



# MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DES FINANCES ET DE LA SOUVERAINETÉ INDUSTRIELLE ET NUMÉRIQUE

*Liberté*  
*Égalité*  
*Fraternité*

Service commun des laboratoires  
DGCCRF – DGDDI



**MINISTÈRE  
DE L'ÉCONOMIE,  
DES FINANCES  
ET DE LA SOUVERAINETÉ  
INDUSTRIELLE ET NUMÉRIQUE**

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*



**cecm**  
Club d'Expertise Chimique  
de Méditerranée

# **LES FRAUDES DANS LES HUILES D'OLIVE**

Par Laurent Queirolo

Responsable du Domaine des Corps Gras

Journée du CECM, le 28/06/2024

# Sommaire

## 1. Tszszitre de partie

- a. Sous-titre de partie
- b. Sous-titre de partie
- c. Sous-titre de partie
- d. Sous-titre de partie
- e. Sous-titre de partie

## 2. Titre de partie

- a. Sous-titre de partie
- b. Sous-titre de partie

## 3. Titre de partie

- a. Sous-titre de partie
- b. Sous-titre de partie
- c. Sous-titre de partie

## 4. Titre de partie

- a. Sous-titre de partie
- b. Sous-titre de partie
- c. Sous-titre de partie

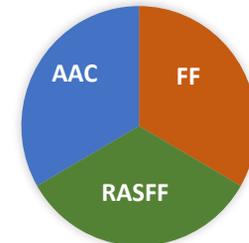
# 1. Chiffres, tendances

# Quelques chiffres

Chiffres avancés par le réseau européen Alerte et Coopération (Alert & Cooperation Network, ACN) qui inclut des informations partagées par :

- Rapid Alert System for Food and Feed Network (RASFF)
- Administrative Assistance and Cooperation Network (AAC)
- Agri-Food Fraud Network (FFN)

Alert and Cooperation Network



# Quelques chiffres

Caractérisation des activités frauduleuses:

- Violation des règles UE (article 1(2) R(UE)2017/625
- Tromperie du consommateur par non-révélation des vraies caractéristiques du produit
- Gain direct ou indirect par l'auteur des faits
- Intentionnalité: fortes raisons et preuves que la non-conformité est intentionnelle

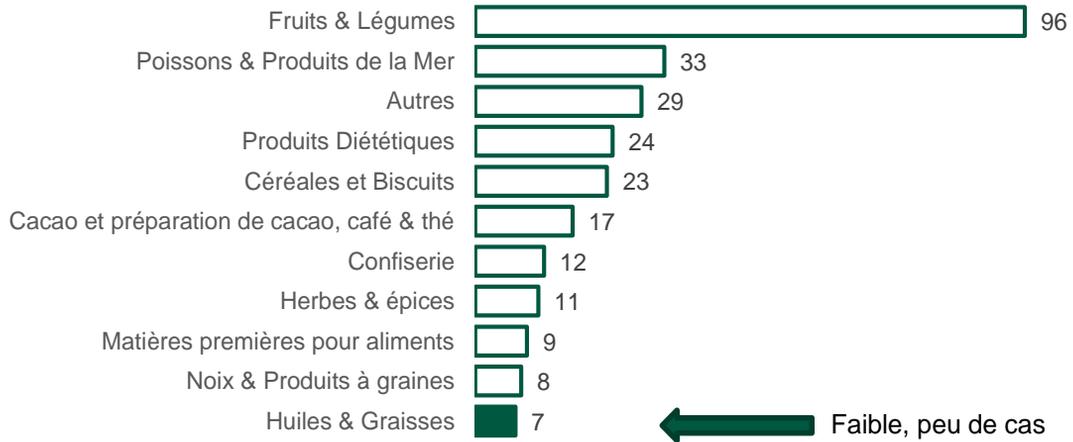
# Quelques chiffres

Chiffres avancés par EU Agri-Food Network (FFN)

- FFN managé par la Direction Générale pour la Santé et la Sécurité Alimentaire (DG-SANTE) de la Commission Européenne
- FFN en lien avec les entités nationales y compris Suisse, Norvège et Islande
- Liens étroits et renforcés avec Europol et participation à des opérations anti-contrefaçons (Ex. *Opson IX*)

# Quelques chiffres

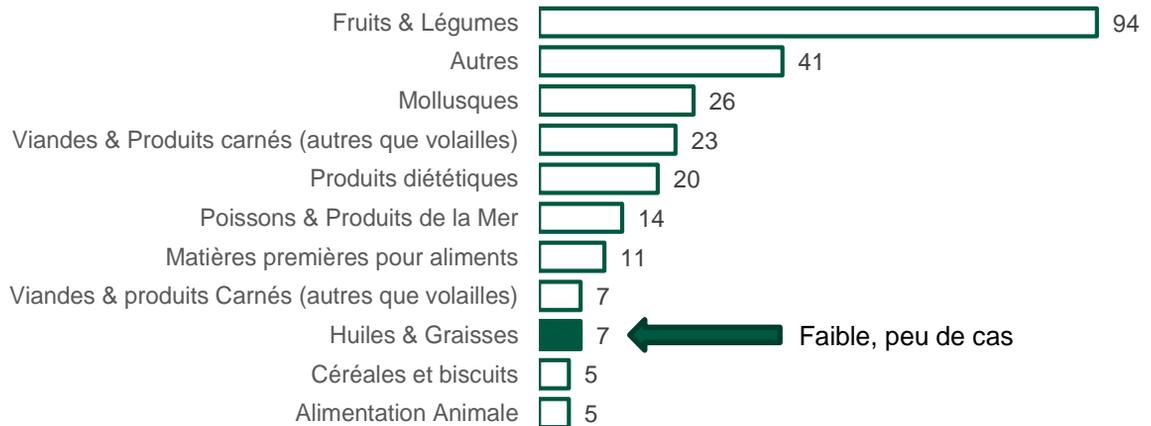
Résultats du nombre de requêtes RASFF par catégories de produit (2020)



