



« La chimiométrie pour le contrôle
qualité du futur. »

Pr N DUPUY

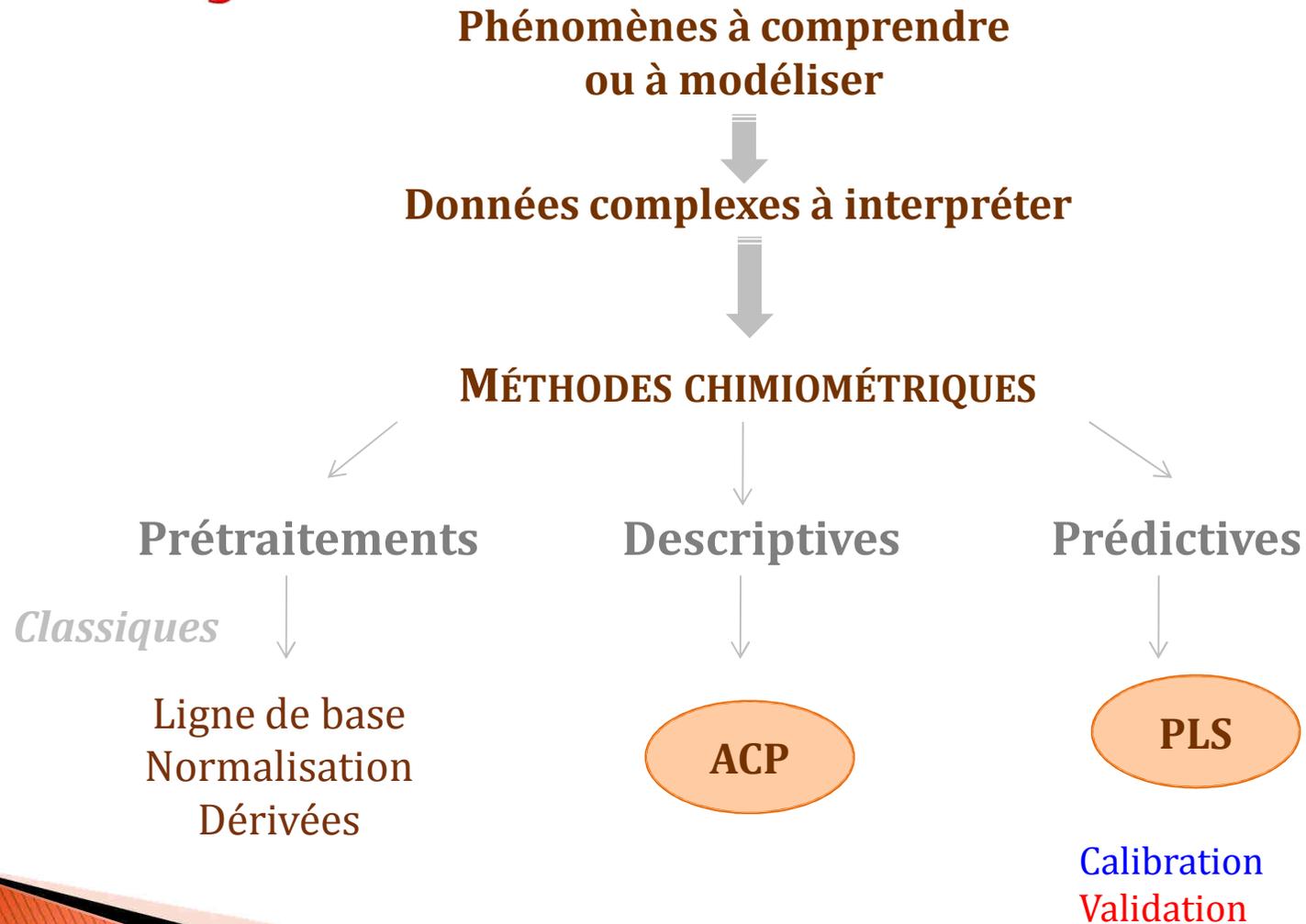


La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

- ▶ Utilisation des mathématiques et des méthodes statistiques pour sélectionner les expériences– Plans d'expériences.
- ▶ Extraire un maximum d'information lors de l'analyse de données multivariées (GC, HPLC, MIR...). Le but est de classifier, de suivre un process, de quantifier...

La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

Méthodologie



La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

Analyse en composantes principales (ACP)

- ▶ C'est une méthode de projection qui permet d'extraire l'information (variance) à partir de grandes banques de données
- ▶ On crée des espaces multidimensionnels (matrices avec plusieurs variables corrélées ou non entre elles)
- ▶ L'interprétation des résultats se fait à l'aide de graphiques simples qui conduisent à la mise en évidence de classes ou de résultats abhérents,

