

« Nez et langues électroniques » : bilan et perspectives pour les huiles alimentaires

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 4, 251-5, JUILLET-AOÛT 2003, Innovations dans l'analyse et le traitement des données

Auteur(s) : Patrick MIELLE, I.N.R.A. Unité Mixte de Recherche sur les Arômes, 17 rue Sully, BP 86510, F - 21065 DIJON CEDEX Tel : + 33 3 80 69 30 86, Fax : + 33 3 80 69 30 86 <Patrick.Mielledijon.inra.fr> .

Author(s) : Patrick MIELLE

Résumé : Le « Nez électronique », et plus récemment la « Langue électronique » ont été fort médiatisés durant la dernière décennie. Aussi est-il nécessaire, avec le recul, de faire le point sur les bénéfices que ces technologies peuvent apporter dans le domaine des produits alimentaires, et en particulier pour huiles végétales. On trouve une littérature relativement abondante dans ce domaine, mais les applications qui ont réussi à franchir le cap de l'utilisation industrielle sont extrêmement restreintes. S'agit-il d'une frilosité des industriels pour des investissements de contrôle-qualité ou d'un manque de fiabilité des résultats de laboratoire ? Pourtant, la demande en outils rapides de contrôle-qualité (ou de contrôle d'origine) n'a jamais été aussi pressante. Nous expliquerons ce point par la nature même du produit, principalement pour l'huile d'olive extra vierge. D'autres techniques faisant appel à l'enrichissement en composés volatils seront introduites, laissant espérer à l'avenir une amélioration de la fiabilité des analyses.

Summary : So-called "Electronic Noses" and more recently "Electronic Tongue" have been oversold during the last decade. It becomes now necessary to assess the benefits that these novel technologies can bring to the edible oils world. A lot of literature is available in this field, but successful applications which were able to be industrially implemented are extremely rare. Is it due to a shyness from industrials to invest in quality control or to a lack of reliability in the laboratory results? Nevertheless, the request for rapid quality control tools was never so pressing. We will explain that point by the nature of the product itself, mainly extra virgin olive oil. Complementary techniques using enrichment will be introduced, which can lead to an improvement of the analysis reliability.

Mots-clés : huile d'olive vierge, huiles raffinées, nez électronique, extraction des composés volatils, espace de tête

Keywords : virgin olive oil, refined oils, electronic nose, gas sensors, volatile extraction, headspace

ARTICLE

Auteur(s) : Patrick MIELLE

I.N.R.A. Unité Mixte de Recherche sur les Arômes, 17 rue Sully, BP 86510, F - 21065 DIJON CEDEX

Tel : + 33 3 80 69 30 86,

Fax : + 33 3 80 69 30 86

<Patrick.Mielle@dijon.inra.fr>

Introduction

L'huile d'olive vierge, bien qu'utilisée depuis l'antiquité dans les pays méditerranéens, connaît un surcroît de popularité depuis la dernière décennie. D'une utilisation d'aliment faisant partie du régime de base dans ces pays, l'huile d'olive est devenue un aliment-santé dans les pays de l'Europe du nord. La consommation en France est de très loin supérieure à la production nationale, qui mise sur la qualité. La production en volume restant principalement limitée au bassin méditerranéen, les importations sont très importantes. De ce fait, le contrôle de la qualité s'effectue à réception des livraisons. L'analyse sensorielle est intensivement utilisée, avec l'aide d'un panel agréé par l'IOOC. Cette démarche étant extrêmement lourde, peu économique et consommatrice de temps, les industriels de la filière accueilleraient de manière favorable une technique de contrôle qualité d'un coût d'exploitation raisonnable, et pouvant être utilisée dans un laboratoire classique. La demande concerne deux volets distincts :

- l'évaluation de la qualité en terme de comestibilité (classification de « vierge extra » à « lampante ») ou d'odeur résiduelle pour les huiles raffinées [1],
- la détermination de l'origine géographique, voire de la variété et du terroir.

Depuis une décennie, le « Nez électronique », et plus récemment la « Langue électronique », développés initialement pour le contrôle-qualité des produits alimentaires, ont été fort médiatisés [2].

Aussi est-il nécessaire, avec le recul, de faire le point sur les bénéfices que ces technologies peuvent apporter dans le domaine des huiles alimentaires.

Problématique

On trouve une littérature relativement abondante dans ce domaine, mais les applications qui ont réussi à franchir le cap de l'utilisation industrielle sont extrêmement restreintes.

