

# Nouveaux critères utilisés pour l'évaluation de la qualité de l'huile d'olive vierge extra

Des alkyl esters aux ... éthyl esters

Les 1,2-diglycérides (DG)

La pyrophéophytine (PPA)

1,2-DG et PPA : applications

Application aux huiles d'olive françaises

Florence LACOSTE  
ITERG  
[f.lacoste@iterg.com](mailto:f.lacoste@iterg.com)



## Des alkyl esters aux ...

### Esters éthyliques (FAEE) et méthyliques (FAME) des acides gras

 marqueurs d'huile d'olive vierge de mauvaise qualité

- Signe d'une fermentation de l'huile d'olive vierge → réaction entre les acides gras libres et le méthanol et éthanol présents dans le fruit
- Ne sont pas éliminés au cours du raffinage → détection de l'ajout d'huile ou de mauvaise qualité (ou désodorisée) dans une huile d'olive vierge

### Critère de conformité pour une huile d'olive vierge extra (COI & CE)

-  $\sum \text{FAME} + \text{FAEE} \leq 75 \text{ mg/kg}$  ou

-  $\sum \text{FAME} + \text{FAEE}$  entre 75 mg/kg et 150 mg/kg et ratio FAEE/FAME  $\leq 1,5$

**Si ce critère n'est pas respecté → l'huile est classée dans la catégorie vierge**

# Des alkyl esters aux ... éthyl esters

## Groupe des chimistes – Madrid - Réunion 9 et 10 octobre 2012

- Une limite de **40 mg/kg** pourrait être adoptée pour les **éthyl esters**, en remplacement de celle des alkyl esters
- Cette limite pourrait être diminuée par la suite
- Entre 2014 et 2016 → 35 mg/kg
- A partir de 2016 → 30 mg/kg
- Objectif : permettre aux opérateurs de la filière de s'adapter graduellement
- La mise en application de ces limites pourrait être différée selon les résultats d'études actuellement en cours (Espagne, Italie, France)

# Les 1,2-diglycérides

## La pyrophéophytine

### Origine de l'utilisation de ces 2 marqueurs → **détection des huiles d'olive désodorisées**

#### **Serani et al.**

“Systema analitico per l'identificazione di oli deodorati in oli vergini di oliva  
Nota1 : analisi dei pigmenti clorofilliani in oli vergini di oliva” (2001)

“Systema analitici per l'identificazione di oli deodeodorati in oli vergini di oliva  
Nota 2 : Cinetica di isomerizzazione dei digliceridi in oli vergini di oliva” (2001)

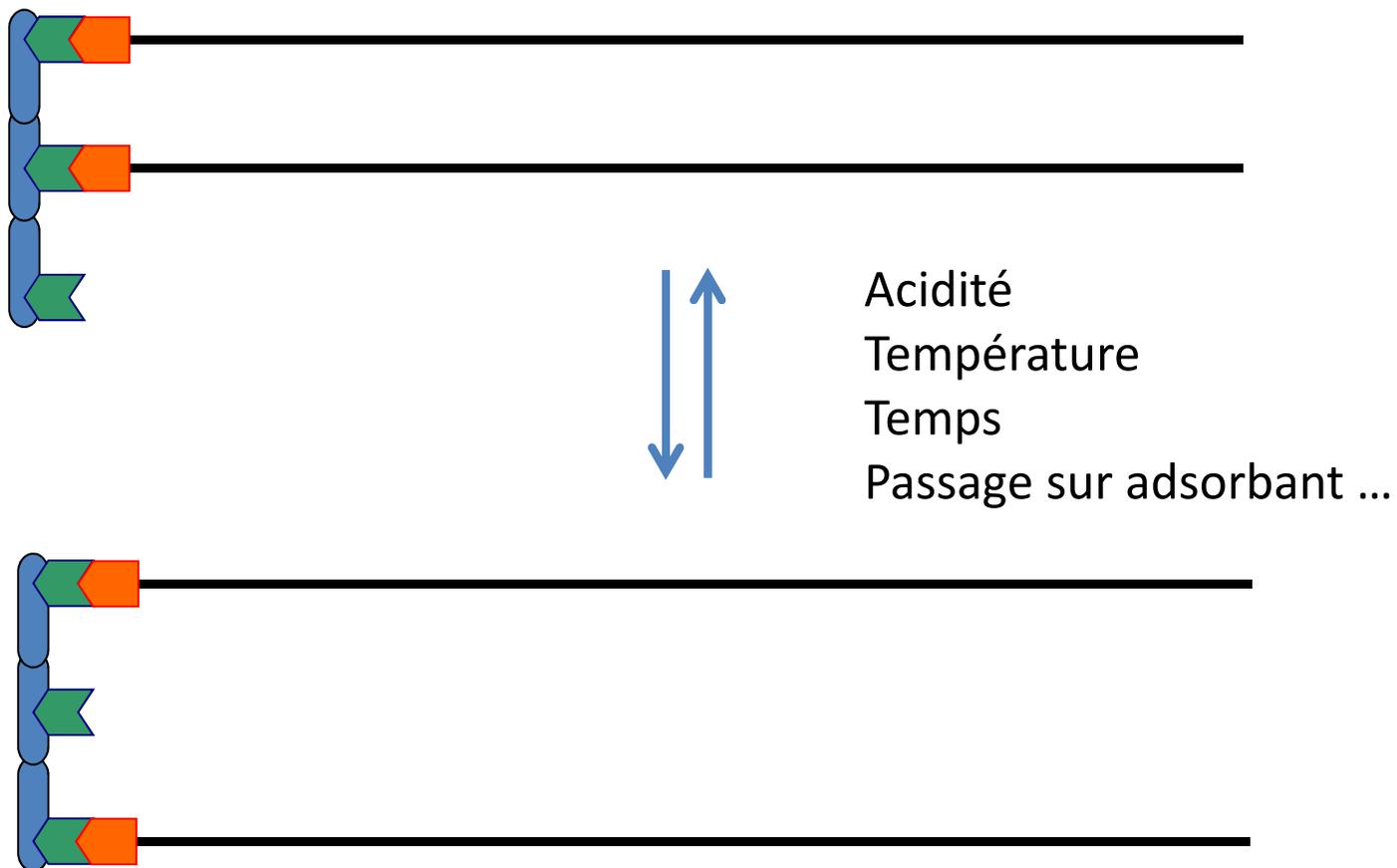
“Systema analitici per l'identificazione di oli deodeodorati in oli vergini di oliva  
Nota 3: Analisi HPLC/VIS delle feofitine e GC/FID dei digliceridi in oliva” (2001)

#### **Gertz & Fiebig**

“Statement on the applicability of methods for the determination of pyropheophytin A and isomeric diacylglycerols in virgin olive oils” (2005)

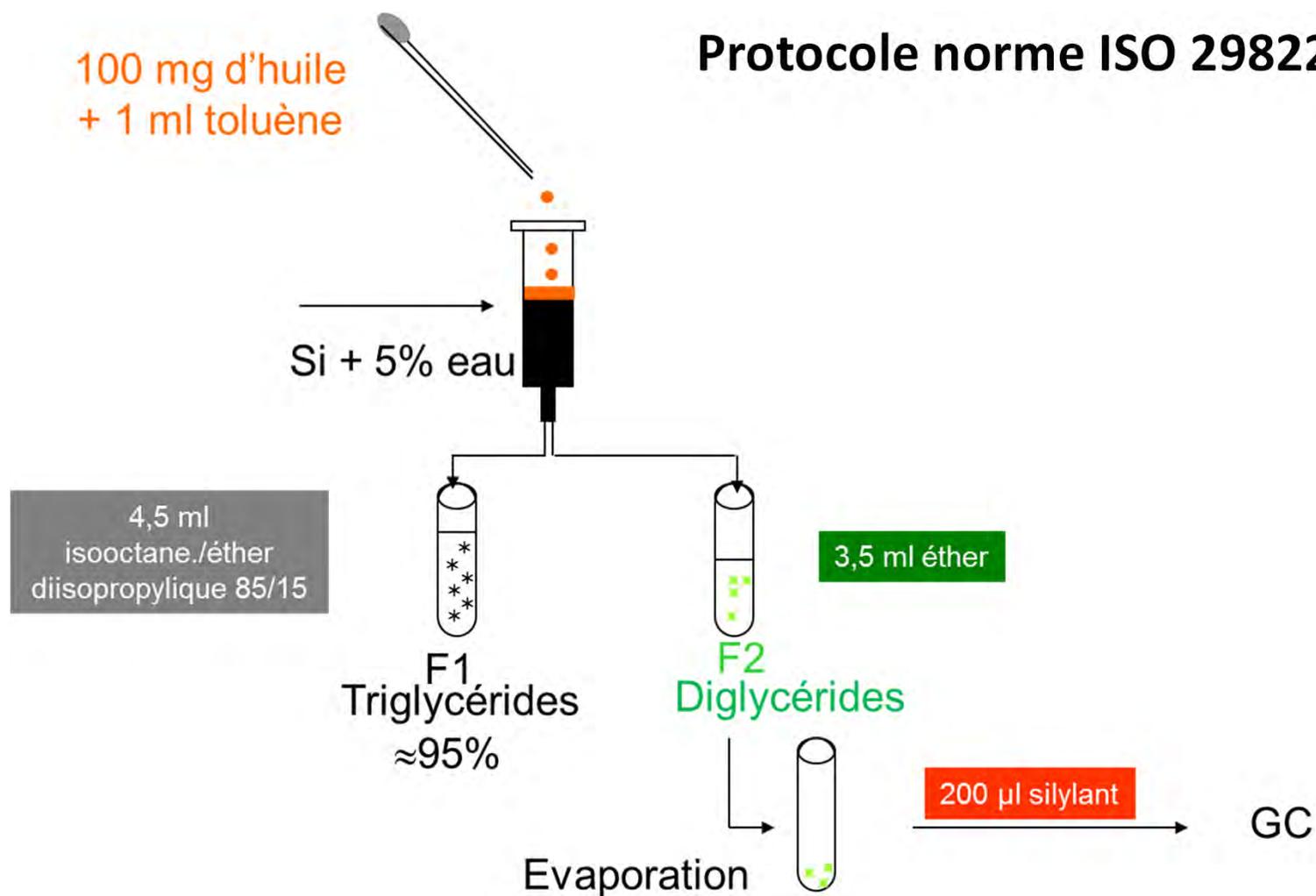
# Les 1,2-diglycérides (DG)