Source: ACN(2020)

# Quelques chiffres

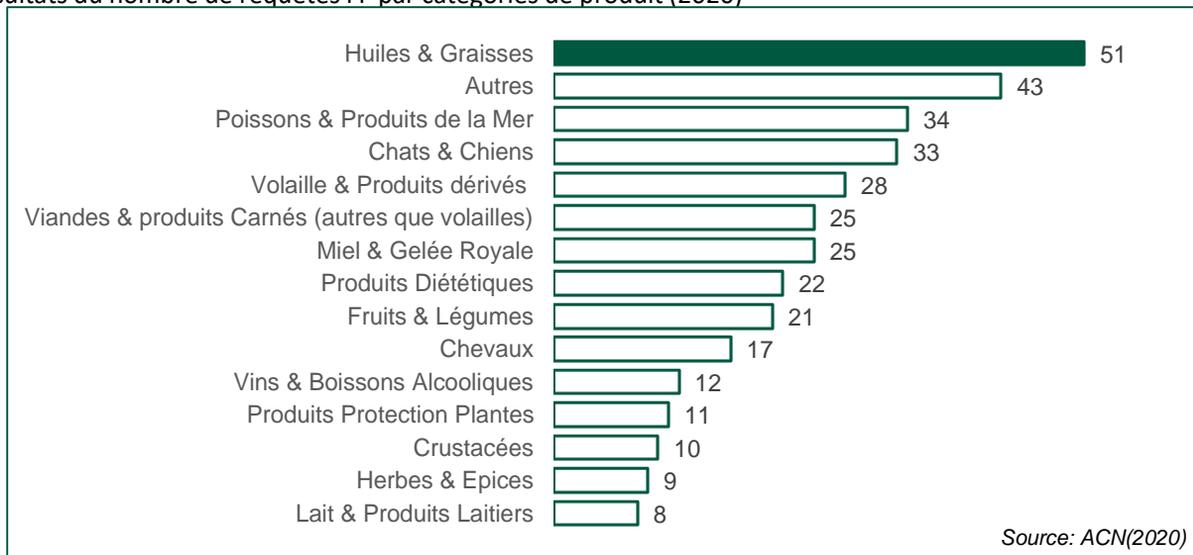
Résultats du nombre de requêtes AAC par catégories de produit (2020)



Source: ACN(2020)

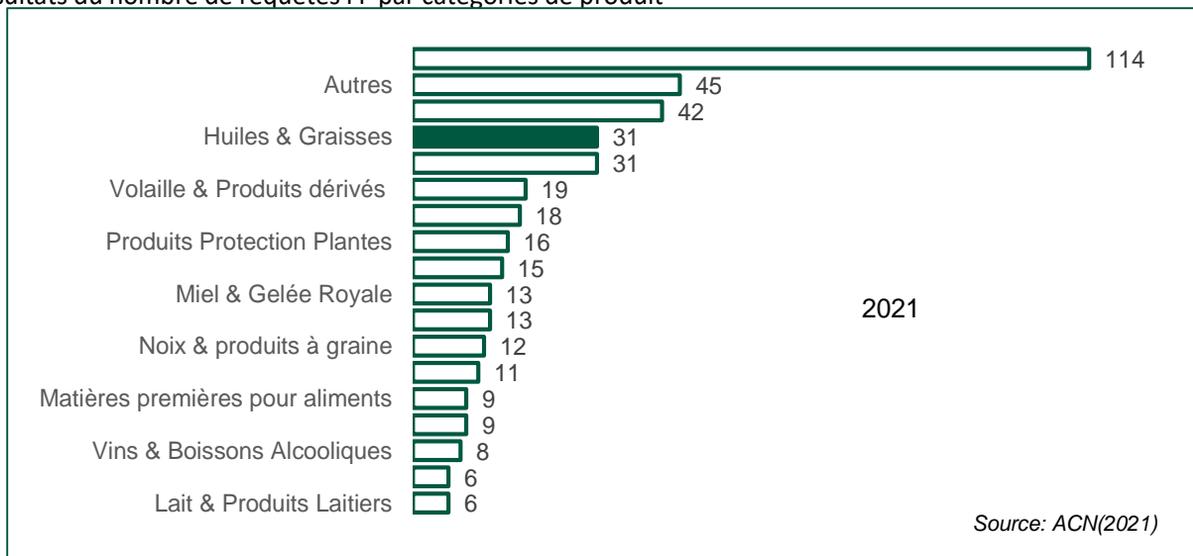
# Quelques chiffres

Résultats du nombre de requêtes FF par catégories de produit (2020)