S'agit-il d'une frilosité des industriels pour des investissements de contrôle-qualité, ou d'un manque de fiabilité des résultats de laboratoire ? Pourtant, la demande en outils rapides de contrôle-qualité (ou de contrôle d'origine) n'a jamais été aussi pressante [3]. Ceci s'explique par la nature même du produit, principalement pour l'huile d'olive extra vierge. En effet, si cette huile semble être simple, provenant d'un seul fruit, pressée à froid et monophasique, en réalité le problème est beaucoup plus complexe :

- la matrice est lipidique, d'où une très forte rétention des composés d'arôme, lipophiles pour la plupart,

- les défauts de qualité, bien que forts gênants organoleptiquement, sont induits par des composés en concentration assez faible,
- la typicité est très marquée suivant les origines géographiques et variétales et les habitudes culturelles. La détection d'une éventuelle rancidité n'en est que plus compliquée.
- la connotation hédonique est très présente.

Nous verrons que ces problèmes ne sont pas liés intrinsèquement aux « Nez électroniques », que nous nommerons plus volontiers *Sensor Array Systems* (SAS) afin d'éviter toute confusion préjudiciable avec le nez humain. En effet, les capteurs utilisés répondent bien, en comparaison avec la détection FID, à la plupart des composés marqueurs de qualité ou de défauts (avec une réserve pour le pentane vis-à-vis des capteurs semiconducteurs MOS, voir *figure 1*). Le problème principal est lié à la méthode d'extraction de ces composés depuis la phase condensée de l'échantillon (matrice lipidique). Il sera donc présent également pour les autres méthodes d'analyses rapides, par exemple la fast-GC ou MS globale (sans séparation préalable).

Extraction des composés d'arôme

Les composés d'arôme sont par nature volatils, donc détectables par des capteurs de gaz, à condition d'être extraits de la phase condensée puis transférés vers ces capteurs. L'approche classique utilisée dans les SAS, consiste en l'analyse des effluves (*Headspace* statique). Cependant celle-ci ne permet pas d'obtenir une représentativité satisfaisante du produit. La limite de détection des capteurs de type semiconducteurs est de l'ordre de 10 ng, la quantité présente dans le *headspace* doit donc être suffisante pour induire une réponse. Le problème principal réside donc dans le partage entre la phase condensée et la phase vapeur. En effet, les coefficients de partage des marqueurs recherchés ne sont pas favorables, dans une matrice lipidique. De plus, l'éthanol, présent naturellement dans les fruits, bien qu'en quantités faibles dans l'huile d'olives, a un coefficient de partage tellement faible (22 à 50 °C), qu'il devient le composé majeur du *headspace* (voir *tableau 1*) !. Ceci a été mis en évidence par l'ITERG [4].

Tableau 1. Valeur des coefficients de partage vapeur/liquide obtenus dans l'eau et dans l'huile d'olive à 50 °C et à pression atmosphérique.

Exprimés en masse.

| coefficient de partage eau/air | coefficient de partage huile/air | |
|--------------------------------|----------------------------------|-----|
| Ethanal | 161 | NC |
| Acétate d'éthyle | 72 | 62 |
| Ethanol | 644 | 22 |
| Propanol-1 | 618 | NC |
| Hexanal | 33 | 550 |

| | | |
|----------------|-----|------|
| Me-3-Butanol-1 | 418 | 470 |
| E2-Hexenal | 124 | 980 |
| Hexanol | 278 | NC |
| Oct-1-en-3-ol | 135 | 4760 |