La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

ACP



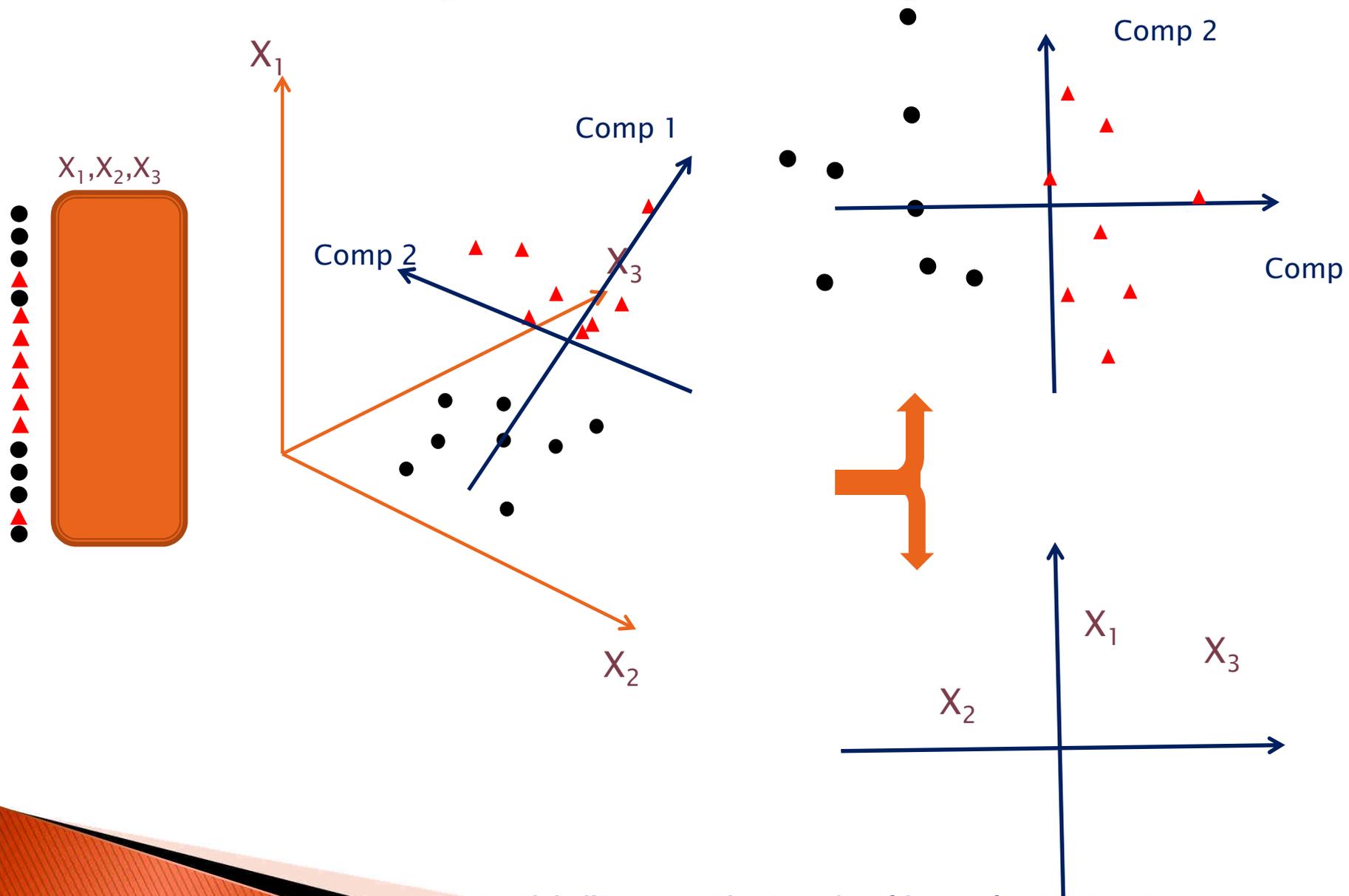
Représentation simplifiée de la structure des données dans un nouvel espace réduit dans le but de faire apparaître des groupes

Echantillons	Variables
1	
2	
3	
...	
n	

ACP sur les valeurs mesurés

Permet de faire ressortir les caractéristiques des échantillons et de faire le lien avec les valeurs mesurées

La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur



La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

Modèles Quantitatifs: PLS

Echantillons	Valeurs mesurées
	...
1	
2	
3	
...	
n	

2/3 des échantillons en calibration

1/3 des échantillons en prédiction

Calibration

2/3 des échantillons + Algorithme de calcul → Modèle de régression RMSEC, R^2

Prédiction

Modèle de régression + Valeurs mesurées → RMSEP, Q^2
Obtention des valeurs à prédire et comparaison avec les valeurs mesurées

La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

Diagnostics

Pour le modèle RMSEC, R^2
On cherche RMSEC petit et $R^2 > 0,80$

Pour la prédiction RMSEP, Q^2
On cherche RMSEP petit et $Q^2 > 0,70$ (données chimiques)
On cherche RMSEP petit et $Q^2 > 0,50$ (données biologiques)

R^2 est toujours meilleur que Q^2
La différence entre R^2 et Q^2 ne doit pas être trop grande
La différence entre RMSEC et RMSEP ne doit pas être trop grande

La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

La traçabilité : Pourquoi ? Qui est concerné ?

TRAÇABILITÉ devient la **priorité n°1** des industriels ces dernières années.
Dans le secteur agroalimentaire, deux enjeux sont fondamentaux :

- 1^{ère} enjeu : sécurité sanitaire des consommateurs
- 2^e enjeu : protection d'un produit (terroir, savoir faire de fabrication) par la création de label :
 - sur le plan national → AOC
 - sur le plan Européen → AOP

La traçabilité est définie en 1987 par la norme  NF E ISO 8402 comme:

" l'aptitude à retrouver l'historique d'une entité au moyen d'identifications enregistrées "



Dans le domaine scientifique, la traçabilité est un thème crucial depuis les années 80

Kowalski , 1984, Analytica Chimica Acta, Volume 162, 1 August 1984, Pages 241-251
B. Kowalski, CAC 2006, Brésil

Prediction of wine quality from chemical measurements by partial least-squares regression modeling.



La chimiométrie pour le contrôle qualité du futur

La traçabilité : Pourquoi ? Qui est concerné ?

Tous les secteurs sont touchés :

- textile;
- gestion des déchets;
- aéronautique;
- pharmaceutique...



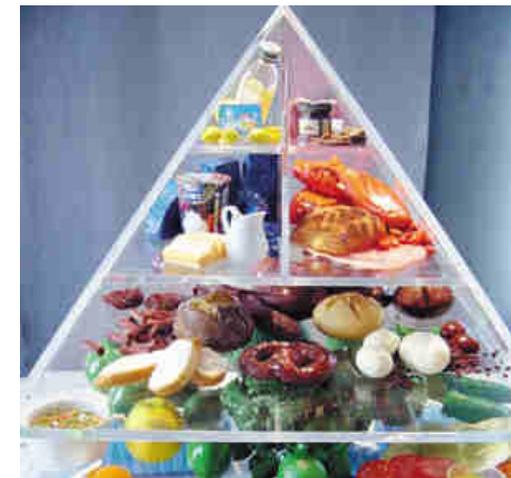
Mais le problème de traçabilité touche essentiellement les industries agroalimentaires