## Isomérisation des 1,2-DG en 1,3-DG



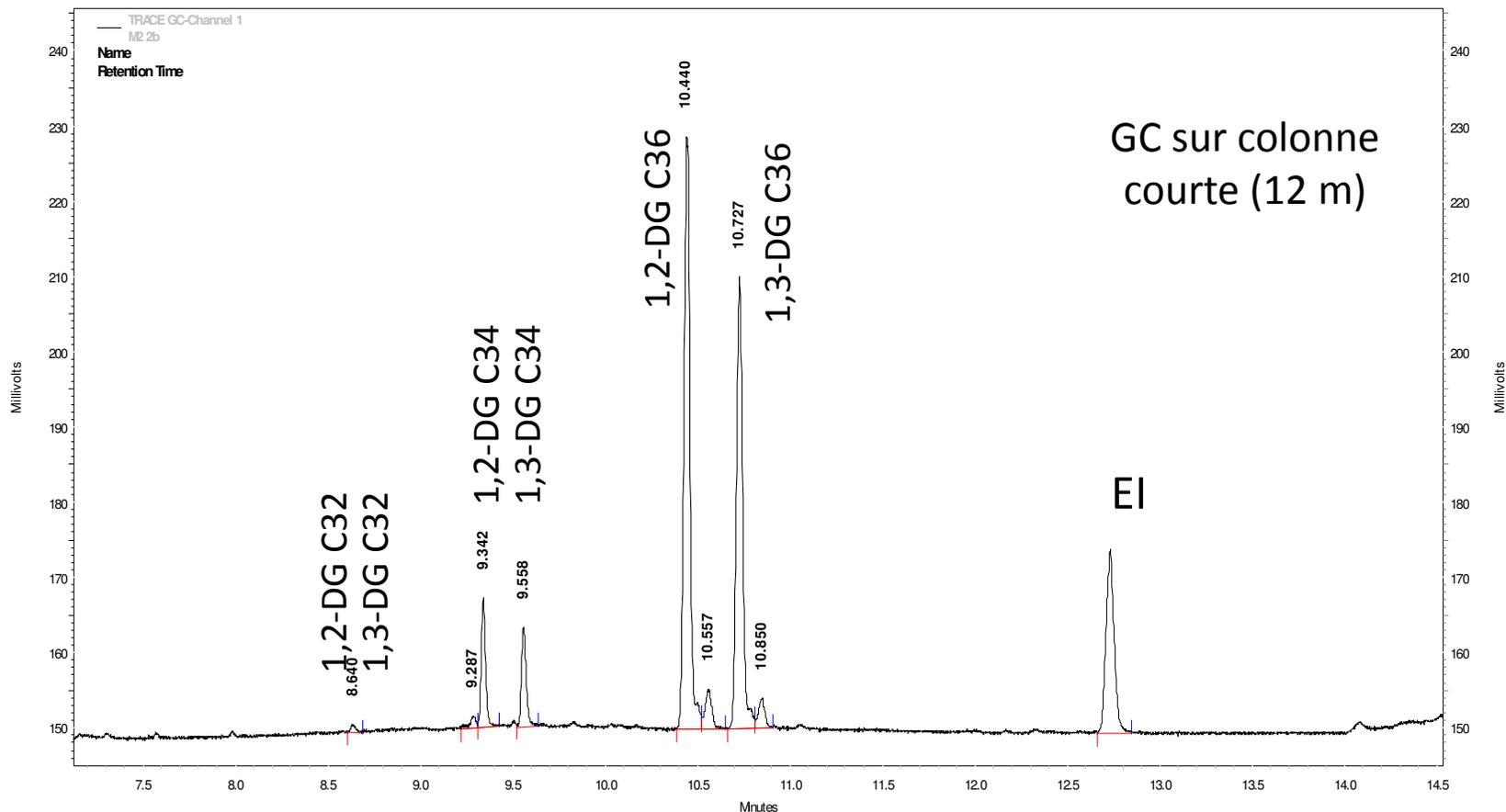
# Les 1,2-diglycérides

## Protocole norme ISO 29822



# Les 1,2-diglycérides

## Chromatogramme d'une huile d'olive vierge (diglycérides)

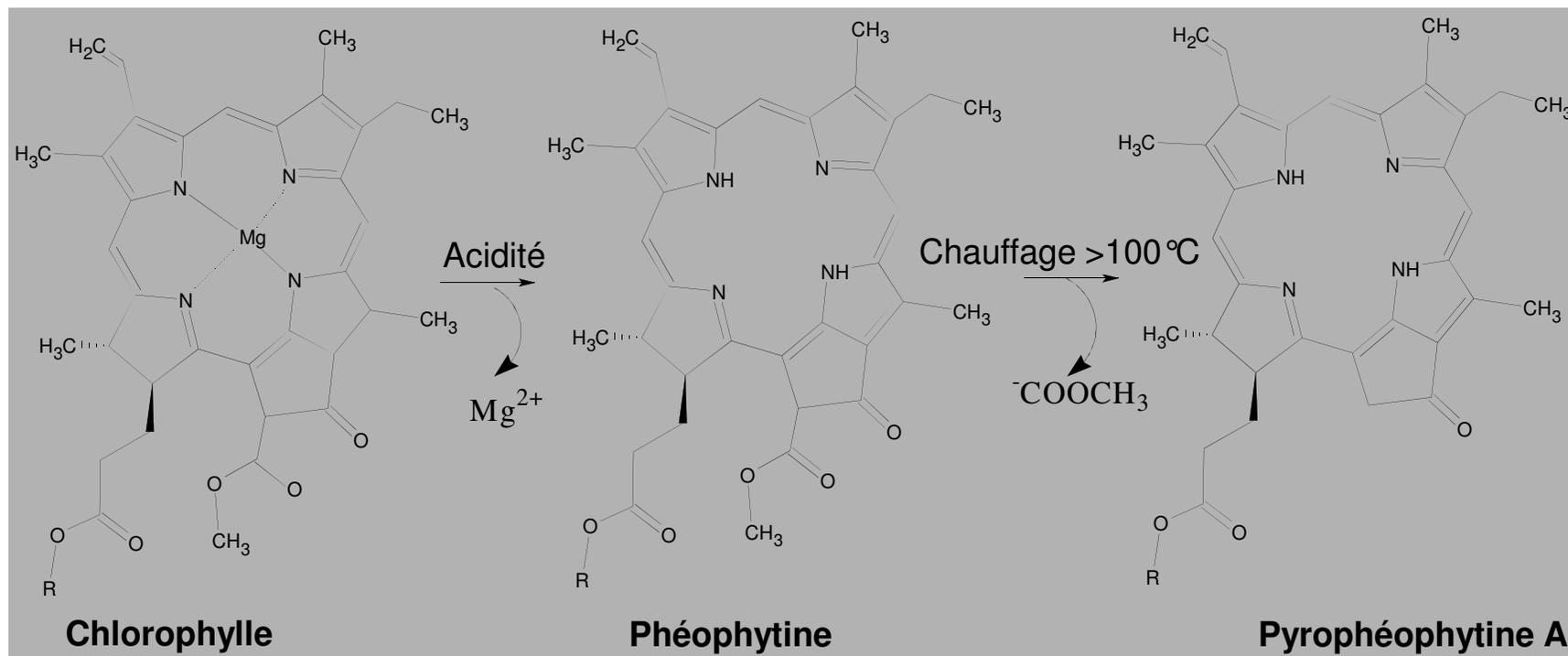


$$\% \text{ 1,2 DG} = \frac{\text{Aire 1,2 DG} \times 100}{\sum \text{Aires (1,2 DG + 1,3 DG)}}$$

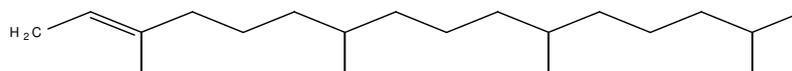
# La pyrophéophytine (PPA)