On peut bien entendu chauffer l'échantillon à des températures très élevées afin de favoriser la libération des composés volatils, comme cela a été fait pour les huiles raffinées pour lesquelles on recherche la plus grande neutralité organoleptique possible. Mais alors le risque de former des composés de dégradation n'est pas négligeable à 100° C [5]. D'autres méthodes d'extraction sont utilisées pour les analyses instrumentales séparatives, et pourraient être utilisées pour les huiles. Une description exhaustive de chaque technique peut être trouvée dans la référence [6] : Le *headspace* dynamique (D-HS) est utilisé de manière classique sur des tubes adsorbants Tenax[®], avec d'excellents résultats pour l'identification des marqueurs de qualité ou de défauts [7]. Le principal avantage est l'épuisement (extraction complète) des composés depuis la matrice, sans être tributaire des coefficients de partage. Mais seule une longue expérience de cette technique permet une optimisation de l'extraction et une bonne reproductibilité. Le coût d'analyse est très élevé si l'on utilise une cryofocalisation avant l'injection. De plus, cette technique ne permet qu'une seule analyse à partir d'une extraction, et certains artefacts peuvent intervenir lors de la thermodésorption si l'analyse s'effectue à des températures supérieures à 40 °C, et si la composition chimique n'est pas vérifiée ensuite par des étalons ou par MS. La *Solid phase micro extraction* (SPME) peut être également utilisée pour une sorption soit dans la phase vapeur, soit dans la phase liquide, ce qui permet dans ce dernier cas de s'affranchir des coefficients de partage. Une agitation permet d'éviter la déplétion de la région entourant la fibre. Le choix de fibres est important, ce qui permet une optimisation de la sélectivité pour chaque application. La fibre triple DVB/Carboxen/PDMS augmente la concentration des composés les moins volatils après 60 min. d'échantillonnage, et semble la plus performante pour l'analyse des huiles d'olive vierges extra [8]. La comparaison D-HS (Tenax[®] TA) et SPME (DVB/Carboxen/PDMS) montre que la première technique est la plus efficace, avec le profil le plus riche d'un point de vue qualitatif, alors que la seconde est une technique plus rapide, optimale pour le criblage et l'analyse indépendante d'une série particulière de composés qui ont été auparavant identifiés (voir *figure 2*). Plus récemment, la technique *Stir bar sorptive extraction* (SBSE), composée d'un noyau magnétique inclus dans une enveloppe de verre, elle-même recouverte de polymère PDMS, a été proposée pour les analyses d'huiles alimentaires. Le principal avantage par rapport à la SPME est l'épaisseur de phase beaucoup plus importante, améliorant la capacité d'extraction, l'inconvénient majeur étant la disponibilité du seul PDMS actuellement. Cette technique est également utilisable dans la phase condensée.

Les méthodes rapides

Les composés responsables de la qualité ou des défauts de l'huile d'olive vierge sont donc connus actuellement (*figure 3*), mais l'analyse instrumentale séparative classique est trop contraignante pour une utilisation en contrôle-qualité [9, 10]. Un appel d'offre gouvernemental italien a donné lieu à une profusion de travaux et de publications, mais dont la quasi-totalité utilise un échantillonnage

HS statique, avec toutes les inconvénients précités. Une publication utilise le D-HS avec un flacon laveur (bouteille de Drechsel) à 30° C avec un balayage de surface à 200 ml/min, mais hélas la validation des résultats n'est pas possible car les échantillons n'ont pas été caractérisés par une méthode séparative qui aurait permis un dosage des arômes [11]. Les techniques rapides pourraient donc être des substituts, mais avec un recours obligatoire à une étape d'extraction/concentration qui pénalise le temps d'analyse de manière importante, ce qui ne permet plus d'utiliser le vocable d'analyse « rapide ». Dans ce cas, les technologies à base de capteurs ne présentent plus actuellement d'avantage décisif par rapport à la fast ou même ultra-fast GC, à moins d'une diminution drastique des coûts d'investissements, qui ne pourra être obtenue que par des ventes en volume. La « Langue électronique », ou plus exactement un réseau d'électrodes métalliques spécifiques, a été utilisée pour les huiles de table. Bien que ce milieu ne soit pas conducteur ionique, l'ajout d'un tampon permet d'obtenir une discrimination des différentes huiles, ainsi qu'une indication de leur rancidité (*figure 4*) [12]. Cette technologie semble apporter des informations complémentaires intéressantes en raison d'un principe de détection (ionique) radicalement différent, et d'une mesure effectuée directement dans le produit. Dans ce cas, les coefficients de partage entre phase condensée et phase vapeur, si défavorables pour la mesure des effluves, n'entrent plus en ligne de compte. On peut donc regretter que, malgré un nombre important de publications scientifiques, les corps gras restent les « parents pauvres » du développement des méthodes rapides. Les méthodes d'enrichissement utilisées classiquement en GC commencent seulement à être utilisées en couplage avec des capteurs de gaz [13, 14].

L'auteur remercie l'association ACTIA pour le financement du programme de recherches 97-30, ainsi que Florence Lacoste de l'ITERG. et Pierre-Yves Vigneron de la société Lesieur pour leur discussions constructives et Ramon Aparicio de l'Instituto de la Grassa pour son aide précieuse et ses connaissances « encyclopédiques » sur l'analyse des huiles.