Application dans l'industrie **OLÉICOLE**



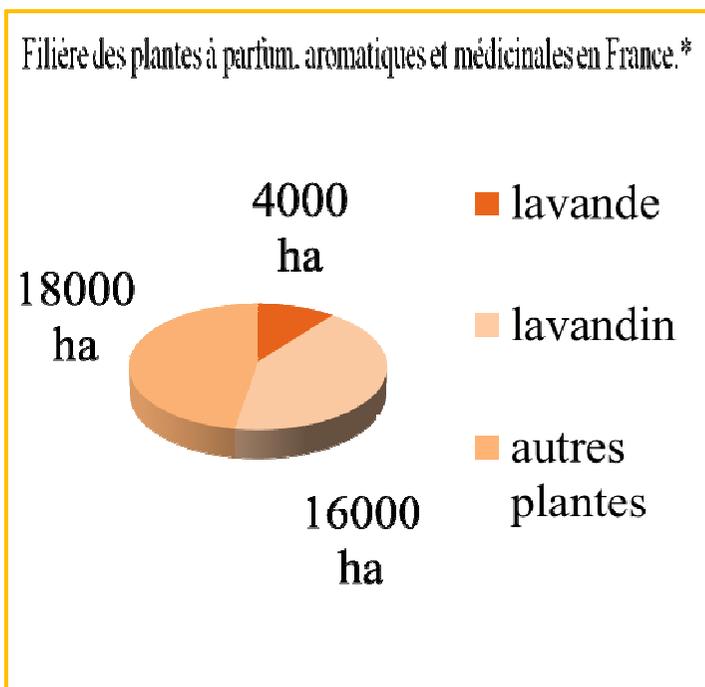
L'industrie des **HE**



Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

➤ Lavande et lavandin : espèces végétales implantées en région PACA

Thèse S. Lafhal, collaboration: I. Bombarda, P. Vanloot



HE lavandin : 30 euros / litre

HE lavande : 150 euros / litre

HE lavande AOP ** : 300 euros / litre

- Épillets latéraux placés en bas
- Composition chimique HE

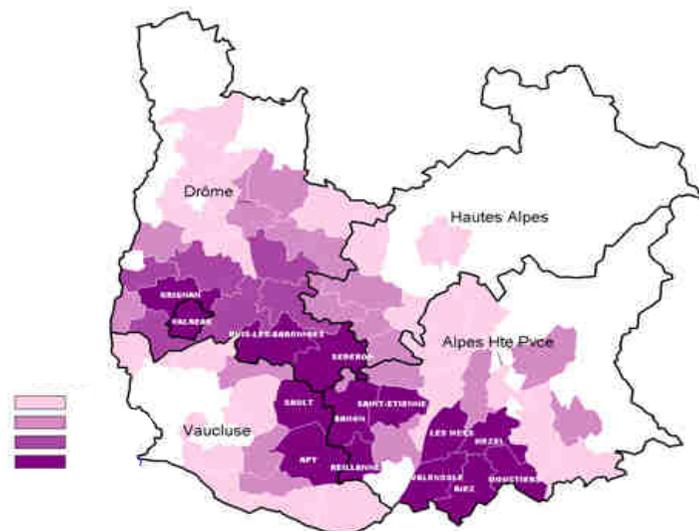
*Chiffres publiés dans le rapport d'activités 2012 d'AgriMer

** Appellation d'origine protégée

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

➤ 145 échantillons

AB : Abrial
GR : Grosso
SP : Super
SU : Sumian
FI : Fine
MA : Maillette
MT : Matherone



✓ 80 HE de lavandin :

- Alpes-de-Haute-Provence; Ardèche; Drôme et Vaucluse.
- 16AB; 37 GR; 16 SU et 22 SP.

✓ 55HE de lavande :

- 21 FI; 28 MA et 16 MT

L'étude concerne 3 années de récolte
2012, 2013 et 2014

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale



Les huiles essentielles de lavande et de lavandin



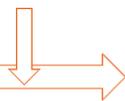
Ordre - Lamiales



Famille - Lamiacées



Genre - *Lavandula*



Espèce - *angustifolia*

Hybride - *angustifolia x latifolia*



Variétés

Variétés

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

Méthodes de caractérisation

Analyses sensorielles

- Expert



Analyses physiques

- Indice de réfraction
- Pouvoir rotatoire
- Solubilité ...



Analyses chimiques

- Indice aldéhydes
- Acidité
- Indice esters
- Indice phénols ...



○ Chromatographie

- ✓ Gazeuse (CG, CG chirale, CG olfactive ...)
- ✓ Liquide (CL, CL chirale, CL-SM...)

○ Spectroscopie

- ✓ UV-Visible
- ✓ Moyen infrarouge
- ✓ Proche infrarouge
- ✓ Raman ...

Chimiométrie

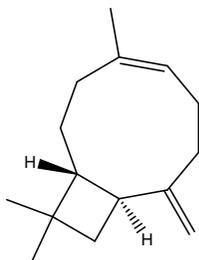
- ACP
- PLS
- PLS-DA ...

} Multitude d'outils performants

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

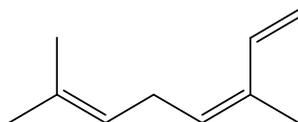
La composition chimique et distribution énantiomérique

Composés terpéniques (n=8, n*=5)

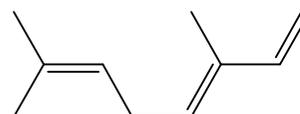


β -caryophyllène

4,96 – 1,79



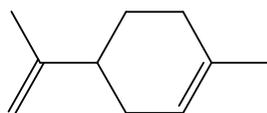
cis- β -ocimène



trans- β -ocimène

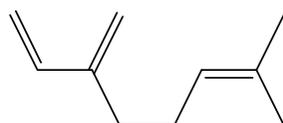
3,80 – 1,60

lavandin et lavande



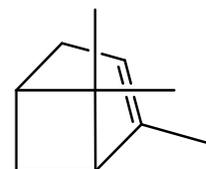
limonène

0,19 – 0,71



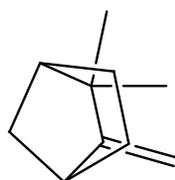
β -myrcène

0,38 – 0,46



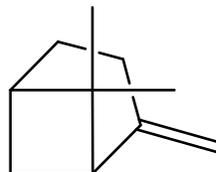
α -pinène

0,10 – 0,24



camphène

0,12 – 0,21



β -pinène

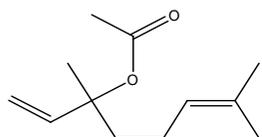
0,04 – 0,20

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

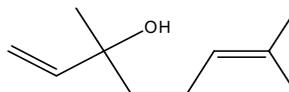
La composition chimique et distribution énantiomérique