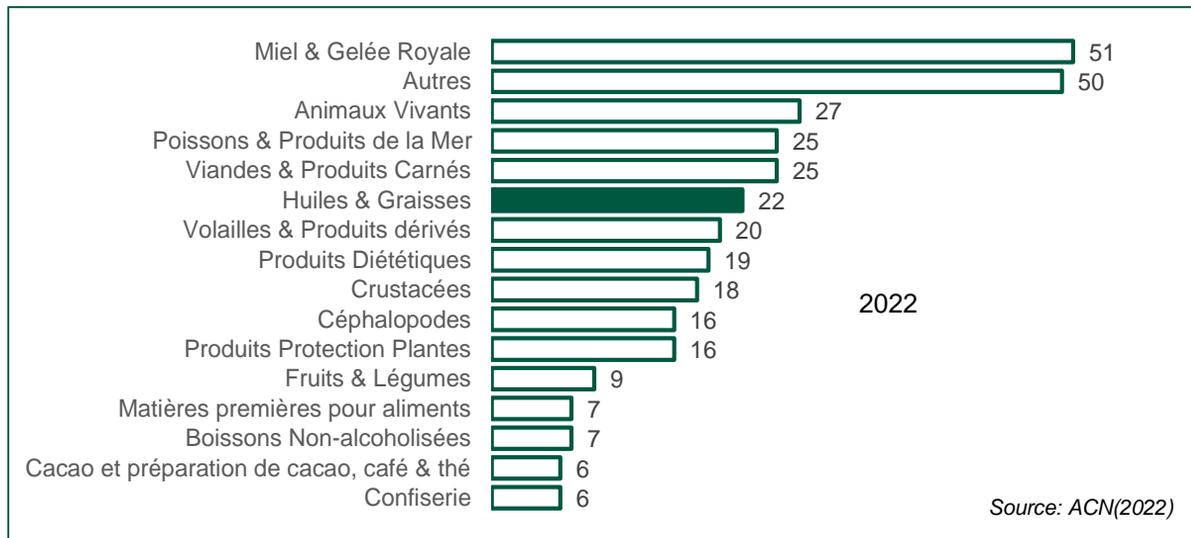
# Quelques chiffres

Résultats du nombre de requêtes FF par catégories de produit



# Quelques chiffres

Résultats du nombre de requêtes FF par catégories de produit (2020)



## 2. Plan de contrôle européen

# 2 Types de contrôles

## ETIQUETAGE

- Dénomination de vente
- Désignation de l'origine
- Conditions de stockage
- Informations erronées
- Lisibilité de l'étiquetage

R(UE) 2022/2104

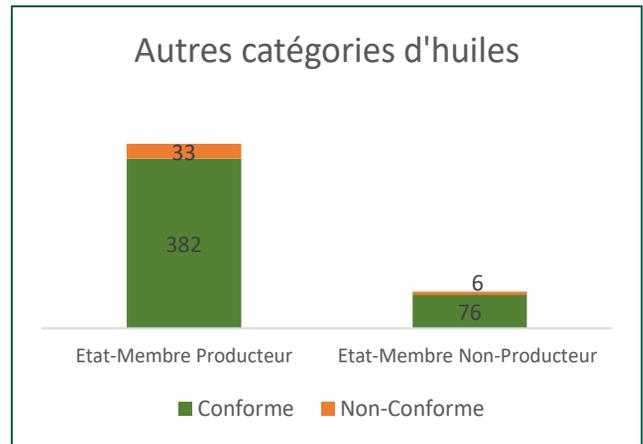
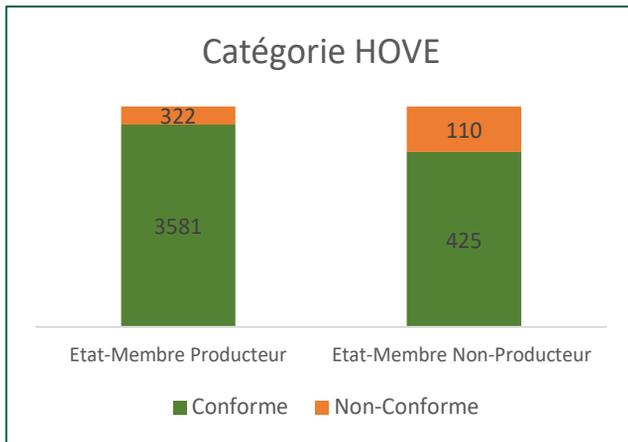
## CATEGORIE

- Paramètres physico-chimie
- Pour huiles d'olive vierge extra et huiles d'olive vierge : analyse organoleptique

R(UE) 2022/2104 (standard)  
+  
R(UE) 2022/2105 (méthodes)

# Résultats 2022

## Contrôle d'étiquetage

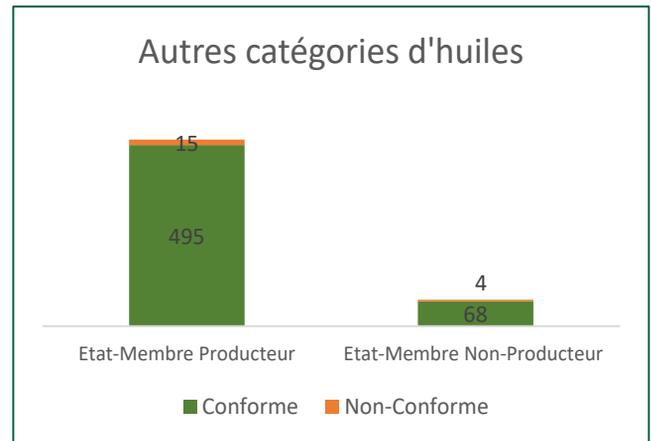
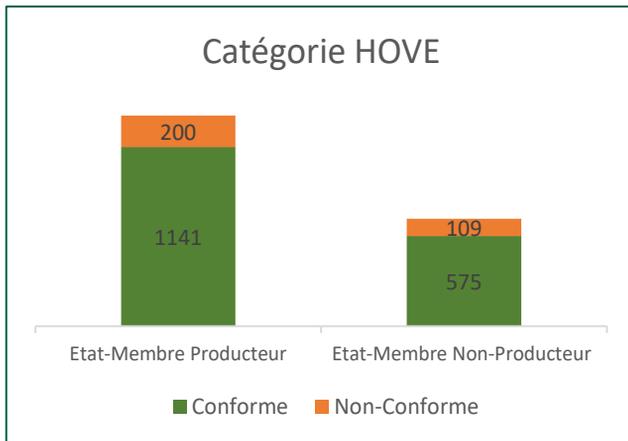


