN ISO 660 [15], en simple (répétabilité vérifiée sur plusieurs échantillons). Celle-ci est réalisée par titrage de l'échantillon solubilisé dans un mélange éther éthylique / éthanol par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium. Les résultats sont exprimés en % (m/m) d'équivalent acide oléique. L'indice de peroxyde de référence a été déterminé par la méthode normalisée NF T 60-220 [16], en simple (répétabilité vérifiée sur plusieurs échantillons). Le principe de cette méthode repose sur le titrage par une solution de thiosulfate de sodium des molécules d'iode libérées par oxydation des iodures par les hydroperoxydes de l'échantillon solubilisé dans un mélange acide acétique/chloroforme. Les résultats sont exprimés en meqO_2/kg.

Appareillage et échantillonnage PIR-TF

L'analyse proche infrarouge a été réalisée avec un spectromètre ABB BOMEM PIR-TF MB 160 (Bomen Inc, Québec, Canada) équipé d'une source quartz/halogène et d'un détecteur d'arséniure d'indium (InAs) capable d'analyser la plage de spectre 12 000-4 000 cm^{-1}. Il est muni d'un interféromètre à alignement permanent (répétabilité en longueur d'onde de ± 0,002 cm^{-1} à 7 300 cm^{-1}). L'analyseur

est contrôlé par un ordinateur avec le logiciel d'exploitation Bomen Grams (Galatic Industries Co., Salem, NH) et le logiciel AIRS, un programme spécifique d'assurance qualité produit par DHC Analysis (Cleveland, OH). Le spectromètre est équipé d'un portoir à tubes, relié à un régulateur de température, capable d'accepter des tubes jetables en verre de 8 mm de diamètre d'un volume de 1 ml environ. La température de ce portoir a été maintenue à 30 °C ± 0,2 °C au cours de cette étude, ce qui permet de limiter l'effet de la température sur le spectre mesuré. Les tubes, remplis avec environ 0,7 ml d'échantillon, ont été préchauffés à 30 °C à l'aide d'une plaque chauffante adaptée au diamètre des tubes, puis les échantillons ont été placés sur le portoir à température régulée pendant 2 minutes avant d'être analysés. Les spectres ont été enregistrés en double en additionnant 128 balayages à une résolution de 16 cm^{-1} sur la gamme de longueurs d'ondes 12 000-4 000 cm^{-1}. Le même protocole a été suivi pour le spectre de référence collecté, toutes les heures, sans tube en position sur le trajet optique et les spectres des échantillons ont été soustraits au plus récent spectre de référence. Par ailleurs, les données de chaque spectre ont été normalisées en utilisant la fonction normalisation du logiciel dans la région 9 100-7 550 cm^{-1}. Le but de cette procédure est de minimiser l'impact de la variabilité des diamètres de tube sur les spectres.

Principe d'une régression PLS et développement de modèles de calibrage

La régression des moindres carrés partiels (Partial Least Squares, PLS) est une technique d'analyse multivariée utilisable en spectroscopie IR. La PLS développe un modèle de calibrage en compressant les données des spectres de calibrage en une série de vecteurs de bases orthonormaux et permettant l'élimination des données redondantes. Ces vecteurs de bases modélisent les variations spectrales dues à la différence de concentration et ne modélisent pas les variations dues au bruit. Cette méthode cherche à marginaliser, parmi la masse des résultats, l'effet des valeurs anormales et ainsi à améliorer la robustesse du système. Un calibrage PLS peut, en principe, être basé sur tout le spectre bien qu'en pratique l'analyse tend à être réduite aux régions les plus corrélées à la valeur de référence recherchée. La régression PLS décompose le spectre de chaque échantillon de calibrage en poids, connus sous le nom de score. Ils sont ensuite soumis à une régression par rapport aux données de référence des échantillons de calibrage. Quand le spectre d'un échantillon inconnu est analysé, les scores sont utilisés pour « prédire » la valeur de la concentration. La PLS génère un spectre résiduel correspondant à la différence entre le spectre normal et le spectre reconstruit. Les scores et les valeurs du spectre résiduel fournissent des informations utiles pour la détection d'échantillons aberrants, c'est-à-dire des échantillons dont le spectre diffère significativement des autres spectres de calibrage. Ainsi lors de l'analyse d'un spectre inconnu, l'échantillon peut être aberrant par rapport à l'un de ces trois critères :

– La valeur « prédite » est en dehors de la gamme de calibrage ;

– La valeur du spectre résiduel est plus élevée que la valeur moyenne des spectres résiduels des échantillons de calibrage ;

– Le score est en dehors de la gamme des scores des échantillons de calibrage (critère le plus important).