Composés terpéniques oxygénés (n=9, n*=8)

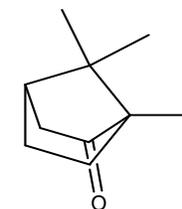
lavandin et lavande



acétate de linalyle
39,40 – 29,08



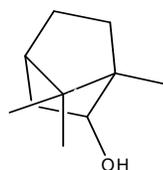
linalol
28,58 – 36,74



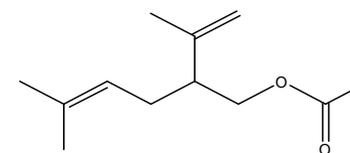
camphre
0,39 – 6,71



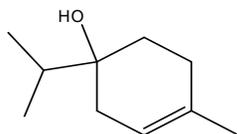
eucalyptol
3,84 – 6,18



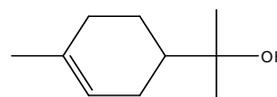
bornéol
1,22 – 3,80



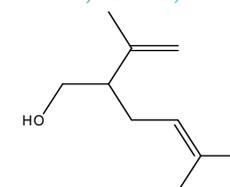
acétate de lavandulyle
3,61 – 1,50



terpinèn-4-ol
2,12 – 1,36



α -terpinéol
0,74 – 0,91



lavandulol
0,90 – 0,50

Sur les 17 composés majoritaires (> 0,5% CG) : 13 composés chiraux

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

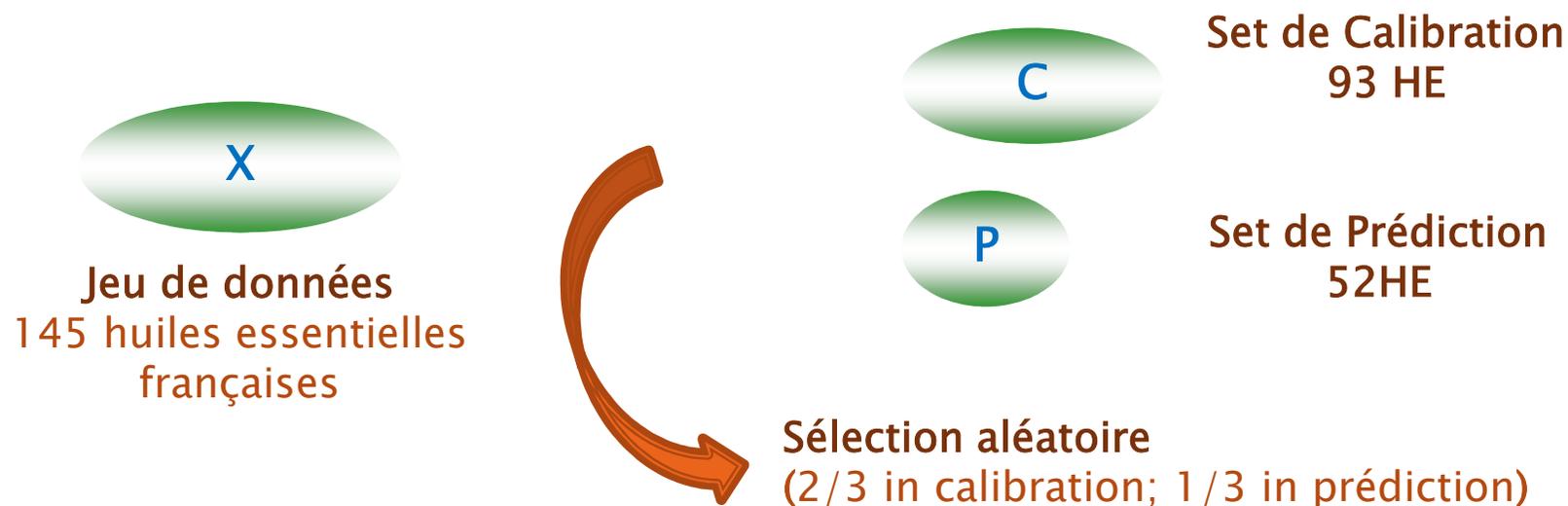
Résultats et discussions

La composition chimique (% relatif CG)

Composés	Lavandin				Lavande		
	AB	GR	SP	SU	MA	MT	FI
acétate de linalyle*	25,47	31,13	38,02	21,72	40,01	39,98	38,22
linalol*	34,72	33,79	35,32	43,13	39,09	19,74	26,92
camphre*	9,18	6,90	4,70	6,07	0,56	0,27	0,33
eucalyptol + <i>cis</i> - β -ocimène	8,41	5,23	3,55	7,52	1,43	5,95	4,13
β -caryophyllène*	2,62	1,76	1,36	1,43	3,67	6,12	5,09
<i>trans</i> - β -ocimène	2,89	0,29	1,49	1,72	1,02	7,42	2,95
bornéol*	2,96	3,11	2,92	6,20	1,72	0,83	1,11