**Total NC = 12,5%**

Source: EU DG-AGRI (2024)

# Résultats 2022

## Contrôle de la catégorie



**Total NC = 29,0%**

Source: EU DG-AGRI (2024)

# 3. Types de fraudes

# Les différentes fraudes



# 4. Les méthodes réglementaires pour déceler les fraudes

(Réglementation huile d'olive R(UE)2022/2105)

# Les méthodes analytiques réglementaires

## CRITERES DE QUALITE

- Mesure de la dégradation du produit
- Vérification de la qualité annoncée par le professionnel (dénomination de vente et respect du standard)
- Qualité objective et scientifique (≠subjective ou hédonique)

Acidité oléique  
Indice de peroxyde  
Spectrométrie UV ( $K_{232}$ ,  $K_{268}$ ,  $\Delta k$ )  
Analyse organoleptique  
Esters éthyliques

Fraudes relatives à l'étiquetage

## CRITERES DE PURETE

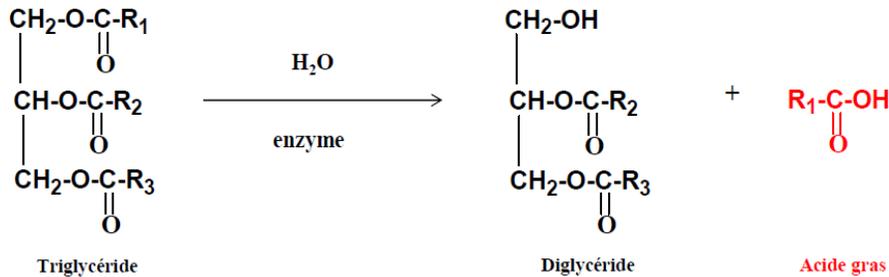
- Mesure de l'adultération du produit

Esters méthyliques d'acides gras  
Fraction stérolique  
Erythrodiol + uvaol  
Stigmastadiènes  
 $\Delta ECN42$   
Alkyles Cires – Esters éthyliques  
2-Glycéril Monopalmitate

Fraudes d'adultération

# Les critères de qualité

## L'acidité

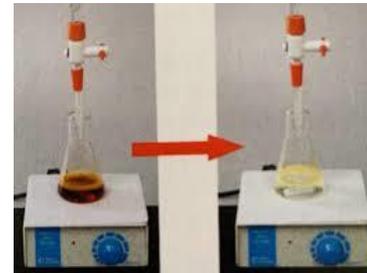
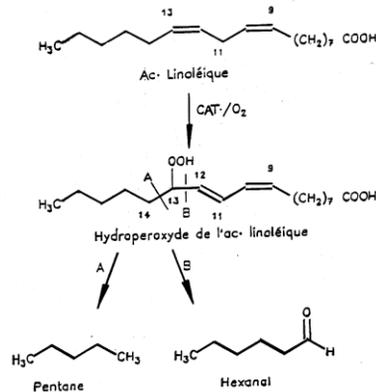


- Olives ab\u00e2m\u00e9es ou ferment\u00e9es
- Huiles contenant des margines lors du stockage
- Vieillessement naturel



# Les critères de qualité

## L'indice de peroxyde



- Auto-oxydation des acides gras par l'oxygène
- Photooxydation par la lumière et la chaleur

# Les critères de qualité

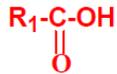
## L'absorbance dans l'UV

- K232 marqueur de l'**oxydation primaire des huiles** (peroxydes conjugués)
  - Problème de stockage des olives
  - Problème dans l'extraction
  - Procédé d'extraction
  
- K268 marqueur de l'**oxydation secondaire** (aldéhydes et cétones) des huiles et du **raffinage**
  - Huile d'olive manquant de fraîcheur
  - Mélange d'une huile fraîche avec une huile ancienne
  - Mélange d'une huile fraîche avec une huile raffinée
  
- Δk marqueur de mélange avec **huile raffinée ou de catégorie inférieure**



# Les critères de qualité

## Les esters éthyliques



Acide gras

+

méthanol et/ou éthanol  
Issus de la fermentation



esters

- Fermentation alcoolique ou éthanolique due à la fermentation des sucres contenus dans l'olive

# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique

- Méthode alternative et complémentaire : l'analyse de la fraction volatile
  
- Méthode par SPME-GC-FID ou SPME-FC-MS
  - Méthode permettant de
  - Répondre aux problèmes des échantillons dits « borderlines »
  
- Répondre aux litiges
  
- Origine : projet européen OLEUM, méthode validée suivant protocole ISO, et en cours de validation au COI

# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique

- Méthode alternative et complémentaire : l'analyse de la fraction volatile
  
- Méthode par SPME-GC-FID ou SPME-FC-MS
  - Méthode permettant de
  - Répondre aux problèmes des échantillons dits « borderlines »
  