L'ensemble de ces opérations est obtenu par l'intermédiaire du logiciel AIRS.
Le développement des modèles de calibrage PLS a été réalisé grâce au logiciel BOMEM Grams. La corrélation et la variance des spectres ont servi à déterminer dans quelle région les changements les plus importants étaient visibles. Ainsi, ces régions étaient explorées et affinées pour le calibrage.

Chaque calibrage a été estimé à l'aide d'une procédure de validation croisée et optimisée en terme de nombre de facteurs de calibrage (PRESS test, Predicted Residual Error Sum of Squares, où le nombre minimal de facteurs est déterminé). Le calibrage a été aussi affiné en utilisant la moyenne des différences et l'écart type des différences entre les valeurs « prédites » par le modèle et les valeurs déterminées par la méthode de référence. Le coefficient de corrélation r^2 a permis de mesurer la robustesse de la relation linéaire entre les valeurs « prédites » et les valeurs de références.
Sur ce principe, de nombreux essais de calibrages ont été menés dans chaque région spectrale d'intérêt en réalisant également des combinaisons de plusieurs bandes. Le calibrage donnant le meilleur résultat pour chaque modèle développé à été sélectionné.

Résultats et discussion

Spectre PIR d'échantillons d'huiles végétales

Généralement, le spectre PIR d'échantillons d'huiles végétales enregistré entre 10 000 et 4 500 cm^{-1} présente quatre bandes principales d'absorption. La région entre 9 000 et 8 000 cm^{-1} correspond à la région de la seconde harmonique d'élongation des liaisons C-H. La première harmonique de cette même vibration se retrouve dans la gamme spectrale 6 000-5 500 cm^{-1}. Dans la région 7 400-6 800 cm^{-1}, l'absorption correspond à la combinaison de vibrations fondamentales. Enfin l'absorption entre 4 300 et 4 000 cm^{-1} représente la seconde harmonique de déformation des liaisons C-H. Des différences d'intensité d'absorption sont observées dans la région 5 000-4 500 cm^{-1} entre le spectre d'une huile très peu oxydée et celui d'une huile oxydée, traduisant la présence de constituants dans l'huile oxydée (absents dans l'huile d'IP faible) résultant des changements chimiques qui se déroulent pendant l'oxydation *(figure 1)*.

Développement de modèles pour les huiles d'olive vierges

Calibrage et validation pour la détermination de l'acidité oléique

Le modèle de calibrage PLS pour la détermination de l'acidité dans les huiles d'olive a été développé et optimisé en utilisant la région spectrale 5 100-4 520 cm^{-1}. La sélection de cette bande peut être expliquée par la présence des bandes d'élongation C = O situées dans la région 5 400-4 850 cm^{-1}. Une bonne corrélation (r^2 = 0,99) et une bonne linéarité ont été obtenues entre les valeurs prédites par PIR-TF (10 facteurs de calibrage) et celles déterminées avec la méthode de référence *(figure 2)*. L'essai de validation a montré un coefficient de corrélation de 0,99 et une pente de droite proche de 1 *(figure 3)*. La moyenne des écarts entre la valeur prédite par PIR-TF et la valeur titrimétrique est de -0,0012 % m/m avec un écart type de 0,03 % m/m. Un test de comparaison apparié a montré que la méthode PIR et la méthode de référence conduisent à des résultats non significativement différents pour un risque de 5 %. Ceci indique que la méthode est juste et relativement précise. L'incertitude de mesure (avec un facteur d'élargissement de 2) peut ainsi être estimée à 0,06 % m/m pour la gamme d'acidité 0,15 % à 1,3 %. Cette incertitude est légèrement inférieure à celles obtenues par Bertran *et al.* [17] pour la mesure de l'acidité dans les huiles d'olive qui vont de 0,1 à 0,2 % m/m pour une gamme comparable. Elle est aussi proche de l'incertitude de la méthode d'analyse de référence de l'acidité oléique NF EN ISO 660.