ÉFÉRENCES

- 1.** VIGNERON PY, VANHEMELRIJCK J, STOCLIN B, CAIGNEZ J. Evaluation de la neutralité organoleptique des huiles raffinées à l'aide d'un « Nez électronique ». OCL, Volume 9, N° 4 2002 ; 30 : 264-9.
- 2.** MIELLE P. Les capteurs d'arômes : une technique de pointe au service du contrôle de la qualité aromatique. Biofutur n° 174, le Technoscope, 1998 : 1-10.
- 3.** VIGNERON PY. (2003). Attentes des industriels en matière d'analyse des oléagineux et des corps gras. Journées de printemps AFECG, 1-2 avril 2003, Paris OCL, Volume 10, N° 4 : 242-7.
- 4.** LACOSTE F, BOSQUE F, RAOUX R. Is it possible to use an « electronic nose » for the detection of sensorial defects in virgin olive oil ?, OCL, Volume 8, N° 1 2001 ; 30 : 78-81.
- 5.** BAZZO S, LOUBET F, TSUNG TAN T, HEWITT-JONES JD, ENGELEN-CORNAX CEME, QUADT JFA. (1998). Quality control of edible oil using an electronic nose, Sensor Array Systems and Electronic Nose Applications, Seminars in Food Analysis 3, 15-25. W. J. Hurst ed., Chapman & al, London publisher. [ISSN 1084-2071].

6. LANDY P, MIELLE P, RAY JL. (2003), Electronic noses : Some tools for fitting sample throughput to sample delivery. Proceedings of the 9 th International Symposium Olfaction & Electronic Noses ISOEN'02, pp 19-38. Arnaldo D'Amico & Corrado Di Natale eds. Aracne, Roma. [ISBN 88-7999-450-6].
7. APARICIO R, MORALES MT, ALONSO MV. Relationship between volatile compounds and sensory attributes by statistical sensory wheel, J Am Oil Chem Soc 1996 ; 73 : 1253-64.
8. VICHI S, CASTELLOTE AI, PIZZALE L, CONTE LS, BUXADERAS S, LOPEZ-TAMAMES E. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionisation detection, Journal of Chromatography A, 2003 ; 983 : p 19-23.
9. KIRITSAKIS AK. Flavor components of olive oil A review, Department of food technology, School of food technology and nutrition, Technological educational institution (TEI) of Thessaloniki, Sindos Thessaloniki, Greece.
10. APARICIO R. (2000) Handbook on olive oil : analysis and properties. Aspen (Gaithersburg, Maryland, USA) (ISBN :0-8342-1633-7).
11. DI NATALE C, MACAGNANO A, NARDIS S, PAOLESSE R, FALCONI C, PROIETTI E, SICILIANO P, RELLA R, TAURINO A, D'AMICO A. Comparison and integration of arrays of quartz resonators and metal-oxide semiconductor chemoresistors in the quality evaluation of olive oils, Sensors and Actuators B : Chemical, Volume 78, Issues 1-3, 2001 ; 30 : 303-9.
12. LEGIN A, RUDNITSKAYA A, VLASOV Yu.. Electronic tongues : sensors, systems, applications, in: Sensor Update (G.K. Fedder and J.G. Korvink eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002 ; 10 : pp 143-88.
13. STRATHMANN S, HAHN S, WEIMAR U. Food investigation by an electronic nose with differential thermal desorption and GC-MS: In « Artificial Chemical Sensing », pp 65-75. Eds J.R. Stetter and W.R. Penrose, The Electrochemical Society, Inc, Pennington, NJ, USA 2001.
14. RAY J-L, MIELLE P, PUECH J-L, MOUTOUNET M. Evaluation of oak wood toasting level by headspace – Comparison with HSSE and SPME, Proceedings of 9th International Symposium Olfaction & Electronic Noses ISOEN'02, pp 314-320. Arnaldo D'Amico & Corrado Di Natale eds. Aracne Roma. [ISBN 88-7999-450-6].