- Répondre aux litiges

# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique

### ➤ Molécules analysées

Code	Volatile compounds	LRI <sup>a</sup>	Concentration <sup>b</sup> of the set of 60 samples (min-mean-max)	Concentration <sup>b</sup> of the 15 selected validation samples (min-mean-max)
1	Octane	800	0.03-0.25-2.24	0.03-0.37-2.24
2	Ethyl acetate	880	0.05-0.71-3.18	0.05-0.59-1.69
3	Ethanol	999	0.22-8.01-24.56	0.39-8.03-24.56
4	Ethyl propanoate	1028	nd <sup>c</sup> -0.18-0.38	0.01-0.03-0.18
5	Hexanal	1181	0.23-1.71-5.14	0.40-2.39-5.14
6	3-methyl-1-butanol	1315	nd <sup>c</sup> -0.30-2.77	nd <sup>c</sup> -0.37-2.77
7	(E)-2-hexenal	1317	nd <sup>c</sup> -6.80-37.09	nd <sup>c</sup> -9.86-29.21
8	(Z)-3-hexenyl acetate	1421	0.10-0.94-2.87	0.18-1.12-2.71
9	(E)-2-heptenal	1425	nd <sup>c</sup> -0.32-0.76	nd <sup>c</sup> -0.09-0.30
10	6-methyl-5-hepten-2-one	1441	0.01-0.07-0.28	0.01-0.10-0.27
11	1-hexanol	1463	0.23-1.82-4.36	0.44-1.91-3.89
12	Nonanal	1495	nd <sup>c</sup> -0.56-2.96	0.24-0.83-2.96
13	1-octen-3-ol	1501	0.02-0.04-0.22	nd <sup>c</sup> -0.03-0.14
14	(E,E)-2,4-hexadienal	1505	nd <sup>c</sup> -0.75-2.96	nd <sup>c</sup> -0.91-2.96
15	Acetic acid	1552	0.41-3.12-17.03	0.66-3.32-17.03
16	Propionic acid	1643	0.10-0.27-1.78	0.10-0.40-1.78
17	(E)-2-decenal	1748	nd <sup>c</sup> -0.14-1.80	nd <sup>c</sup> -0.27-1.45
18	Pentanoic acid	1842	nd <sup>c</sup> -0.10-1.14	nd <sup>c</sup> -0.17-1.14

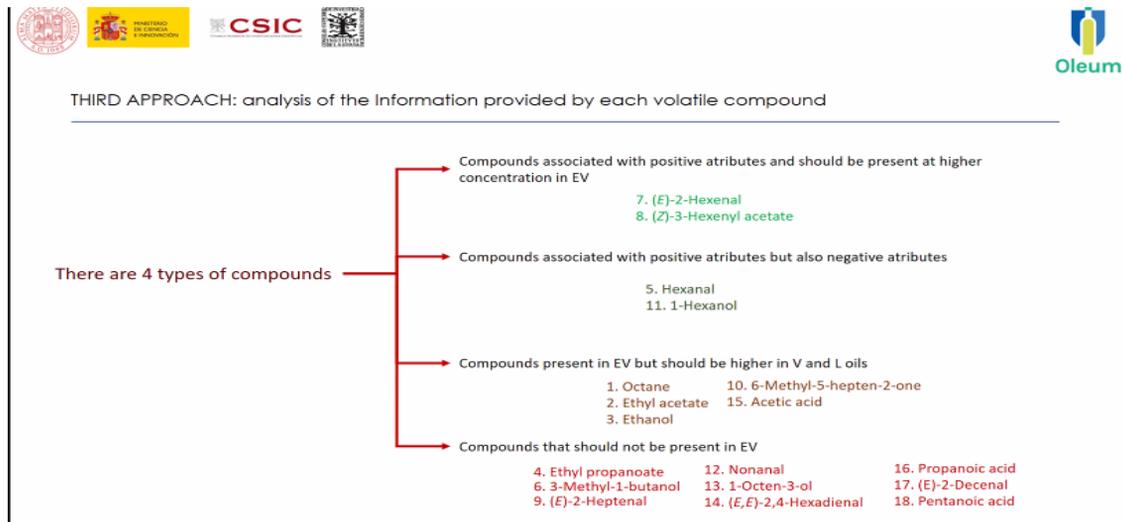
# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique

- Mise en œuvre
  - Classification (HOVE,HOV,...)
  - Profils organoleptiques (attributs positifs et négatifs)

# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique (couplage avec l'IA)



# Les critères de qualité

L'analyse organoleptique (couplage avec l'IA)

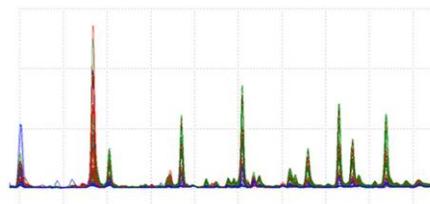
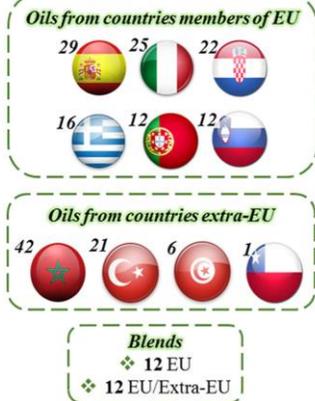
**Fermentative defects** (*fusty/muddy, winey vinegary, musty*)  
+ **Damaged olives** + **Oxidation** (*rancid*) + **Positive attributes**  
(*fruity*)

- |                                 |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. <b>Octane</b>                | 10. <b>6-Methyl-5-hepten-2-one</b> |
| 2. <b>Ethyl acetate</b>         | 11. <b>1-Hexanol</b>               |
| 3. <b>Ethanol</b>               | 12. <b>Nonanal</b>                 |
| 4. <b>Ethyl propanoate</b>      | 13. <b>1-Octen-3-ol</b>            |
| 5. <b>Hexanal</b>               | 14. <b>(E,E)-2,4-Hexadienal</b>    |
| 6. <b>3-Methyl-1-butanol</b>    | 15. <b>Acetic acid</b>             |
| 7. <b>(E)-2-Hexenal</b>         | 16. <b>Propanoic acid</b>          |
| 8. <b>(Z)-3-Hexenyl acetate</b> | 17. <b>(E)-2-Decenal</b>           |
| 9. <b>(E)-2-Heptenal</b>        | 18. <b>Pentanoic acid</b>          |

# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique (couplage avec l'IA)

210 SAMPLES (EVOOs and VOOs)



Extraction of raw data



**Data pre-treatment:**

1. Alignment of raw chromatograms (COW algorithm)
2. Mean centering
3. Unit vector normalisation


**PLS-DA**  
 (Partial Least Square –  
 Discriminant Analysis)


**ANN**  
 (Artificial Neural Network)

# Perspectives et développements



## L'analyse organoleptique (couplage avec l'IA)

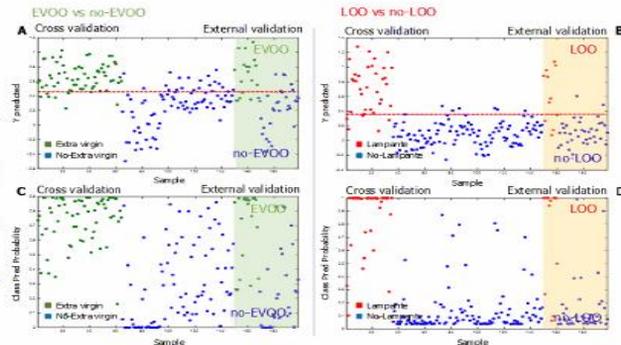


### Buiding PLS-DA models

Values of the estimated Y variable (quality grades) obtained by the models.

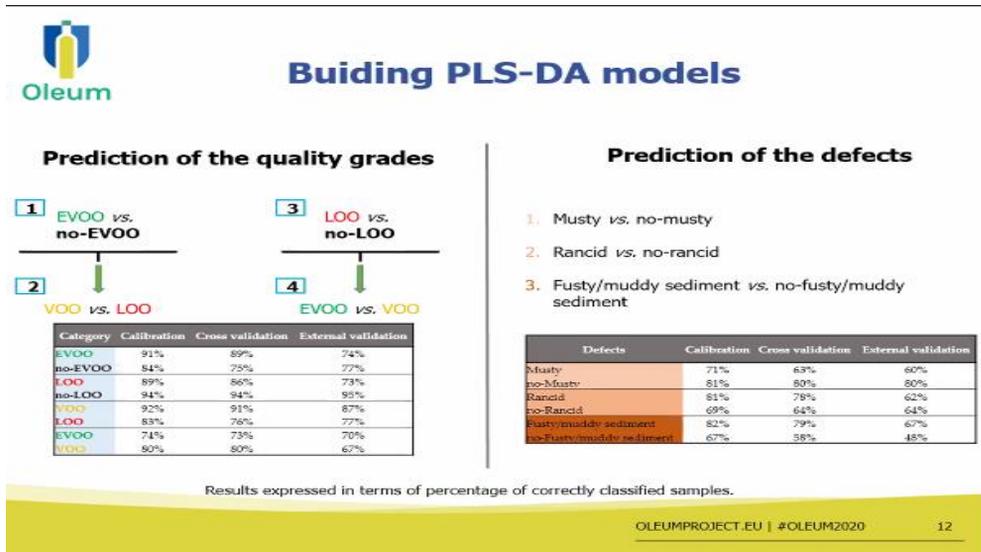
Graphical results obtained from 2 of the 4 PLS-DA models for prediction of quality grade

Values of the class prediction probability obtained by the models.



# Les critères de qualité

## L'analyse organoleptique (couplage avec l'IA)



# Les critères de pureté

## Composition en esters méthyliques d'acides gras

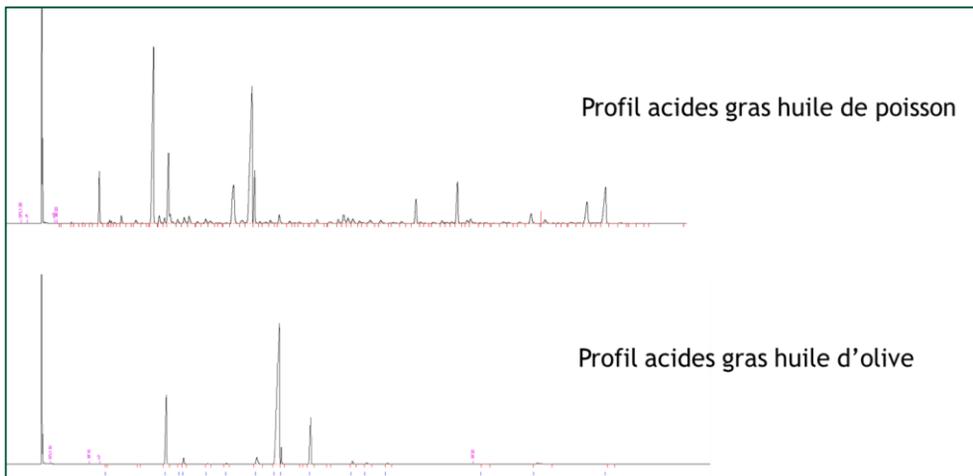
- Hydrolyse des triglycérides (transméthylation)
- Séparation et analyse par CPG-FID