Calibrage et validation pour la détermination de l'indice de peroxyde

Le meilleur modèle de calibrage PLS pour la détermination de l'indice de peroxyde dans les huiles d'olive vierges a été développé et optimisé en utilisant la région spectrale 7 500-6 350 cm^{-1} avec 12 facteurs. La sélection de cette bande peut être expliquée par la présence des bandes d'élongation – OO-H dans la région 7 100-6 650 cm^{-1} caractéristiques des hydroperoxydes. Comme dans le cas de l'acidité une très bonne linéarité a été obtenue assortie d'un coefficient de corrélation de 0,98 *(figure 4)*. La corrélation pour les échantillons de validation donne un coefficient de corrélation de 0,98 et une pente de droite proche de 1 *(figure 5)*. La moyenne des écarts entre la valeur prédite et la valeur titrimétrique est de 0,1 $meqO_2$/kg avec un écart type de 0,52 $meqO_2$/kg. L'incertitude de mesure (avec un facteur d'élargissement de 2) peut ainsi être estimée à 1,0 $meqO_2$/kg pour la gamme d'IP comprise entre 3 et 32 $meqO_2$/kg. Comme pour la détermination de l'acidité, un test de comparaison apparié a montré que les deux méthodes de détermination de l'IP n'étaient pas significativement différentes pour un risque de 5 %. Ces performances sont comparables à celles obtenues par Moh *et al.* [10] sur les huiles de palme. L'hétérogénéité des tubes utilisés est aussi responsable de l'incertitude observée. En effet, l'écart type pour 10 mesures PIR-TF d'un même échantillon d'IP de 7,1 $meqO_2$/kg représente à lui seul 0,3 $meqO_2$/kg. La même étude réalisée en diminuant la résolution à 4 cm^{-1} n'a pas permis d'améliorer les performances du modèle pour la détermination de l'indice de peroxyde des huiles d'olive vierges. Ceci peut être expliqué par le fait que les bandes d'absorption PIR (harmoniques et de combinaisons) sont plus larges que dans le domaine moyen infrarouge et par conséquent ne sont pas mieux définies avec une résolution de 4 cm^{-1} qu'avec une résolution de 16 cm^{-1}.

Développement de modèles pour la détermination de l'indice de peroxyde d'huiles raffinées

Modèle appliqué aux huiles raffinées de natures différentes

Comme pour les huiles d'olive, le meilleur modèle de calibrage PLS pour la détermination de l'IP a été développé et optimisé pour des huiles raffinées de diverses natures en utilisant la région spectrale 7 500-6 320 cm^{-1}. Une très bonne linéarité a été obtenue avec un coefficient de corrélation de 0,99 avec 10 facteurs de calibrage *(figure 6)* pour le modèle PIR-TF, très certainement en raison des quelques points situés dans la zone 20-40 meq O_2/kg qui tirent la corrélation à eux seuls. Malgré un calibrage avec un coefficient de corrélation proche de 1, ce modèle n'est pas assez robuste d'après le coefficient de corrélation obtenu pour les échantillons de validation qui est faible (0,66). L'incertitude de mesure a ainsi été estimée à 1,6 $meqO_2$/kg pour la gamme d'IP comprise entre 0 et 40 $meqO_2$/kg.

Modèle appliqué aux huiles de tournesol raffinées

Les résultats précédents ont montré qu'il était difficile d'obtenir un modèle de calibrage robuste intégrant différentes natures d'huiles. Par conséquent, une étude a été réalisée pour la détermination de ce même indice exclusivement avec des échantillons d'huiles de tournesol. Le modèle de calibrage correspondant présente un coefficient de corrélation de 0,99 avec 10 facteurs pour le modèle PIR-TF sur la région spectrale 7 500-6 300 cm^{-1} *(figure 7)*. Les essais de validation ont aussi montré un coefficient de corrélation de 0,99 avec une pente de droite proche de 1 *(figure 8)*. La moyenne des écarts entre la valeur prédite et la valeur titrimétrique est ainsi de -0,3 $meqO_2$/kg avec un écart type de 0,56 $meqO_2$/kg. L'incertitude de mesure (avec un facteur

d'élargissement de 2) peut ainsi être estimée à 1,1 meqO_2/kg pour la gamme d'IP comprise entre 1,5 et 24 meqO_2/kg. Un test de comparaison apparié a montré que les deux méthodes n'étaient pas significativement différentes pour un risque de 1 %.

Conclusion

Sur la base des résultats obtenus dans cette étude, il est évident que l'analyse spectroscopique PIR-TF est une technique applicable à la détermination de paramètres de qualité des matières grasses tels que l'indice de peroxyde ou l'acidité oléique. En utilisant des petits tubes en verre et une régulation de température, une analyse prend environ 2 minutes par échantillon une fois le spectromètre précalibré. La spectroscopie PIR-TF est capable de mesurer une centaine d'échantillons par jour sans aucun solvant et permet aussi d'effectuer des analyses en ligne. Néanmoins, l'étape de calibrage reste assez fastidieuse et il est important de s'assurer que les échantillons utilisés soient représentatifs des échantillons à analyser et de connaître les limites du champ d'application du calibrage.
Les calibrages obtenus pour les huiles d'olive vierges sur les deux mesures sont très satisfaisants : l'indice de peroxyde peut être « prédit » avec une incertitude de 1,0 meqO_2/kg sur la gamme 3 à 32 meqO_2/kg et l'acidité avec une incertitude de 0,06 % sur la gamme 0,15 à 1,3 %. Le résultat obtenu pour la détermination de l'indice de peroxyde sur des huiles raffinées de différentes natures est incontestablement de moins bonne qualité que ceux cités précédemment. Il est préférable de réaliser des calibrages par type d'huile. Ainsi, l'indice de peroxyde peut être « prédit » avec une incertitude de 1,1 meqO_2/kg sur la gamme 1,5 à 24 meqO_2/kg exclusivement pour des échantillons d'huiles de tournesol raffinées.