nom du composé

Illustrations

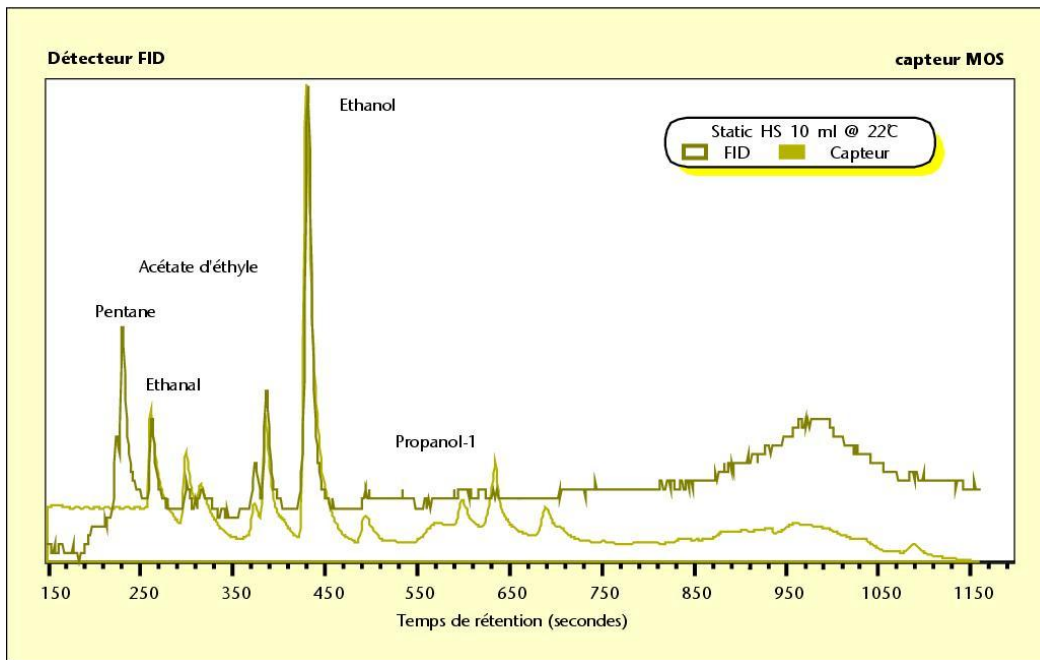


Figure 1. Profil d'une huile d'olive en headspace statique (HS). Un échantillon de 10 ml a été équilibré 5 minutes à 22 ° C dans un flacon de 120 ml, puis 500 µl de HS ont été prélevés à l'aide d'une seringue à gaz pour être injectés sur le couplage GC, permettant une détection simultanée par FID et capteur semiconducteur MOS.

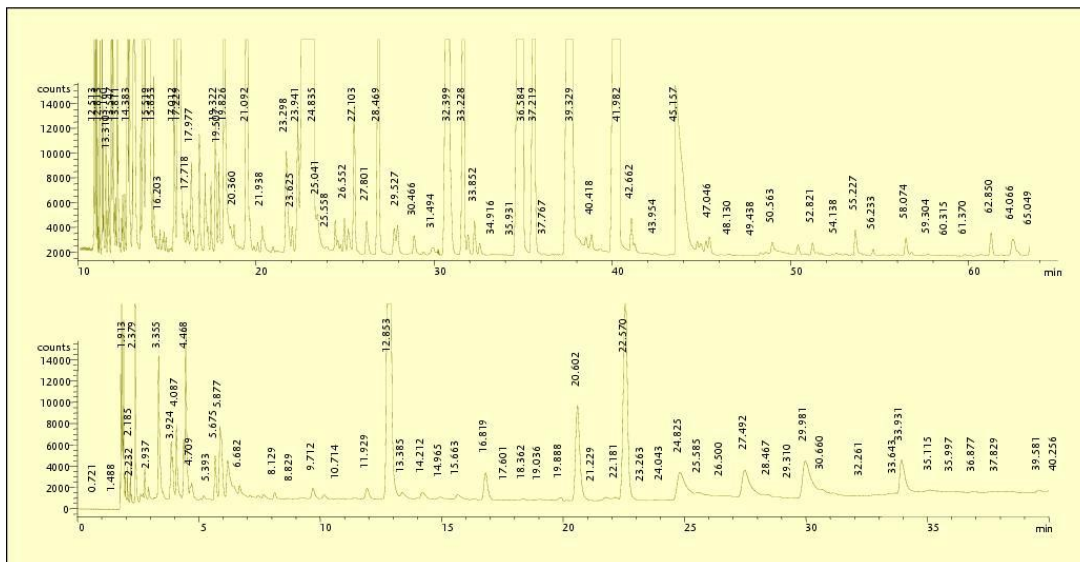


Figure 2. Partie supérieure : Profil d'une huile d'olive vierge par extraction en HS dynamique sur polymère Tenax TA ; partie inférieure : Profil d'une huile d'olive vierge par extraction sur fibre SPME triple (DVB/Carboxen/PDMS) [échelles de temps de rétention différentes]. Avec l'autorisation amicale de Ramon Aparicio (données non publiées).