**Permet de déceler la présence d'huiles étrangères (5% d'adulteration)**

**Les acides gras trans mettent en évidence la présence d'huiles raffinées ou autres**

# Les critères de pureté

## Composition en esters méthyliques d'acides gras



# Les critères de pureté

## Composition en stérols et en alcools di et tri terpéniques

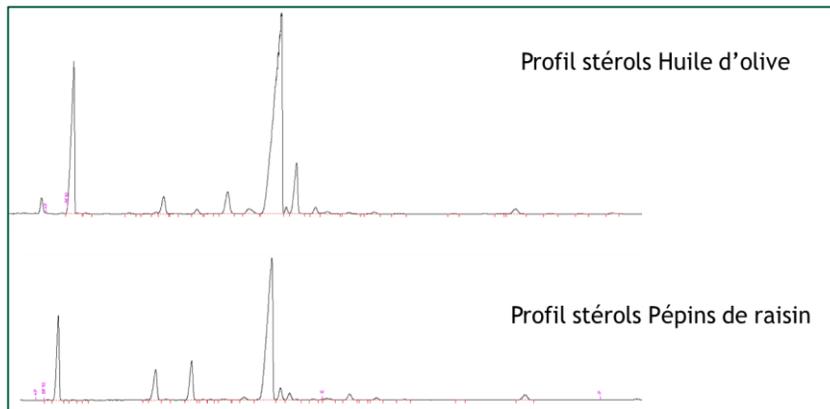
- Saponification
- Récupération de l'insaponifiable
- Séparation de l'insaponifiable en stérols + di/tri terpéniques et en alcools aliphatiques
- Analyse par CPG-FID

**Permet de déceler la présence d'huile étrangère (5-10%)**

**Erythrodiol et uvaol (alcool di et tri terpéniques) permettent de déceler la présence d'huile de grignons d'olive**

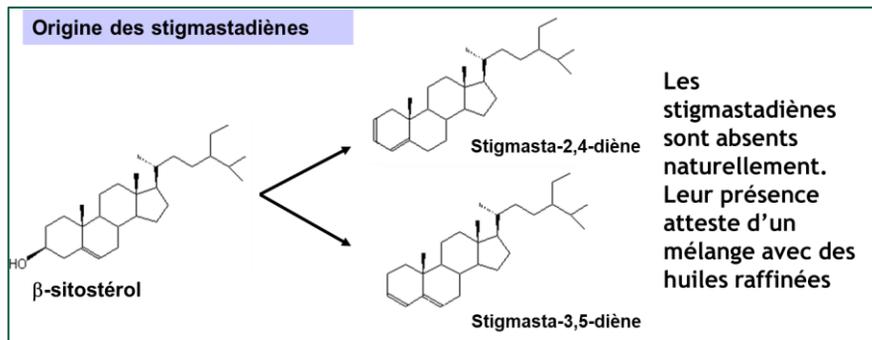
# Les critères de pureté

## Composition en stérols et en alcools di et tri terpéniques



# Les critères de pureté

## Teneur en stigmastadiènes



Dégradation lors des étapes de raffinage

# Les critères de pureté

## ΔECN42

- Analyse des triglycérides par HPLC
- Analyse des esters méthyliques d'acides gras
- ΔECN42 = Calcul combiné de ces deux analyses .
  - Un modèle théorique de triglycérides est constitué à partir du profil d'esters méthyliques d'acides gras (utilisation d'un algorithme du COI/Instituto de la Grasa)
  - Ce modèle est comparé avec le profil de triglycérides expérimental

**Permet de déceler la présence d'huiles étrangères à graine (1-3%)**

# Les critères de pureté

**2 glycéryl monopalmitate** : analyse qui permet de mettre en évidence les huiles estérifiées notamment dans les byproducts des process de raffinage.

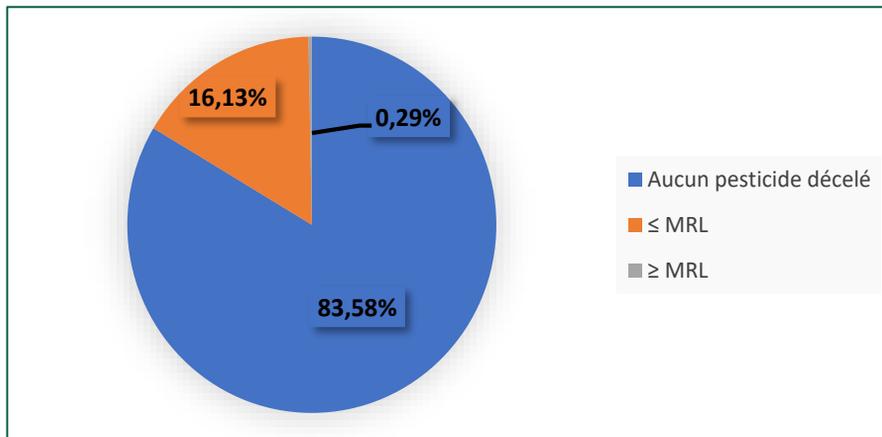
**Les cires et alkyles esters**: pour mettre en évidence la présence de grignons d'olive ou les huiles de qualité inférieure

# 5. Les méthodes des autres règlements – Autres paramètres

# Autres analyses

## Règlementation BIO – Analyse des résidus de pesticides

Répartition des 682 échantillons analysés en 2021 (programme européen multinational)



# Autres analyses

## Règlementation BIO – Analyse des résidus de pesticides

### LISTE DES RESIDUS RETROUVES

**Chlorpyrifos**  
**Deltamethrine**  
Difenoconazole  
Tebuconazole  
**Phosmet**  
Prosulfocarb  
Pyriproxyfen  
Cyfluthrin  
Lambda-cyhalothrin

### PAYS IMPLIQUES

Espagne  
Turquie

# Autres analyses

## HAP – Hydrocarbures aromatiques polycycliques R(UE) 2023/915

Sources :

- Pollution
- Packaging
- Préparation alimentaire (chauffage, grillade...)