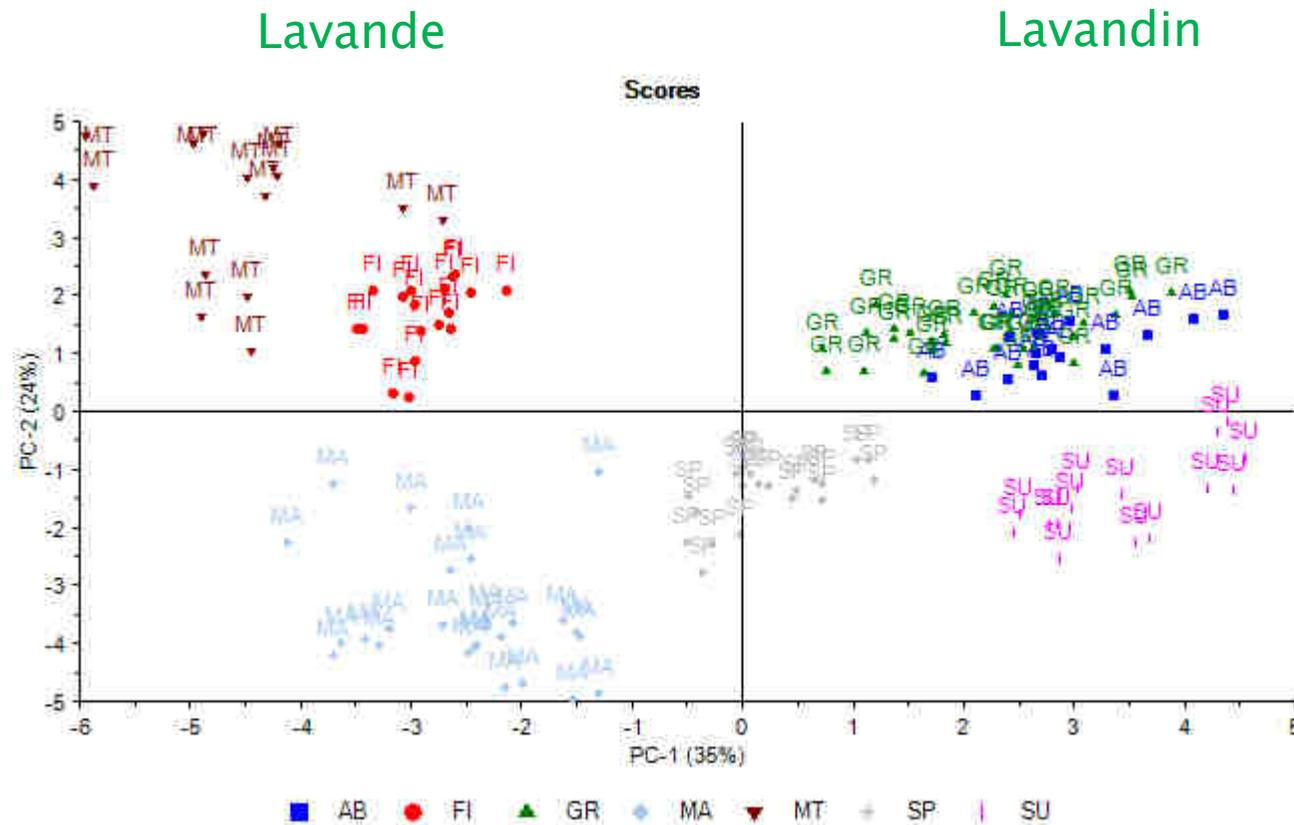
Différence lavande/lavandin : essentiellement due à la teneur en camphre

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale



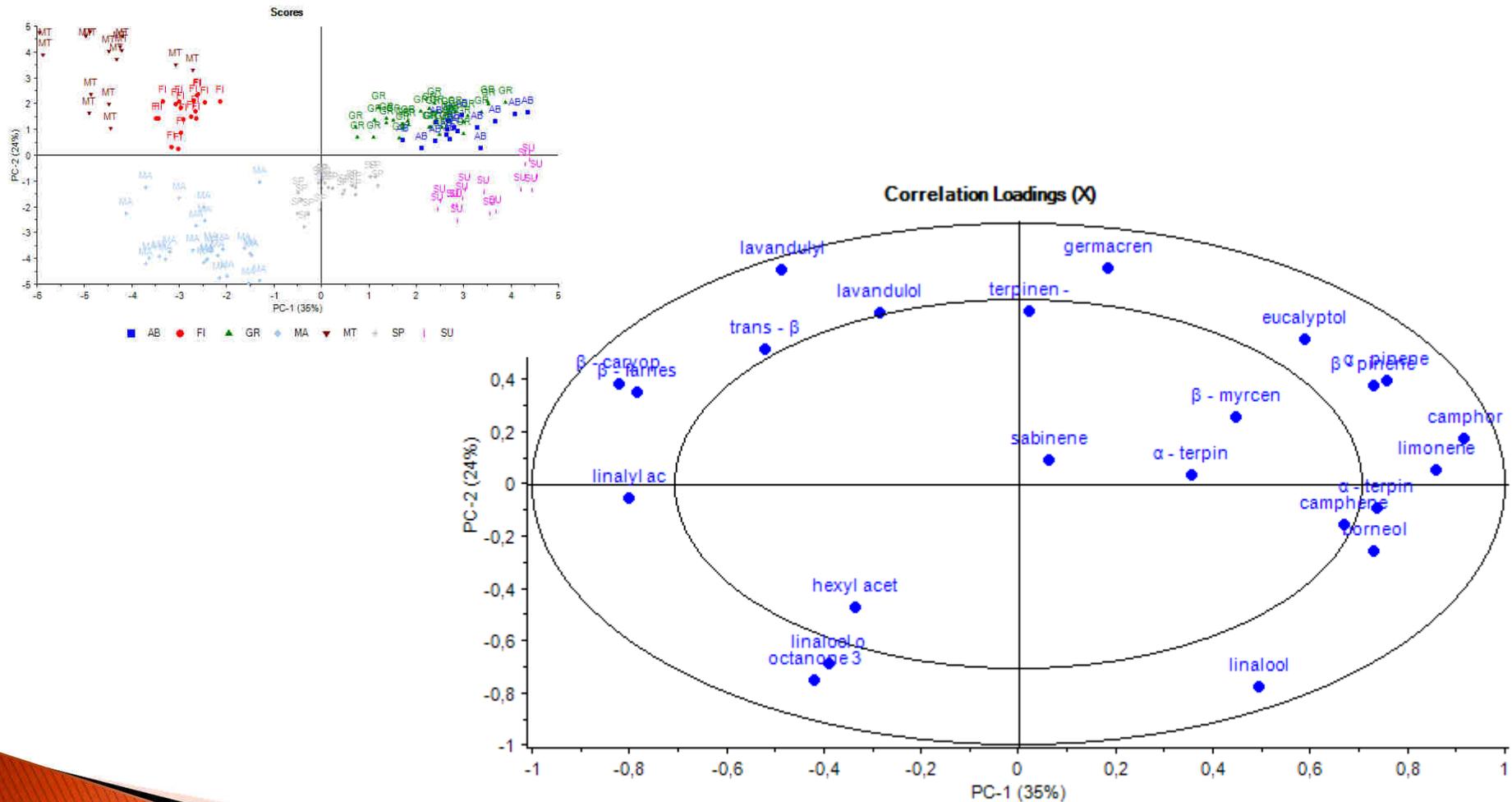
Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