Lit. K.Aizetmüller, *Fett/Lipid* 1986

## Dégradation de la chlorophylle

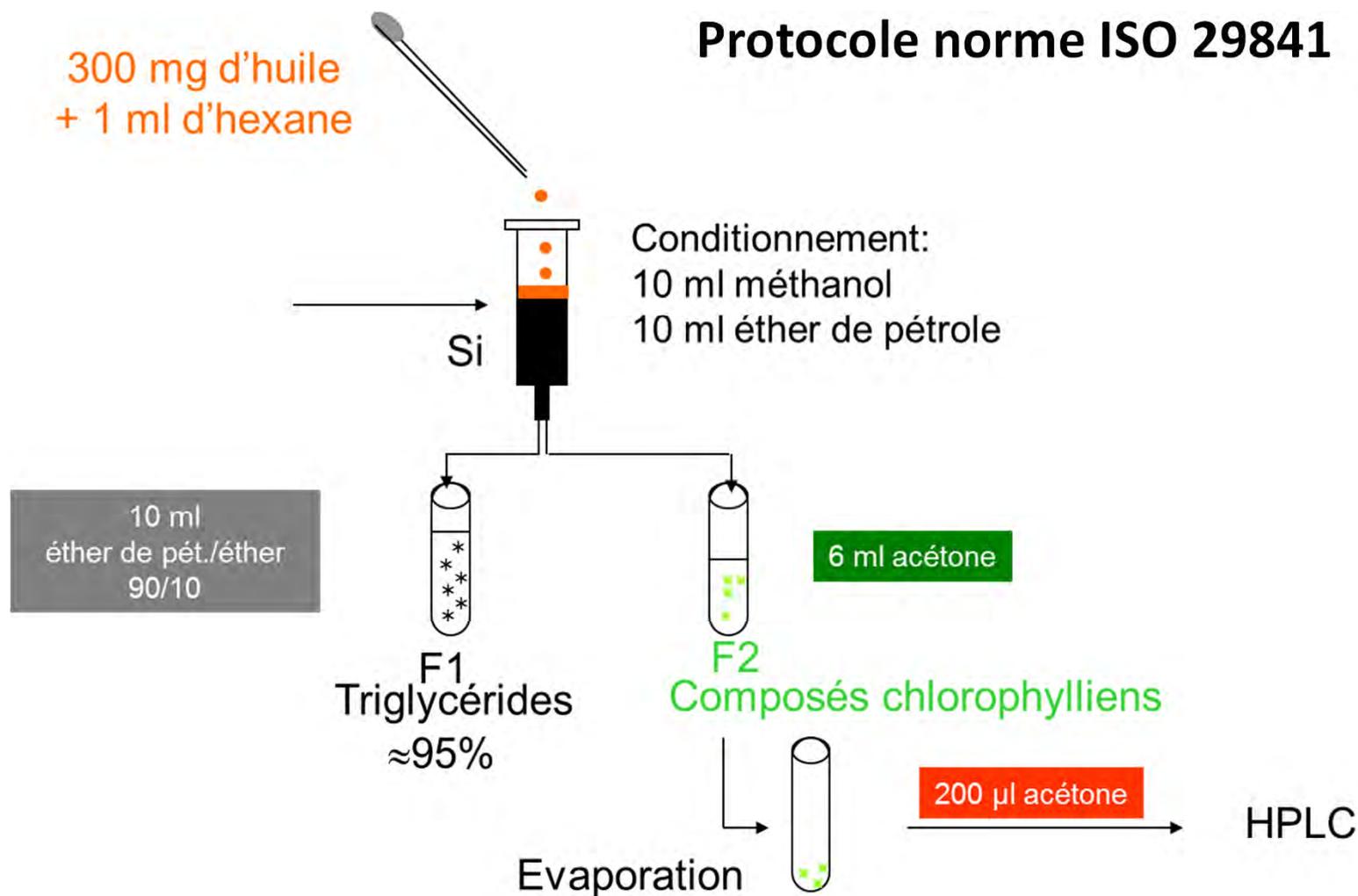


R=phytyl



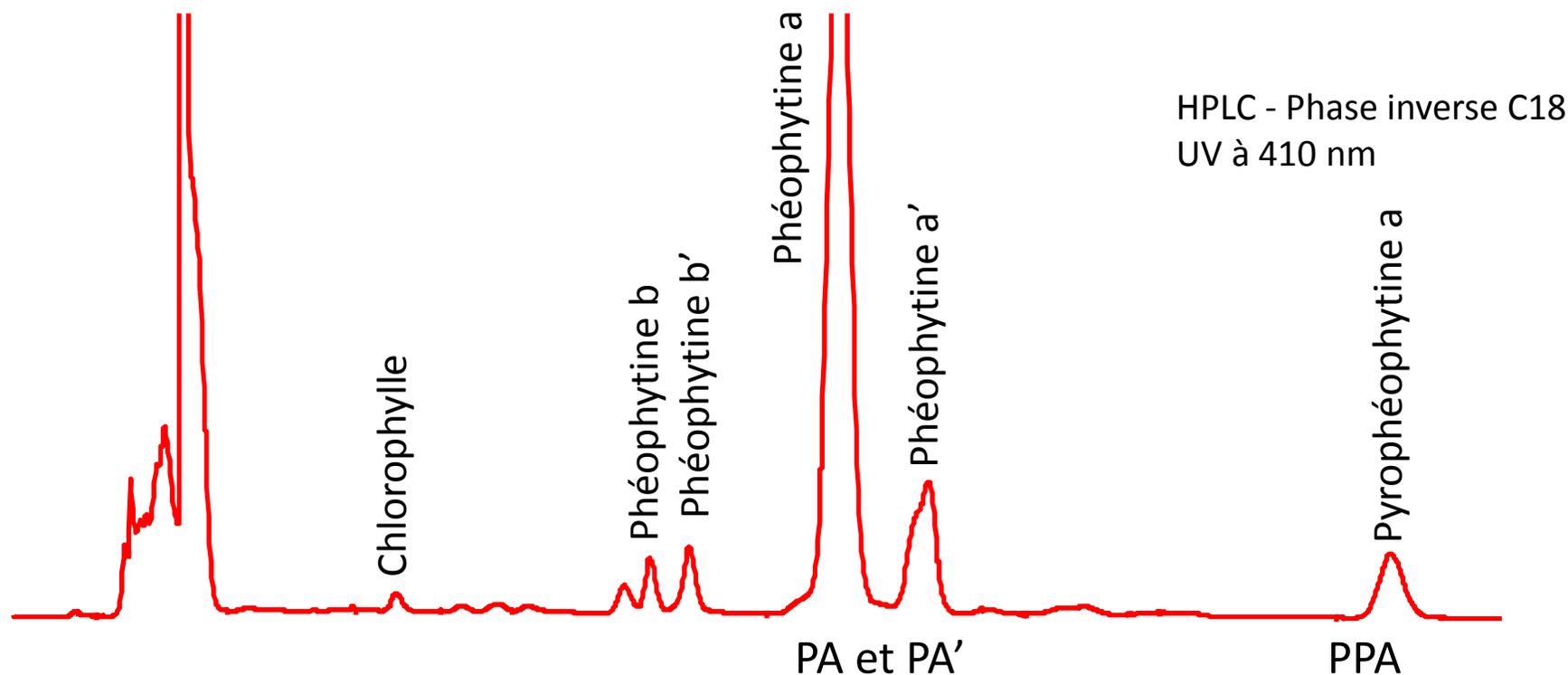
# La pyrophéophytine

## Protocole norme ISO 29841



# La pyrophéophytine

## Chromatogramme d'une huile d'olive vierge (PPA)



$$\text{Ratio PPA ( \% d'aire )} = \frac{\text{Aire PPA} \times 100}{\sum \text{Aires (PPA + PA + PA')}}$$

# 1,2-DG et PPA : applications

## Serani et al. → recherche d'huile désodorisée

$$\text{Cold index} = \frac{([\text{PPA mesurée}] - [\text{PPA théorique}]) \times [\text{PPA mesurée}]}{[\text{PA+PA}' \text{ mesurée}]}$$

$$[\text{PPA théorique}] = 0,075 \times [\text{PA+PA}' \text{ mesurée}] + 0,199$$