L'indice de peroxyde et l'acidité sont ainsi deux paramètres facilement analysables par spectroscopie PIR-TF, réelles alternatives aux méthodes d'analyses chimiques, facilitant le contrôle qualité en analyse de routine dans l'industrie des corps gras.

RÉFÉRENCES

1. BEWIG KM, CLARKE AD, ROBERTS R, UNKLESBAY N. Discriminant analysis of vegetable oils by near-infrared reflectance spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1994 ; 71 : 195-200.

2. SATO T. Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable oils for their classification. *J Am Oil Chem Soc* 1994 ; 71 : 293-8.

3. BAETEN V, MEURENS M. Analyse des matières grasses par spectrométrie infrarouge. *Congrès IUPAC « Matières Grasses »* Bruges 1994.

4. VELASCO L, PEREZ-VICH B, FERNANDEZ -MARTINEZ JM. A rapid and simple approach to identify different sunflower oil types by means of near-infrared reflectance spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1998 ; 75 : 1883-8.

5. LI H, VAN DE VOORT FR, ISMAIL AA, SEDMAN J, COX R, SIMARD C, BUIJS H. Discrimination of edible oil products and quantitative determination of their iodine value by fourier transform near-infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 2000 ; 77 : 29-36.

6. COX R, LEBRASSEUR J, MICHIELS E, BUIJS H, LI H, VAN DE VOORT FR, ISMAIL AA, SEDMAN J. Determination of iodine value with a fourier transform-near infrared based global calibrage using disposable vials : an international collaborative study. *J Am Oil Chem Soc* 2000 ; 77 : 1229-34.

7. SATO T, UEZONO I, MORISHITA T, TETSUKA T. Nondestructive estimation of fatty acid composition in seeds of *brassica napus* L. by near-infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1998 ; 75 : 1877-81.

8. LI H, VAN DE VOORT FR, ISMAIL AA, SEDMAN J, COX R. Trans determination of edible oils by fourier transform near-infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 2000 ; 77 : 1061-67.

9. LI H, VAN DE VOORT FR, SEDMAN J, ISMAIL AA. Rapid determination of *cis* and *trans* content, iodine value, and saponification number of edible oils by fourier transform near-infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1999 ; 76 : 491-7.

10. MOH MH, CHE MAN YB, VAN DE VOORT FR, ABDULLAH WJW. Determination of peroxide value in thermally oxidized crude palm oil by near-infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1999 ; 76 : 19-23.

11. YILDIZ G, WEHLING RL, CUPPETT SL. Monitoring PV in corn and soybean oils by NIR spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 2002 ; 79 : 1085-9.

12. DONG J, KANGMING M, VAN DE VOORT FR, ISMAIL A. Stoechiometric determination of hydroperoxydes in oils by fourier transform near-infrared spectroscopy. *Journal of AOAC International* 1997 ; 80 : 345-52.

13. LI H, VAN DE VOORT FR, ISMAIL AA, COX R. Determination of peroxide value by fourier transform near-infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 2000 ; 77 :137-42.

14. CHE MAN YB, MOH MH. Determination of free fatty acids in palm oil by near-infrared reflectance spectrocopy. *J Am Oil Chem Soc* 1998 ; 75 : 557-62.

15. NF EN ISO 660 : 1999. Corps gras d'origines animale et végétale. Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.

16. NF T 60-220 : 1995. Corps gras d'origines animale et végétale. Détermination de l'indice de peroxyde.

17. BERTRAN E, BLANCO M, COELLO J, ITURRIAGA H, MASPOCH S, MONTOLIU I. Determination of olive oil free fatty acid by Fourier transform infrared spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 1999 ; 76 (5) : 611-16.n