Analyse en composantes Principales des données GC



Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

Analyse en composantes Principales des données GC



Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

Matrice de confusion des espèces prédites

HE	variété	Nombre de variables latentes	Abrial (n =5)	Grosso (n =12)	Super (n =7)	Sumian (n = 7)	Fine (n =7)	Maillette (n =10)	Matherone (n = 5)
lavandin	Abrial	4	5	0	0	0	0	0	0
	Grosso	4	0	12	0	0	0	0	0
	Super	6	0	0	7	0	0	0	0
	Sumian	4	0	0	0	5	0	0	0
lavande	Fine	3	0	0	0	0	5	0	0
	Maillette	3	0	0	0	0	0	10	0
	Matherone	3	0	0	0	0	0	0	4

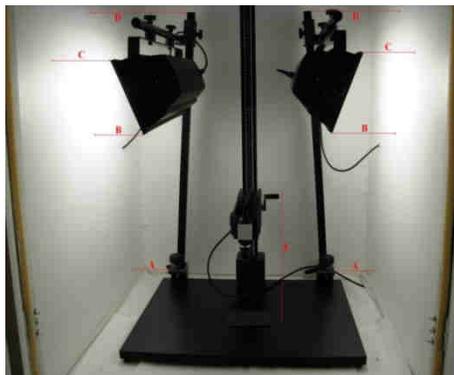
0 faux positifs et 5 faux négatifs

Identification d'huiles essentielles de lavande et de lavandin en chromatographie gazeuse. Discrimination variétale

La discrimination variétale pour les HE de Lavande ou pour les HE de lavandins est réalisable par les méthodes analytiques classiques avec de très bons résultats

Discrimination des variétés d'olives par imagerie numérique des noyaux et analyse chimométrique (1500 noyaux /an, 3-4 ans)

Collaboration: J. Artaud, P. Vanloot



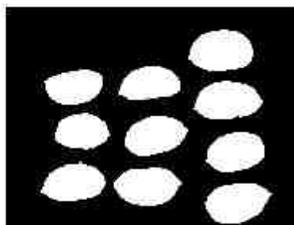
Réalisation d'un modèle de prédiction chimométrique

Prise de photos

Extraction des données des images *103 variables caractérisant la*



Étiquetage

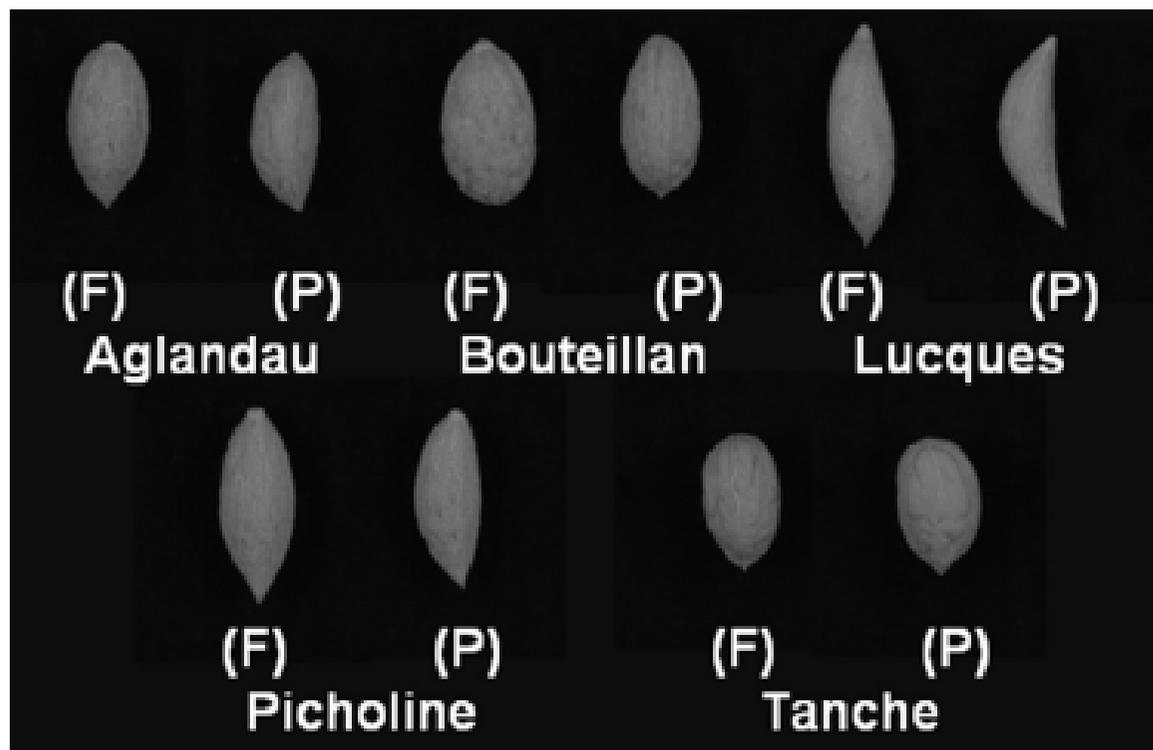
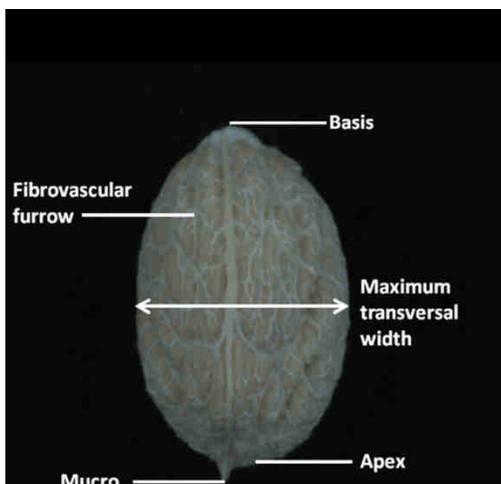