### Pyrophéophytine (PPA)

Si Cold index > 0,1

→ huile désodorisée

Si Cold index < 0,1

→ faire l'analyse des diglycérides

### Diglycérides (DG)

« Delta DG » = DG réel - DG Théorique ≤ 0,3 → huile non désodorisée

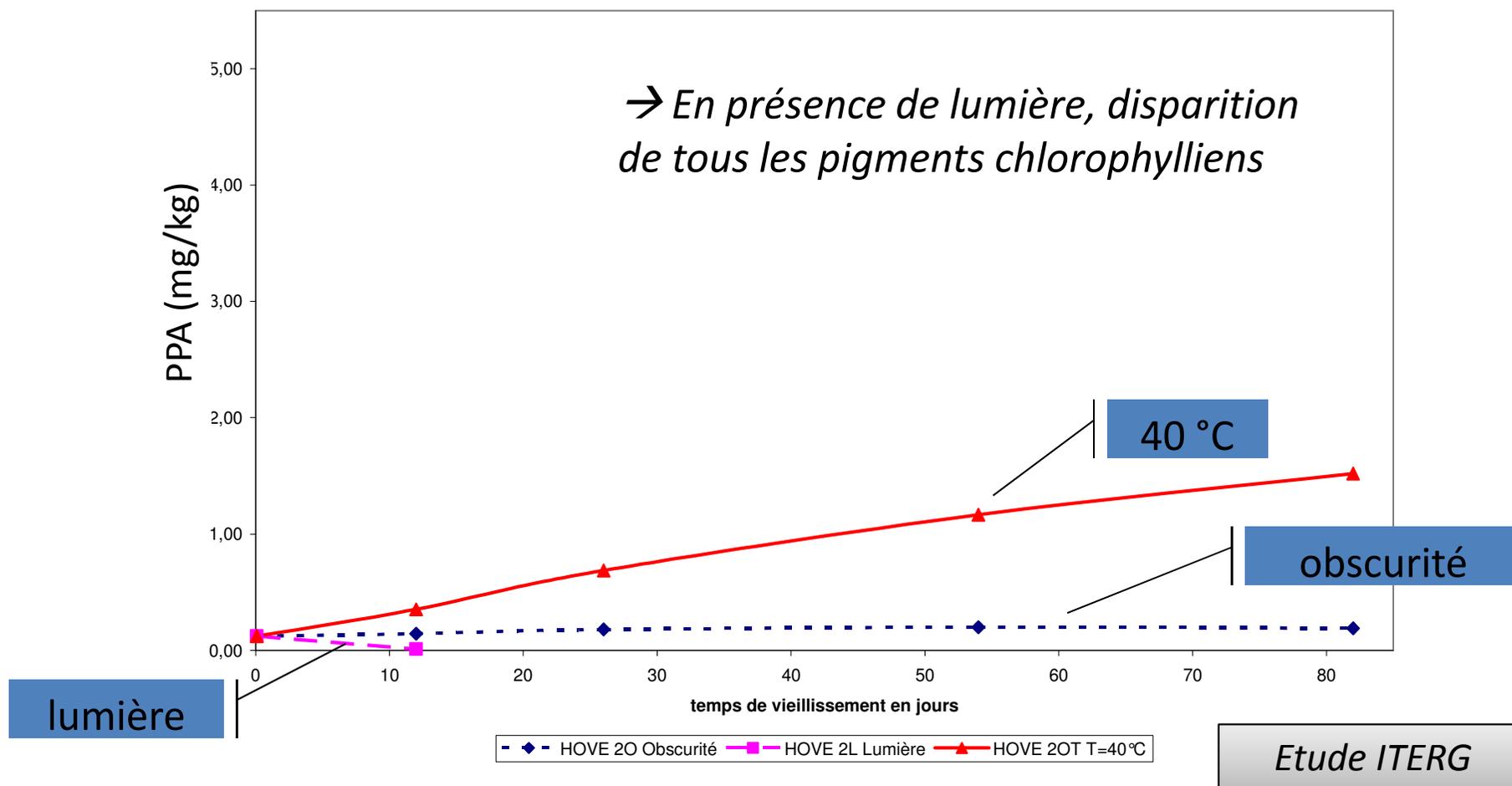
## Gertz & Fiebig → recherche d'huile désodorisée ou de mauvaise qualité

PPA ( % d'aire) > 15 %

→ huile désodorisée

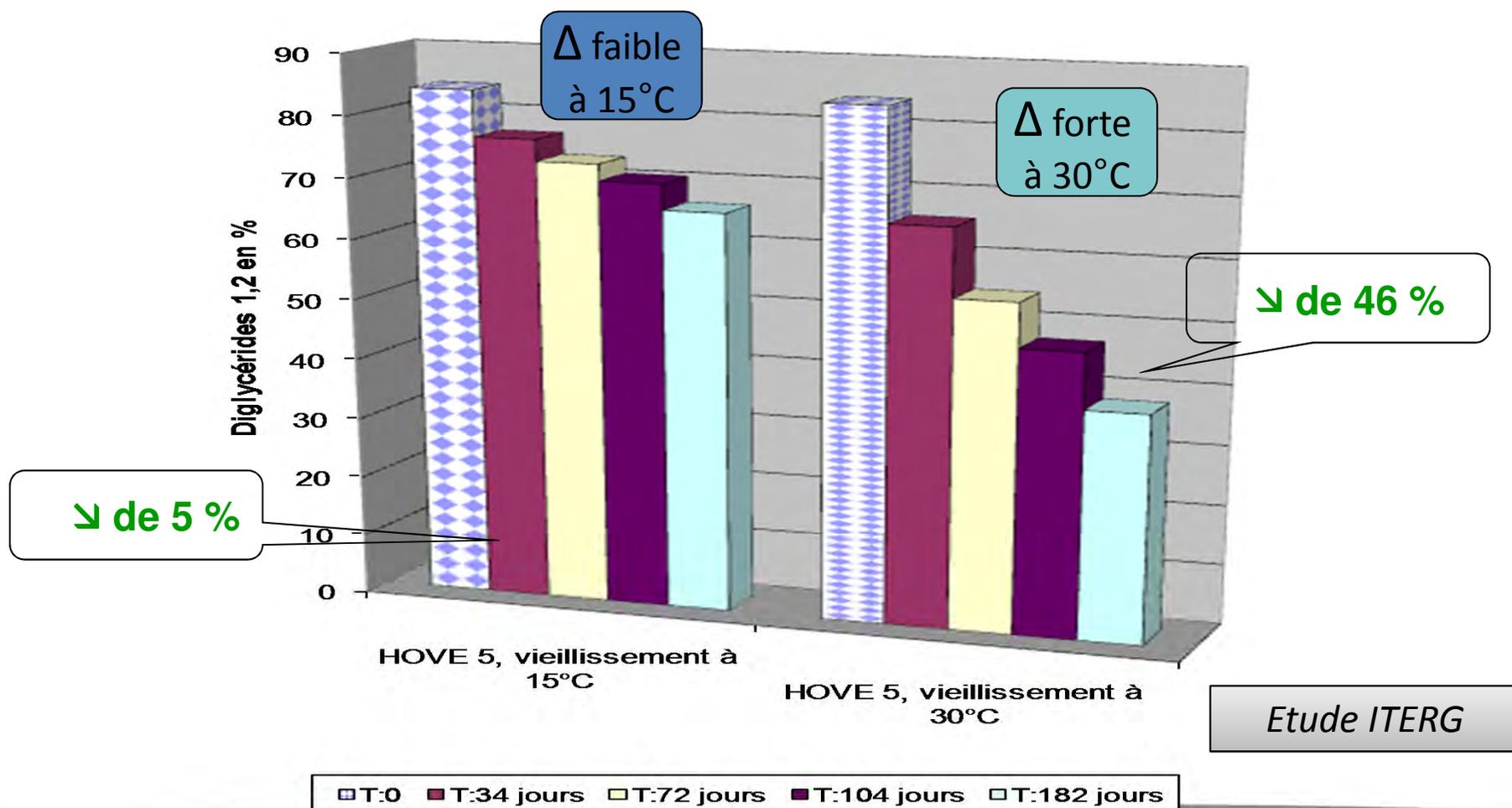
1,2-DG ( % d'aire) < 45 %

→ huile « low grade »