Illustrations

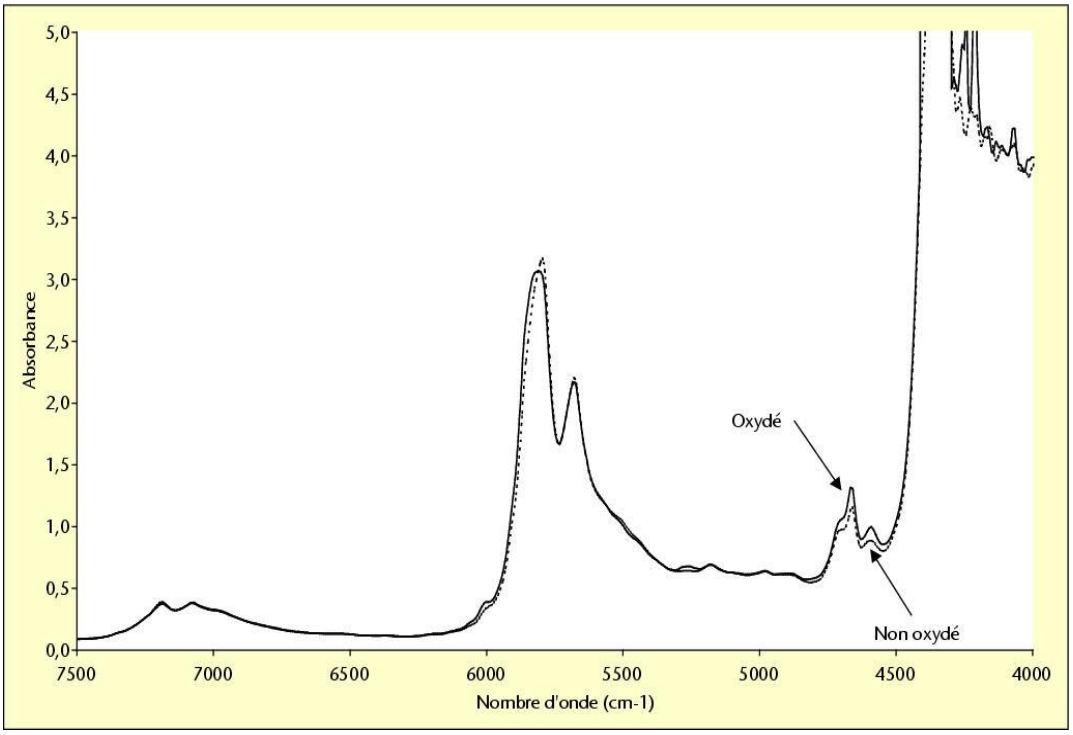

Figure 1. *Différences spectrales proche infrarouge entre un échantillon d'huile de tournesol raffinée frais (IP d'environ 1,5 meqO_2/kg) et un échantillon oxydé naturellement (IP d'environ 94 meqO_2/kg).*

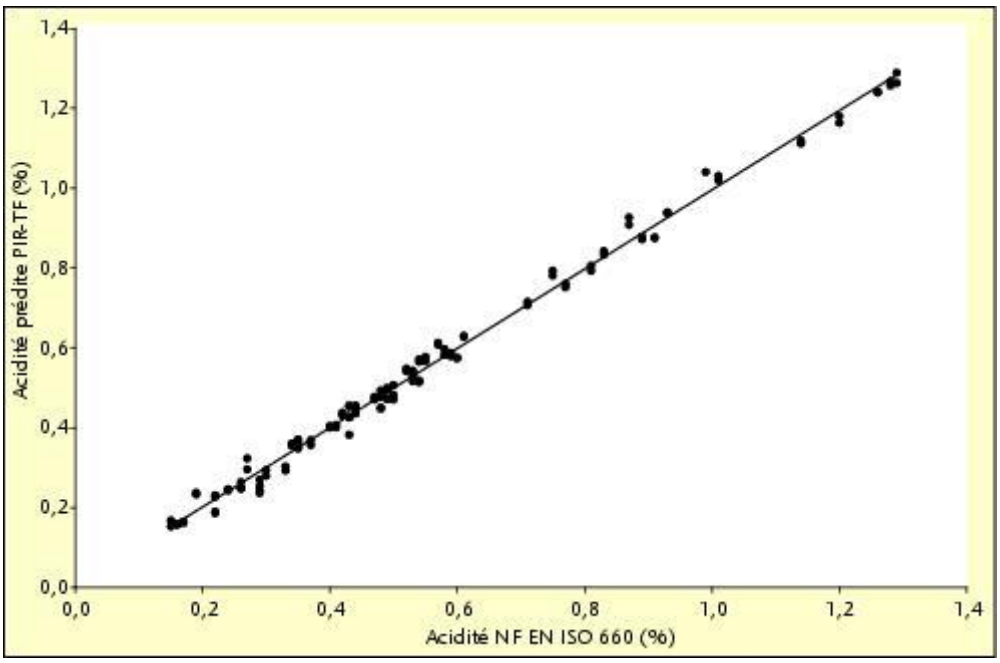

Figure 2. *Détermination de l'acidité oléique d'huiles d'olive vierges. Corrélation entre les valeurs prédites par PIR-TF (10 facteurs de calibrage) et celles déterminées avec la méthode de référence (NF EN ISO 660).*