Découpage

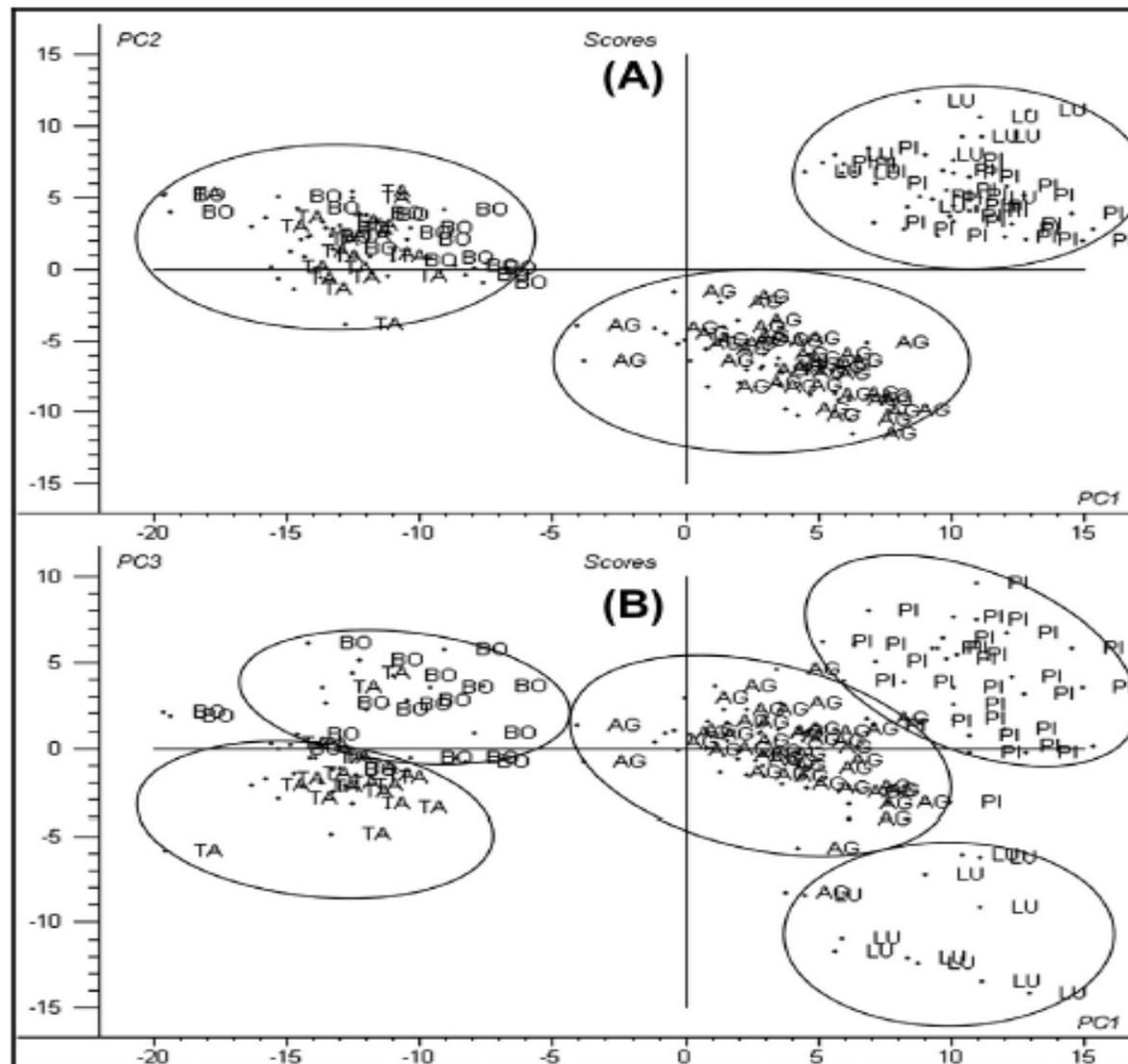
...

noyau 1	Forme	Couleur	Texture
noyau 2			
...			

Discrimination des variétés d'olives par imagerie numérique des noyaux et analyse chimiométrique (1500 noyaux /an, 3-4 ans)



Discrimination des variétés d'olives par imagerie numérique des noyaux et analyse chimiométrique (1500 noyaux /an, 3-4 ans)



Discrimination des variétés d'olives par imagerie numérique des noyaux et analyse chimométrique (1500 noyaux /an, 3-4 ans)

Confusion matrix obtained in prediction for front, profile and front + profile combined data (AG = Aglandau, BO = Bouteillan, LU = Lucques, PI = Picholine, TA = Tanche).

		Predicted class					Correlation	RMSEP	SEP	Bias	Elements
		TA	PI	LU	BO	AG					
<i>FRONT + PROFILE</i>											
Real class	TA (7)	7	0	0	0	0	0.942	0.128	0.129	-0.010	43
	PI (10)	0	10	0	0	0	0.944	0.146	0.146	0.024	43
	LU (4)	0	0	4	0	0	0.930	0.114	0.115	-0.011	43
	BO (6)	0	0	0	6	0	0.930	0.131	0.130	0.023	43
	AG (16)	0	0	0	0	16	0.941	0.165	0.165	-0.027	43
<i>FRONT</i>											
Real class	TA (7)	7	0	0	0	0	0.922	0.152	0.153	-0.018	43
	PI (10)	0	10	1	0	0	0.890	0.201	0.200	0.037	43
	LU (4)	0	1	4	0	0	0.861	0.162	0.160	-0.034	43
	BO (6)	0	0	0	6	0	0.901	0.155	0.155	0.028	43
	AG (16)	0	0	0	0	16	0.902	0.211	0.213	-0.013	43
<i>PROFILE</i>											
Real class	TA (7)	7	0	0	0	0	0.893	0.167	0.169	0.005	43
	PI (10)	0	10	0	0	0	0.909	0.184	0.185	0.020	43
	LU (4)	0	0	4	0	0	0.942	0.098	0.099	0.001	43
	BO (6)	0	0	0	6	0	0.915	0.149	0.144	0.044	43
	AG (16)	0	0	0	0	16	0.885	0.254	0.247	-0.070	43