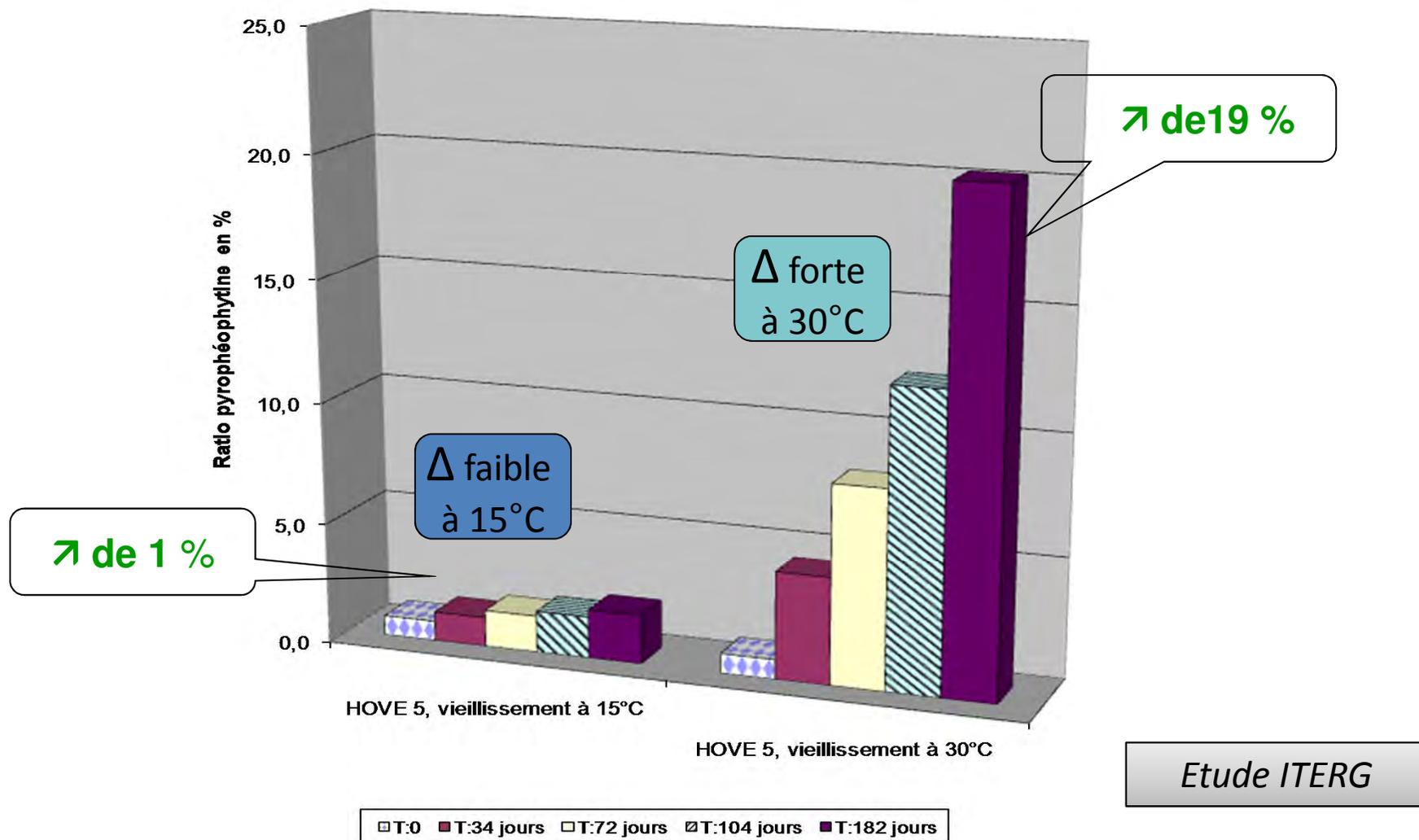
# 1,2-DG et PPA : applications

## 1,2-DG : suivi du vieillissement (6 mois à obscurité, 15°C et 30°C)



# 1,2-DG et PPA : applications

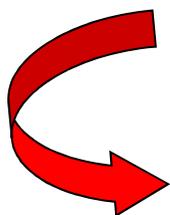
## % PPA : suivi du vieillissement (6 mois à obscurité, 15°C et 30°C)



## 1,2-DG et PPA : applications

### Evolution selon les conditions de vieillissement (Etude ITERG 2006-2008)

	Obscurité, température 20°C	Lumière artificielle température 20°C	Obscurité, température 40°C
Teneur Phéophytines	↓	↓↓	↓
Teneur PPa	→	↓↓	↑↑
% PPA	↑	↑↑	↑↑
% 1,2-DG	↓	↓	↓↓



% PPA et % 1,2 DG très corrélés aux  
conditions de stockage & température

*Etude ITERG*

# 1,2-DG et PPA : applications

## PYROPHEOPHYTINES, DIACYLGLYCEROLS, ALKYL ESTERS IN OLIVE OILS WHICH IS THE MEANING OF?

L.S. Conte<sup>1</sup>, C. Papparusso<sup>1</sup>, M. Marega<sup>1</sup>, G. Cardone<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Food Science University of Udine - I

<sup>2</sup>Chemiservice Monopoli - I



# Conclusion

1. Determination of DAG isomerisation: strong influence of time of storage: in the case of mixtures with fresh extracted olive oils, the high amount of 1,2DAG of the latter could mask the presence of deodorised oils
2. PPPA also seems not always useful to highlight the presence of deodorised oils, as they too are strongly influenced by time of storage
3. Alkyl esters seems could be useful, as they do not depend on time of storage, but on quality of olive fruits, furthermore, they seems more related to theoretic values in the case of mixtures.

The lower will be the limit adopted for this parameter, the higher will be its efficiency

*L.S. Conte<sup>1</sup>, C. Paparusso<sup>1</sup>, M. Marega<sup>1</sup>, G. Cardone<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Dept. of Food Science University of Udine - I*

*<sup>2</sup>Chemiservice Monopoli - I*



# 1,2-DG et PPA : applications

## 8.1 Extra Virgin Olive Oil

Free Fatty Acid Content (FFA):

Peroxides Value (PV)

Absorbency in Ultraviolet

K 232

K 270

Delta K

Moisture and volatile matter (MOI)

Insoluble impurities (INI)



Pyropheophytin A (PPPs)



1,2-Diacylglycerols (DAGs)

Organoleptic analysis

Median of Defects (MeD)

Median of Fruitiness (MeF)

## Australian standard AS5264-2011

### Olive oils & pomace oils

$\leq 0.6$  % m/m oleic acid

$\leq 20.0$  meq O<sub>2</sub>/kg oil

$\leq 2.50$

$\leq 0.22$

$\leq /0.01/$

$\leq 0.2$  % m/m

$\leq 0.1$  % m/m

$\leq 17$  %

$\geq 35$  %

= 0.0

> 0.0

→ Critères de  
« fraîcheur »

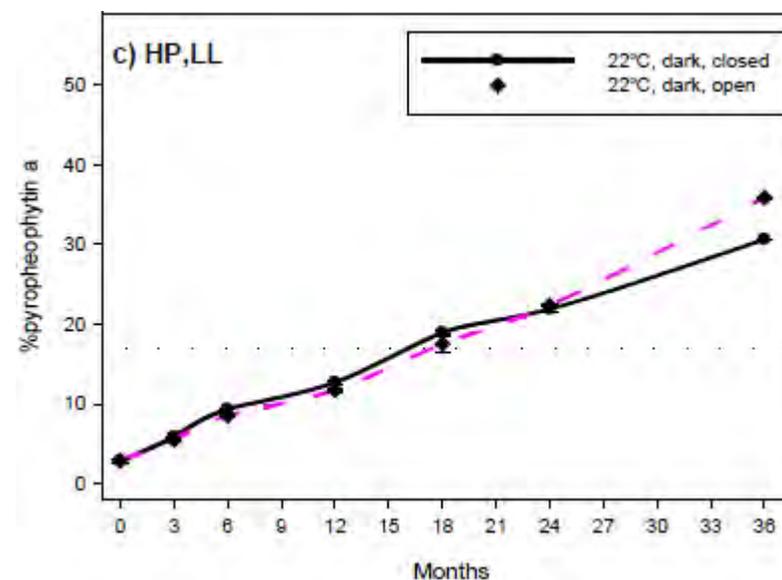
# 1,2-DG et PPA : applications

## The Effect of Storage Conditions on Extra Virgin Olive Oil Quality Ayton, Mailer and Graham RIRDC Publication No. 12/024 (2012)

- Evaluation des critères PPA et 1,2-DG
- Les 2 critères sont affectés par la température de stockage de l'huile → utiles pour évaluer la "fraicheur" de l'huile ou la détection d'huile chauffée
- Point critique pour la PPA → exposés à la lumière, tous les pigments disparaissent (pyrophéophytine & phéophytines)
- L'analyse de la PPA doit être couplée à d'autres méthodes afin d'évaluer la qualité de l'huile d'olive



Australian Government  
Rural Industries Research and  
Development Corporation





# Evolution of some chemical parameters in extra virgin olive oils during storage and commercial life

Milena Marega<sup>(1)</sup>, Martino Barbanera<sup>(2)</sup>  
Sonia Scaramagli<sup>(2)</sup> and Lanfranco Conte<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dept of Food Science University of Udine

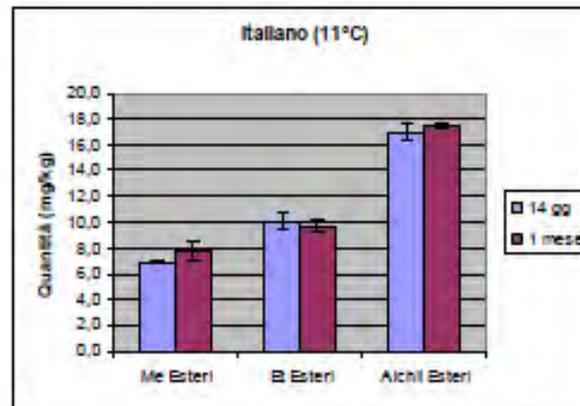
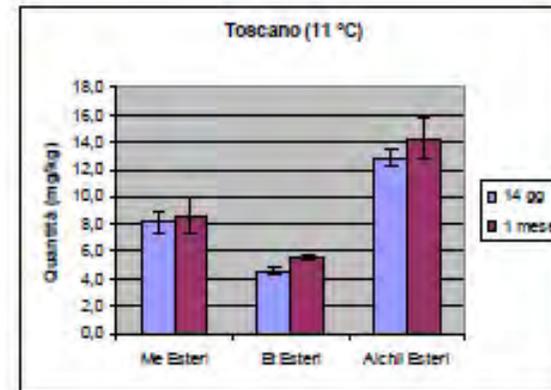
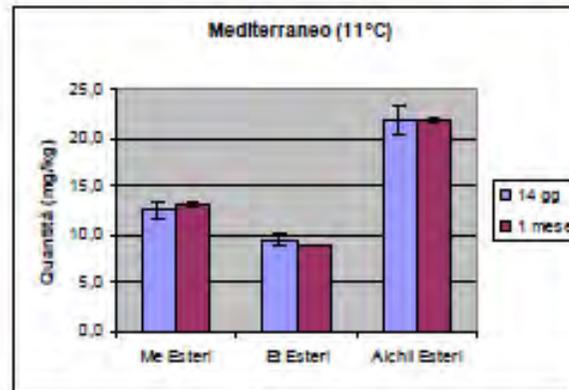
<sup>(2)</sup> COOPITALIA, Bologna