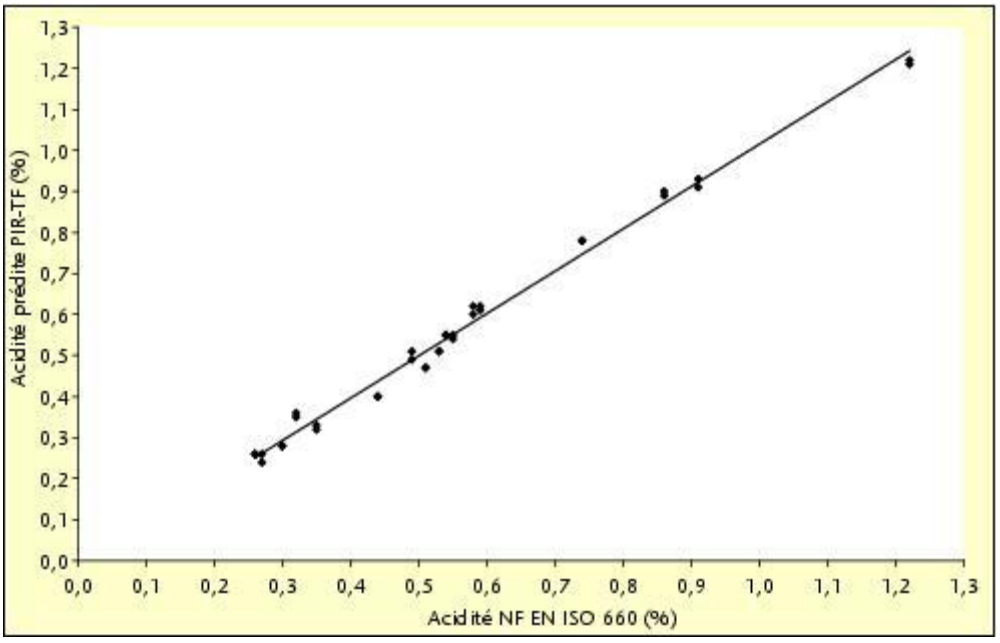

Figure 3. *Détermination de l'acidité oléique d'huiles d'olive vierges. Corrélation entre les valeurs d'acidité prédites par PIR-TF et celles déterminées par la méthode de référence (NF EN ISO 660) pour les échantillons de validation.*

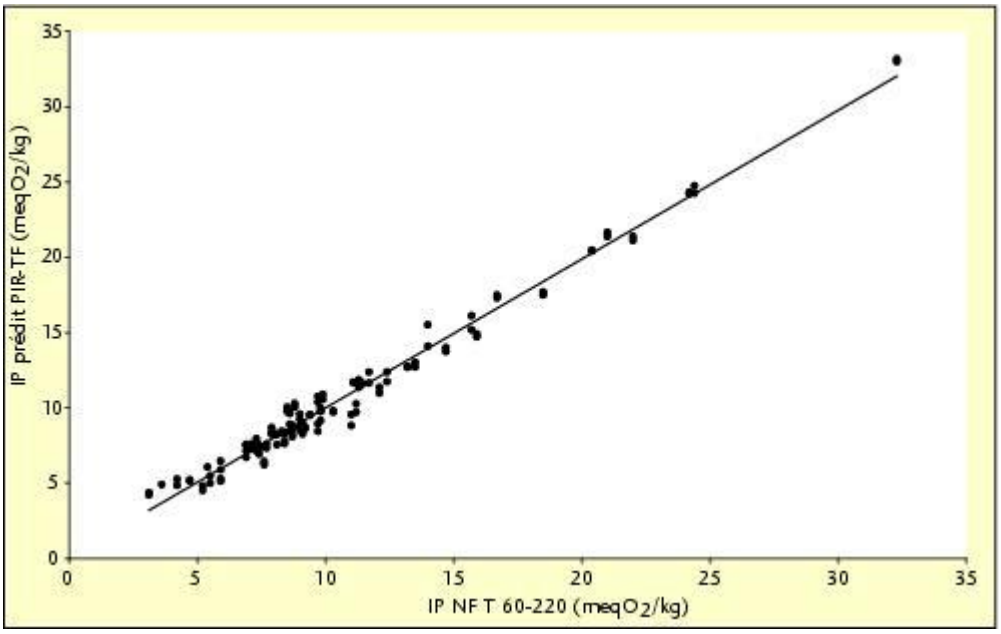

Figure 4. *Détermination de l'indice de peroxyde d'huiles d'olive vierges. Corrélation entre les valeurs prédites par PIR-TF (12 facteurs de calibrage) et celles déterminées avec la méthode de référence (NF T 60-220).*