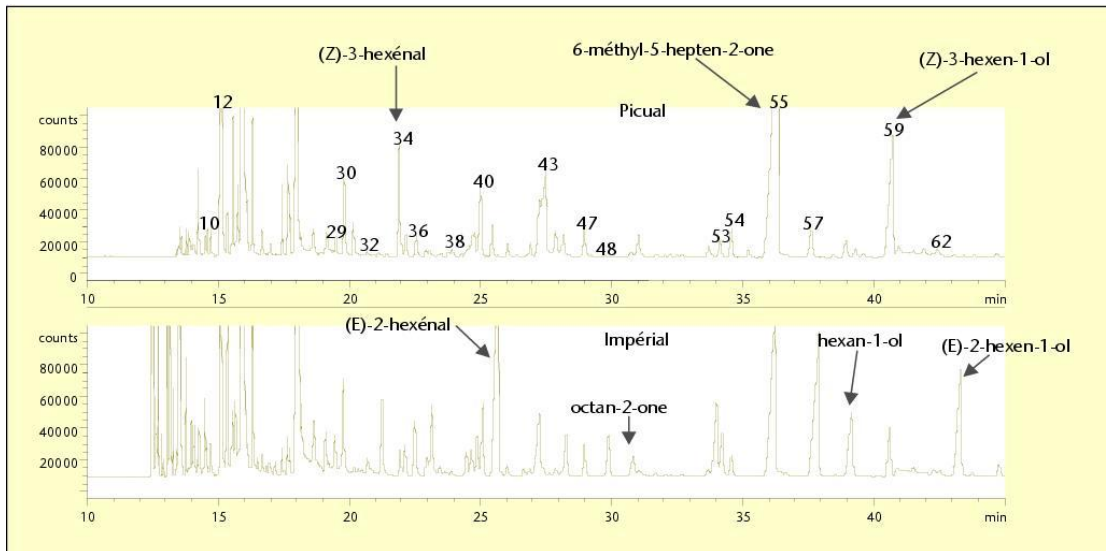


Figure 3. Profil d'huiles d'olive vierges de variétés différentes. **Partie supérieure :** variété Picual ; **partie inférieure :** variété Impérial. Extraction en HS dynamique sur polymère Tenax TA. Avec l'autorisation amicale de Ramon Aparicio (données non publiées).

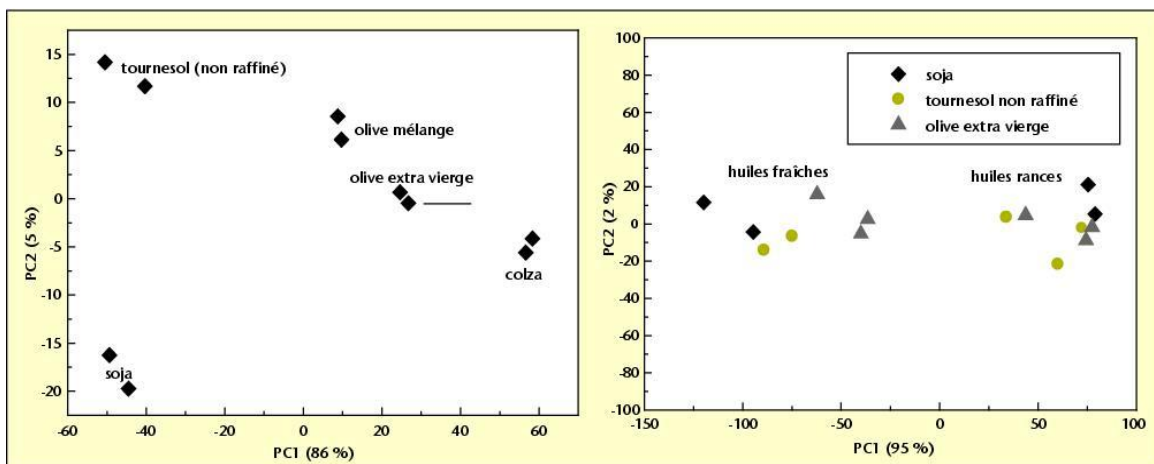


Figure 4. Analyses d'huiles de table par capteurs en phase liquide « Langue électronique ». **Partie supérieure :** différents fruits et graines ; **partie inférieure :** détection de rancidité, différents fruits et graines. D'après [8] www.electronic tongue.com/eng/index.html.