Italy

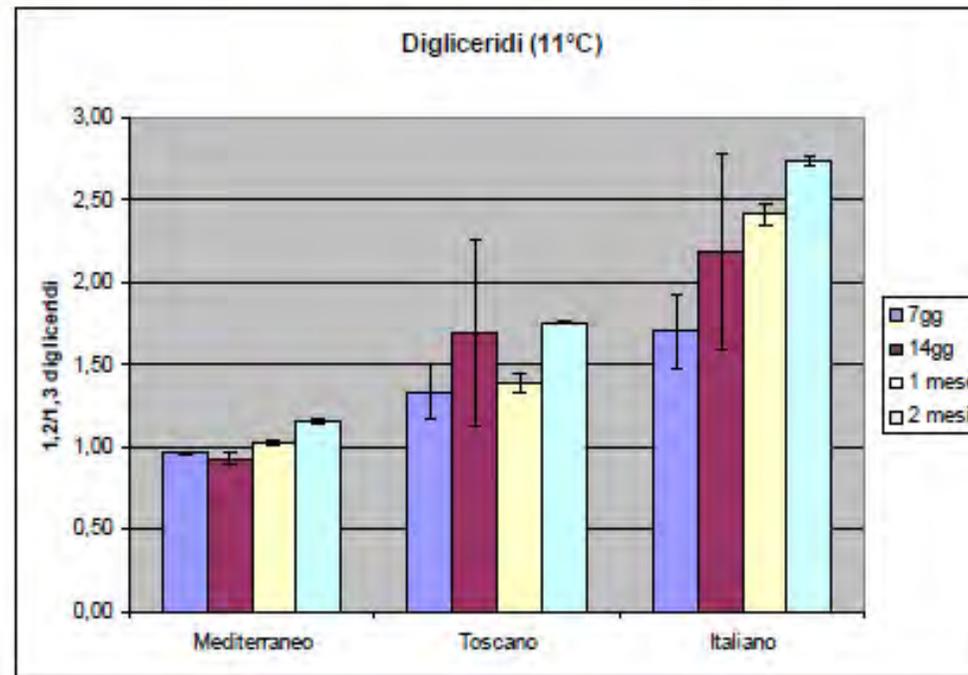


 Euro Fed Lipid 10th Euro Fed Lipid Congress - Fats, Oils and Lipids: From Science and Technology to Health

### 1f. Simulation of "trade platform" to and inside storage area conditions: dark, 11°C Alkyl esters

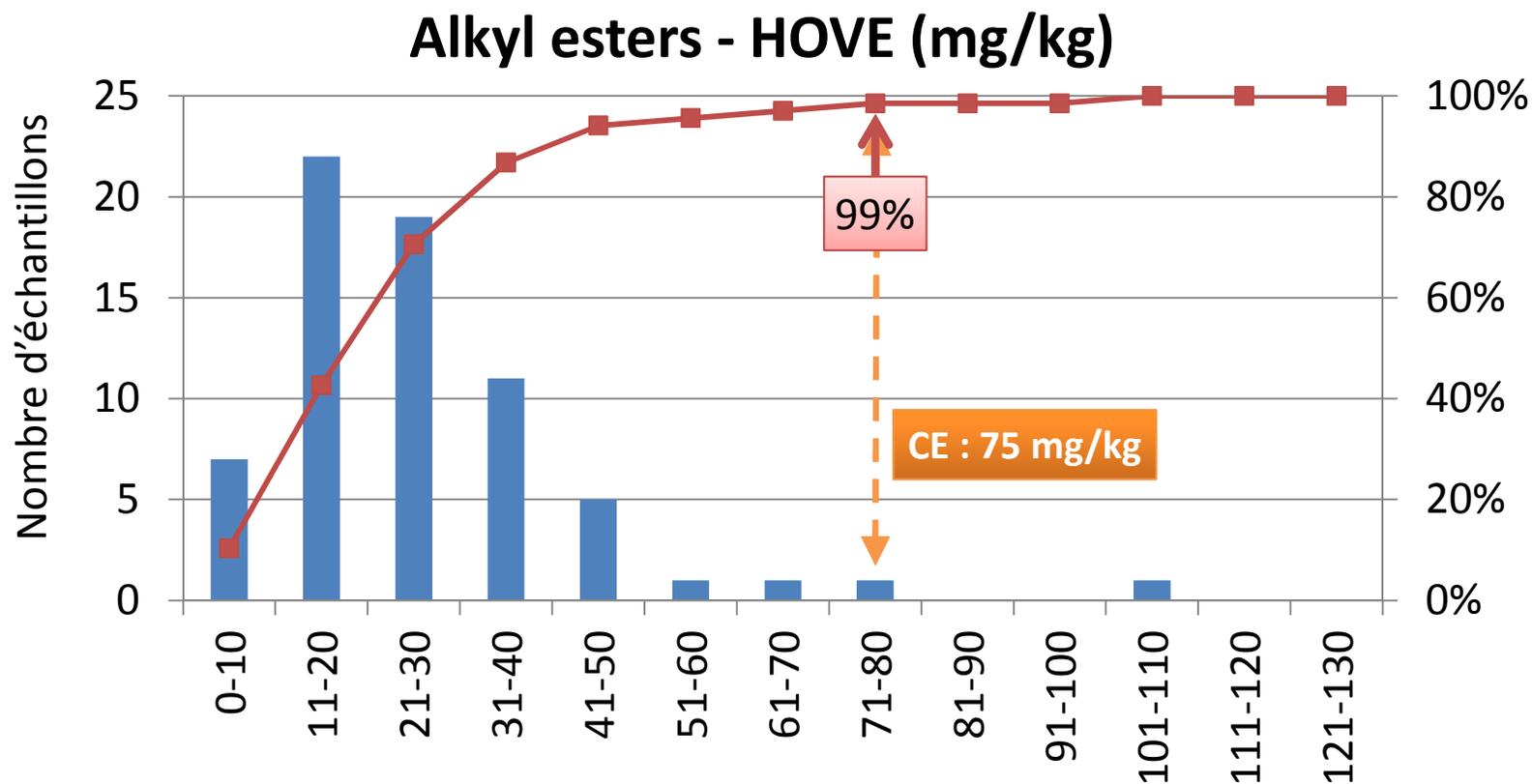


### 1e. Simulation of "trade platform" to and inside storage area conditions: dark, 11°C Diacylglycerols



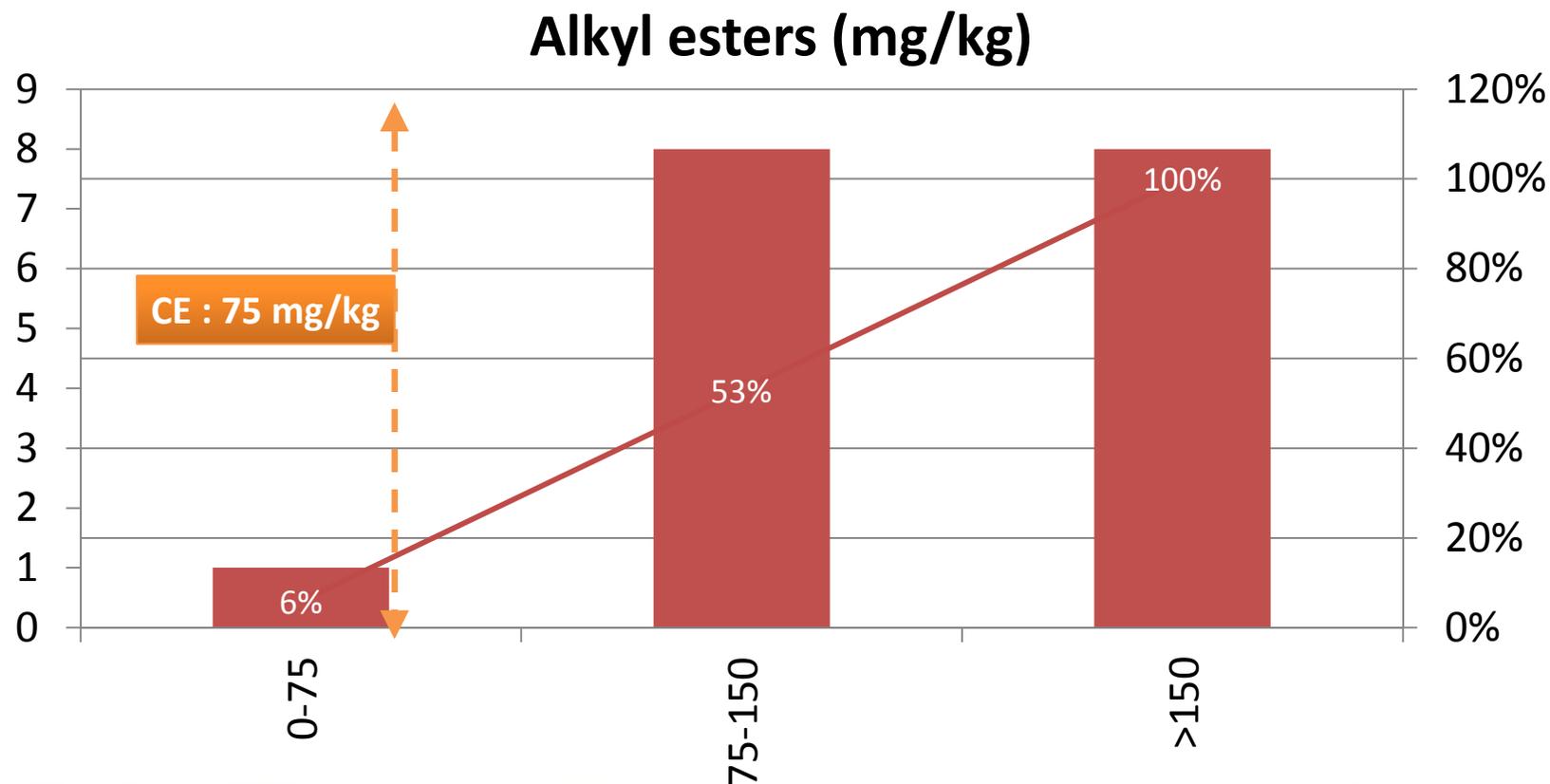
# Application aux huiles d'olive françaises