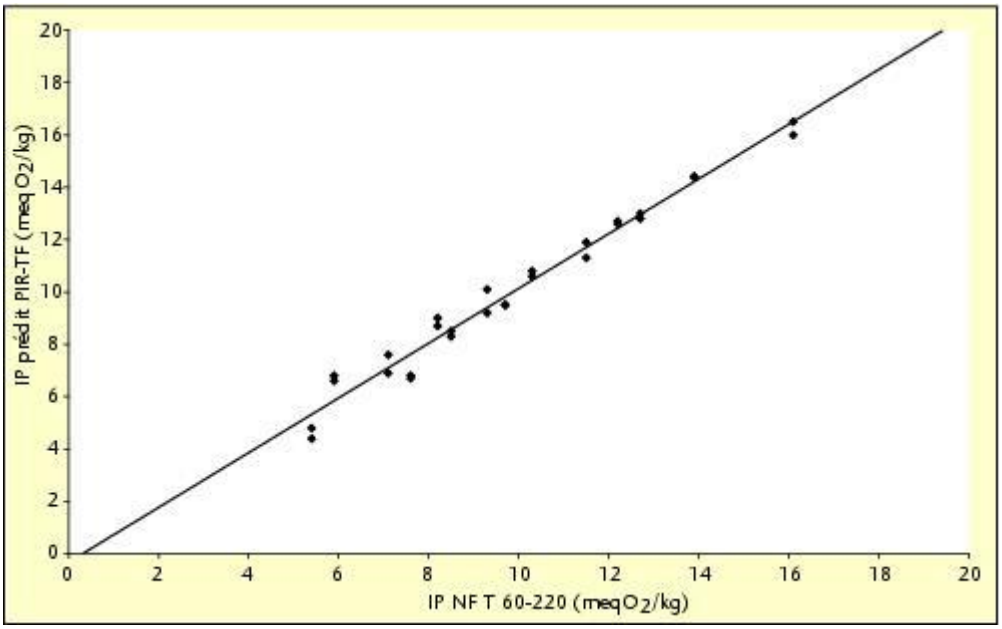

Figure 5. *Détermination de l'indice de peroxyde d'huiles d'olive vierges. Corrélation entre les valeurs d'indices de peroxyde prédites par PIR-TF et celles déterminées par la méthode de référence (NF T 60-220) pour les échantillons de validation.*

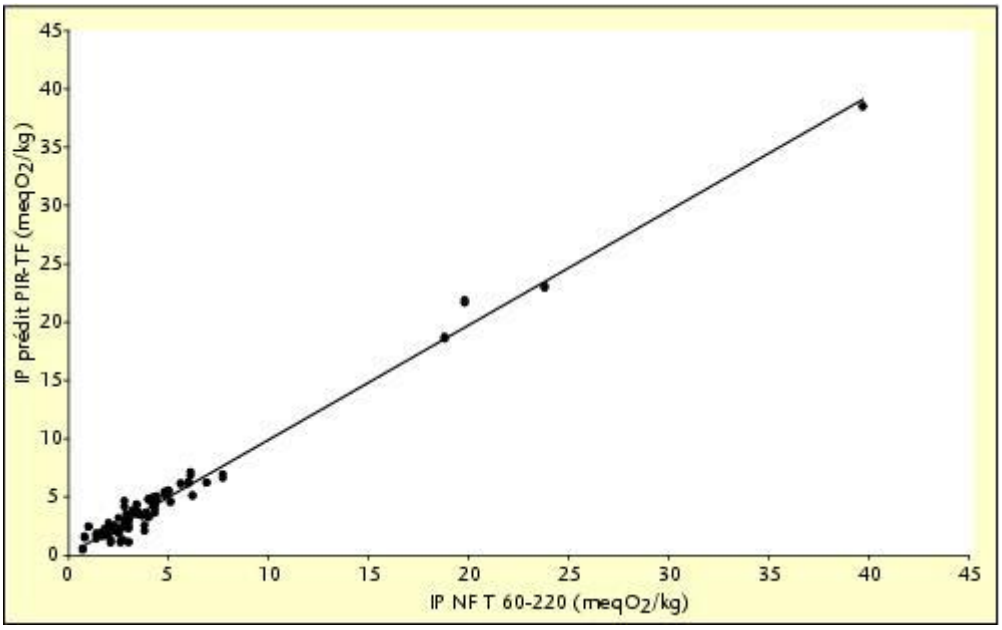

Figure 6. *Détermination de l'indice de peroxyde d'huiles raffinées de différentes natures. Corrélation entre les valeurs prédites par PIR-TF (10 facteurs de calibrage) et celles déterminées avec la méthode de référence (NF T 60-220).*