Discrimination des variétés d'olives par imagerie numérique des noyaux et analyse chimiométrique (1500 noyaux /an, 3-4 ans)

La discrimination variétale pour les olives de table est réalisable en utilisant l'imagerie numérique avec de très bons résultats



Analyse d'un mélange d'épices commercial (galanga, gingembre, poivre, estragon, marjolaine)

Collaboration: VANALYSE

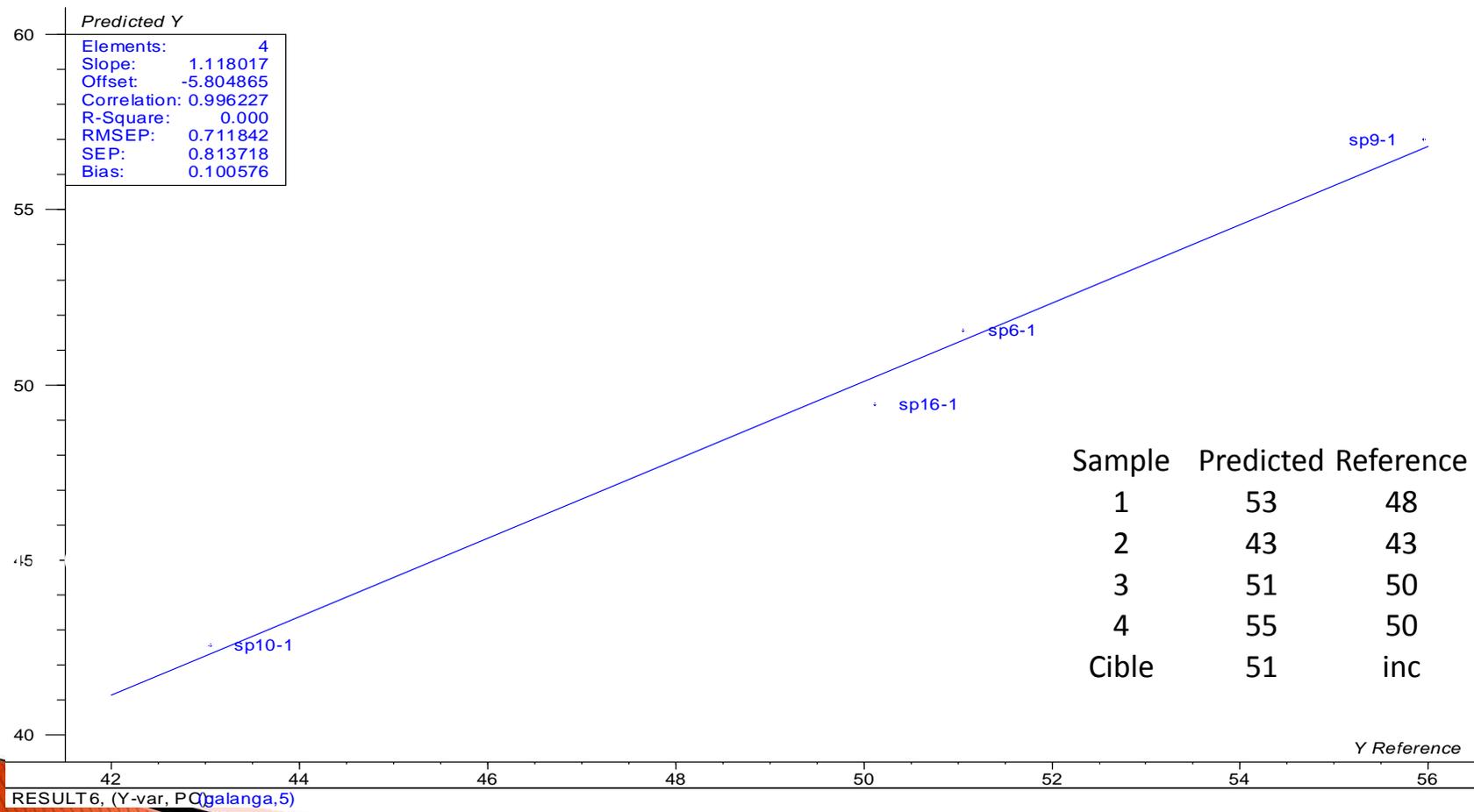


Démarche Création d'un plan d'expériences autour de la valeur cible

	Galanga (g)	Gingembre (g)	Poivre (g)	Estragon (g)	Marjolaine (g)
Axial01	34	18,5	9,2	1,7	5,2
Axial02	34	18,5	9,2	5,2	1,7
Axial03	34	18,5	15,2	1,7	1,7
Axial04	34	36	9,2	1,7	1,7
Axial05	54	18,5	9,2	1,7	1,7
End1	40	23,75	11	2,75	1
End2	40	23,75	11	1	2,75
End3	40	23,75	8	2,75	2,75
End4	40	15	11	2,75	2,75
End5	30	23,75	11	2,75	2,75
Vertice1	30	15	8	1	8
Vertice2	30	15	8	8	1
Vertice3	30	15	20	1	1
Vertice4	30	50	8	1	1
Vertice5	70	15	8	1	1
cp01	38	22	10,4	2,4	2,4
cp02	38	22	10,4	2,4	2,4
cp03	38	22	10,4	2,4	2,4

Analyse d'un mélange d'épices commercial (galanga, gingembre, poivre, estragon, marjolaine)

Création d'un modèle pour chaque épice



Echan	Galanga	Gingembre	Poivre	Estragon	Marjolaine
A	51	26	13	3,6	1,8

Dans ce cas les proportions des épices sont déterminés

CONCLUSION

Données analytiques associées aux traitements chimiométriques = alternative pour résoudre le problème de traçabilité dans le secteur des HE
→ détermination variétale



• dans le secteur oléicole:



Reconnaissance variétale des olives par imagerie des noyaux

• Possibilité d'appliquer ce travail dans d'autres secteurs pour résoudre des problèmes de traçabilité.