68 huiles d'olive VE françaises analysées en 2012 (Etude CTO-ITERG)



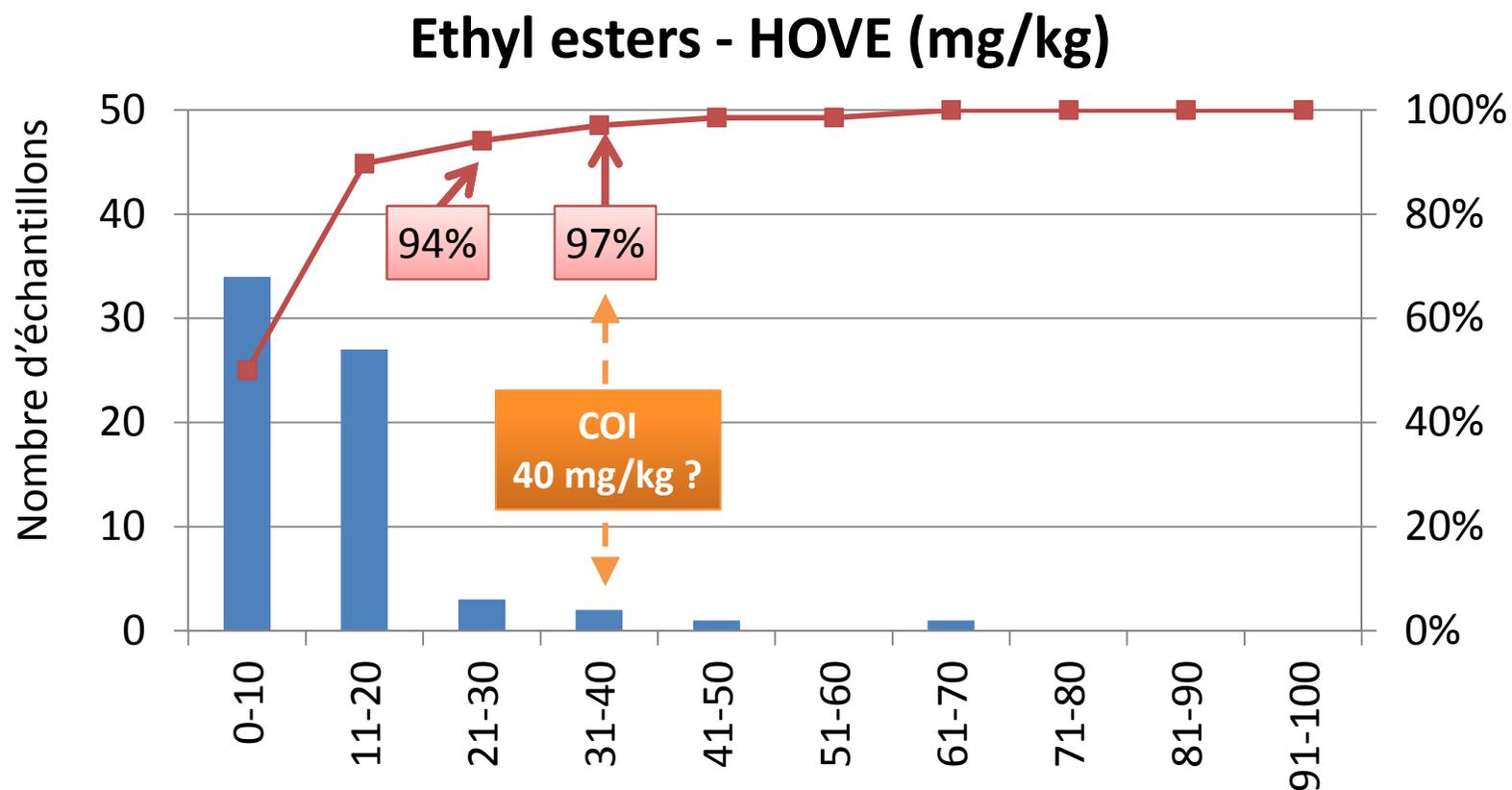
# Application aux huiles d'olive françaises

17 huiles d'olive « fruité noir » analysées en 2012 (Etude CTO-ITERG)



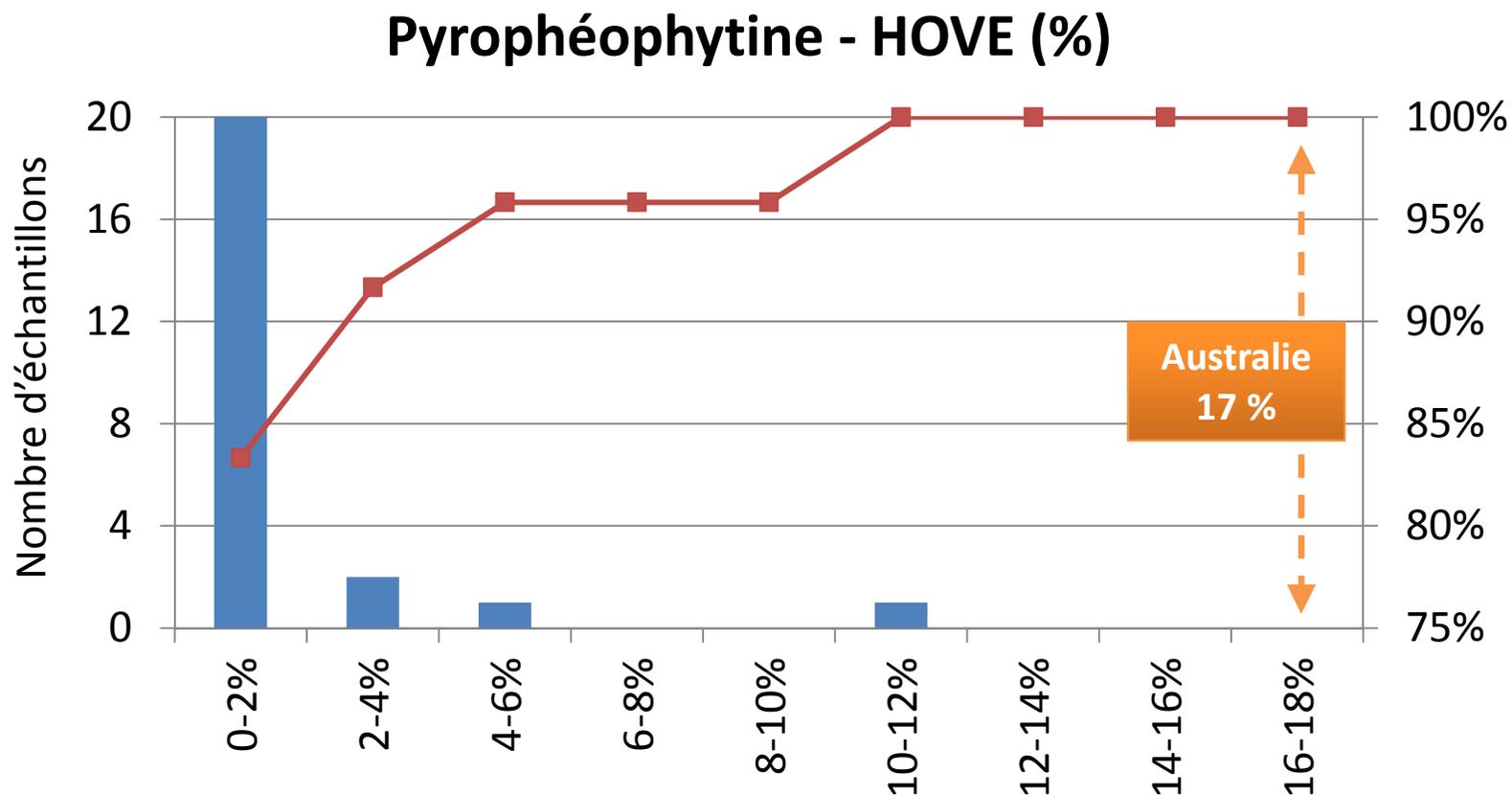
# Application aux huiles d'olive françaises