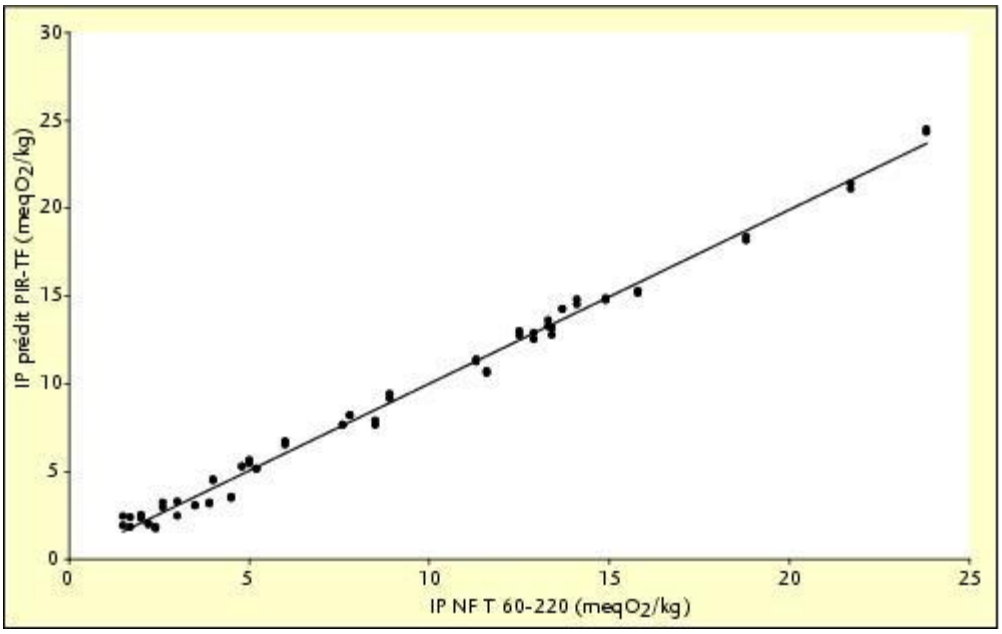

Figure 7. *Détermination de l'indice de peroxyde d'huiles de tournesol raffinées. Corrélation entre les valeurs prédites par PIR-TF (10 facteurs de calibrage) et celles déterminées avec la méthode de référence (NF T 60-220).*

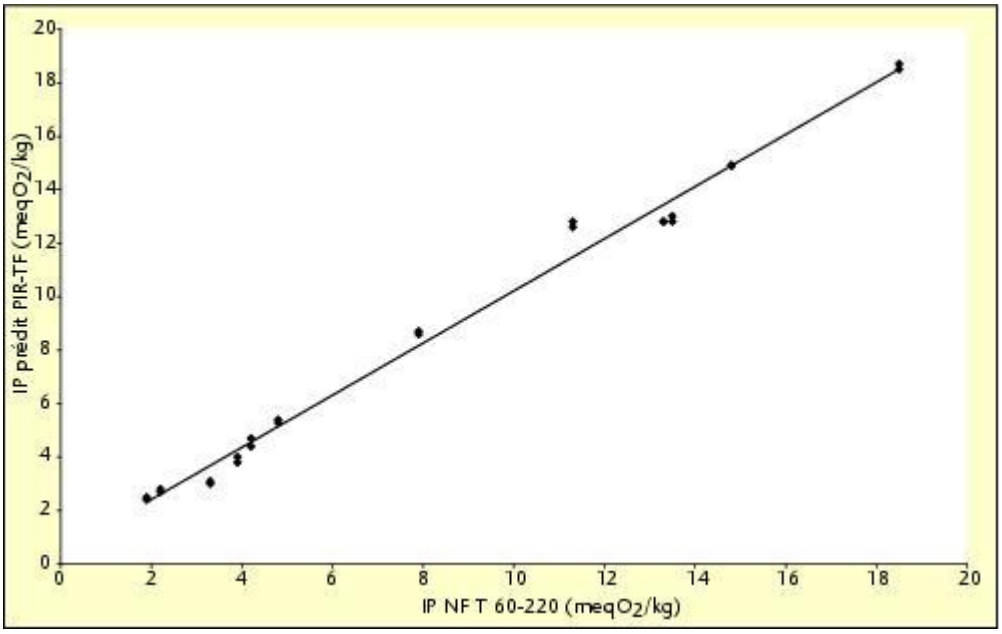

Figure 8. *Détermination de l'indice de peroxyde d'huiles de tournesol raffinées. Corrélation entre les valeurs d'indices de peroxyde prédites par PIR-TF et celles déterminées par la méthode de référence (NF T 60-220) pour les échantillons de validation.*