68 huiles d'olive VE françaises analysées en 2012 (Etude CTO-ITERG)



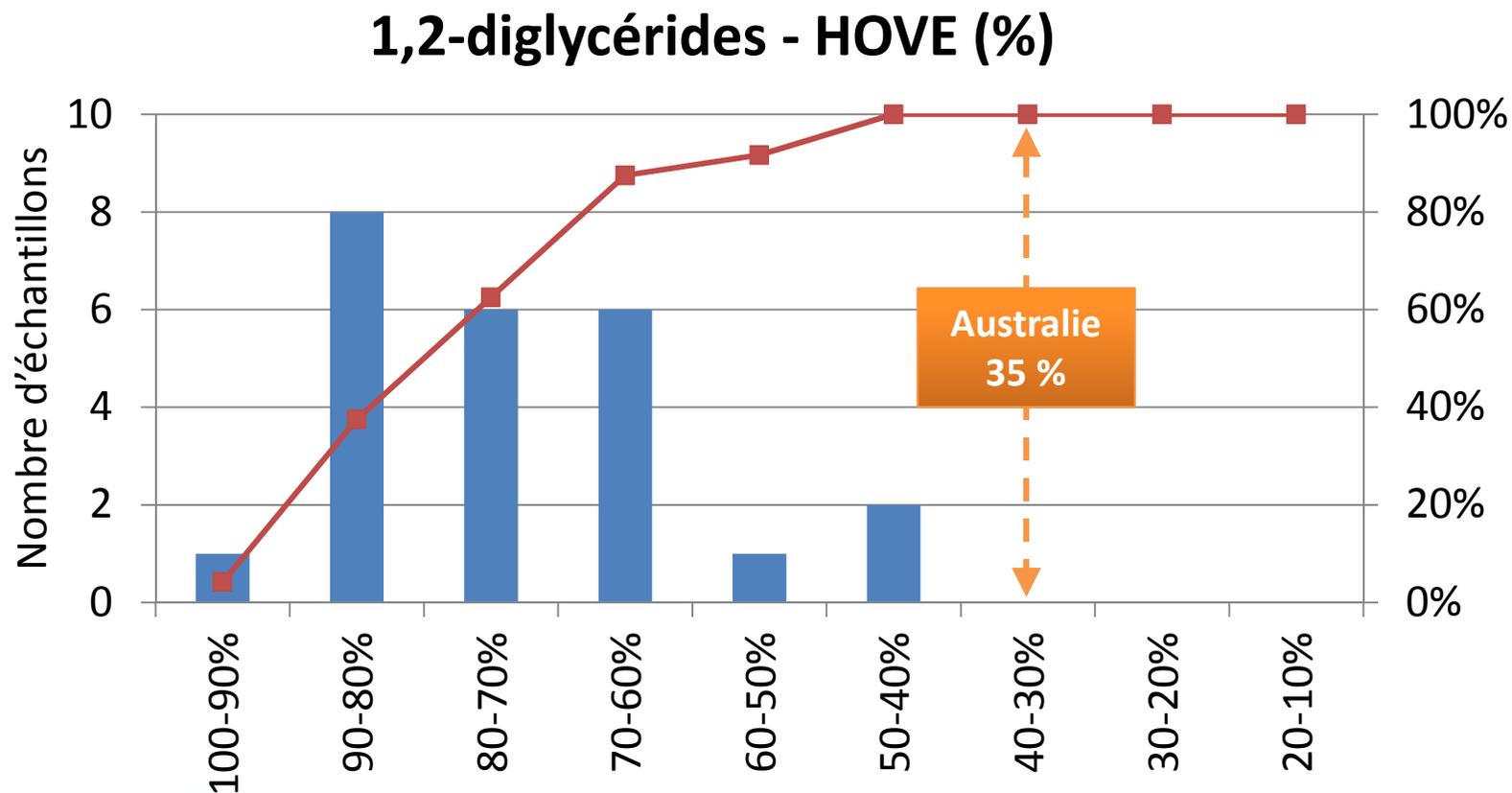
# Application aux huiles d'olive françaises

24 huiles d'olive VE françaises analysées en 2012 (Etude CTO-ITERG)



# Application aux huiles d'olive françaises

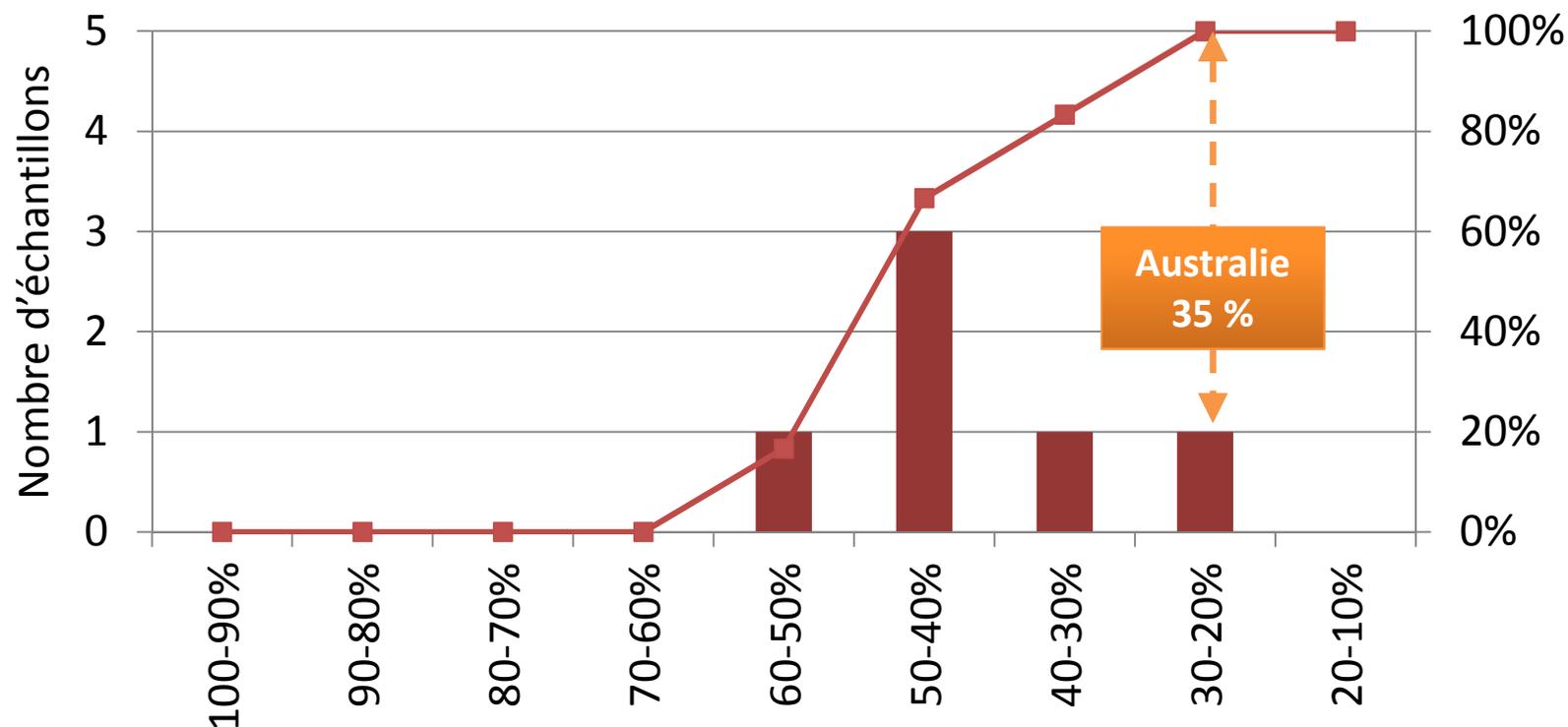
24 huiles d'olive VE françaises analysées en 2012 (Etude CTO-ITERG)



# Application aux huiles d'olive françaises

6 huiles d'olive « fruité noir » analysées en 2012 (Etude CTO-ITERG)

## 1,2-diglycérides - Fruité noir (%)



# Conclusions

- La future limite du COI pour la teneur en esters éthyliques (40 mg/kg) est **légèrement plus sévère que la précédente** (alkyl esters = 75 mg/kg) pour les huiles d'olive françaises de qualité « vierge extra »
- **La limite de 17 % pour le % de pyrophéophytine est respectée** par les huiles d'olive françaises de qualité « vierge extra » examinées en 2012
- **La limite de 35% pour les 1,2-diglycérides est respectée** par les huiles d'olive françaises de qualité « vierge extra » examinées en 2012

Mais ces 2 derniers critères évoluant au cours du stockage, qu'en est-il en fin de DLUO ?

## *Expertise analytique = une équipe*



### Contacts:

jl.coustille@iterg.com  
f.lacoste@iterg.com

f.dejean@iterg.com  
l.lagardère@iterg.com



**DES QUESTIONS ?**

**MERCI DE VOTRE ATTENTION**