**Par sa nature lipophile, l'huile est susceptible d'être contaminée**

# Autres analyses

## HAP – Hydrocarbures aromatiques polycycliques R(UE) 2023/915

Les molécules réglementées :



pyrene

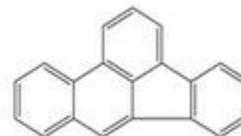
<2 µg/kg



benzo(a)anthracene



chrysene



benzo(b)fluoranthene

<20 µg/kg

# 5. Autres analyses, hors règlements

# Autres analyses non réglementées

## Dioxines

Huile d'olive non concernée mais présence lors d'incendies (Cas de la Grèce en 2007)

### **Determination of PCDD/F, dioxin-like PCB and PAH levels in olive and olive oil samples from areas affected by the fires in summer 2007 in Greece**

*Danae Costopoulou a, Irene Vassiliadou a, Dimitrios Chrysafidis b, Kyriaki Bergele b, Eleni Tzavara c, Vassilios Tzamtzis b, Leondios Leondiadis a, Chemosphere 79 (2010) 285–291*

# Autres analyses non réglementées

## Phtalates

Mise en évidence de phtalates dans des huiles turques

Sample	DBP	BBP	DEHP	DINP	DDP
FOO1	0.27±0.015	<LOQ	1.16±0.035	<LOQ	<LOQ
FOO2	<LOQ	<LOQ	0.85±0.03	<LOQ	<LOQ
FOO3	<LOQ	<LOQ	1.81±0.025	<LOQ	<LOQ
FOO4	<LOQ	<LOQ	1.59±0.065	<LOQ	<LOQ
FOO5	0.13±0.02	<LOQ	0.92±0.03	<LOQ	<LOQ
FOO6	<LOQ	<LOQ	1.29±0.035	<LOQ	<LOQ
FOO7	<LOQ	<LOQ	1.34±0.01	<LOQ	<LOQ
FOO8	<LOQ	<LOQ	1.45±0.03	<LOQ	<LOQ
FOO9	0.25±0.025	<LOQ	1.59±0.03	<LOQ	<LOQ
FOO10	0.19±0.01	<LOQ	1.23±0.01	<LOQ	<LOQ
FOO11	0.25±0.025	<LOQ	1.61±0.045	<LOQ	<LOQ
FOO12	0.12±0.01	<LOQ	1.41±0.045	<LOQ	<LOQ
FOO13	<LOQ	<LOQ	1.51±0.145	<LOQ	<LOQ
FOO14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FOO15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FOO16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FOO17	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FOO18	<LOQ	<LOQ	0.68±0	<LOQ	<LOQ
FOO19	<LOQ	<LOQ	0.53±0.02	<LOQ	<LOQ
FOO20	0.11±0.01	<LOQ	0.81±0.015	<LOQ	<LOQ
FOO21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FOO22	0.14±0.01	<LOQ	0.59±0.03	<LOQ	<LOQ
FOO23	0.18±0.015	<LOQ	0.4±0.02	<LOQ	<LOQ
FOO24	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FOO25	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

# Autres analyses non réglementées

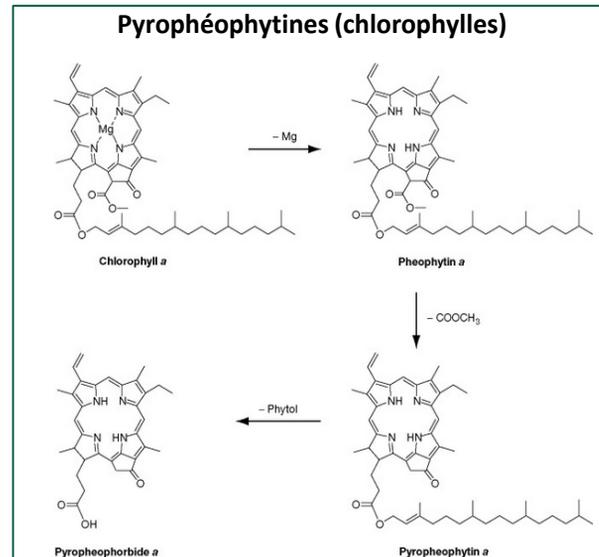
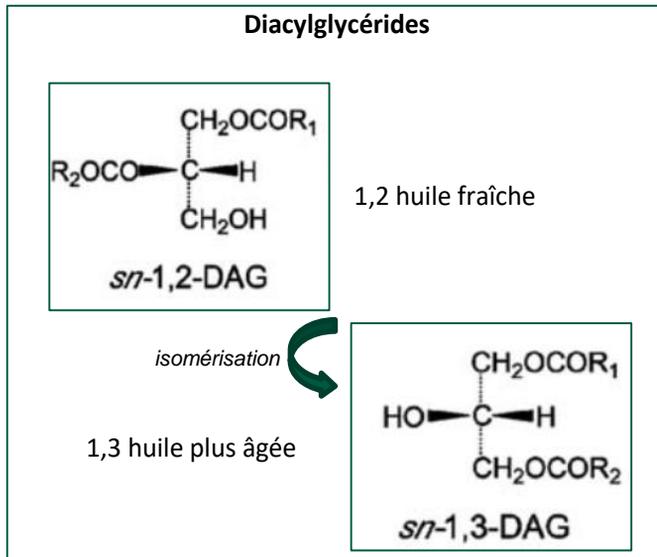
## Hexane

Solvant d'extraction de l'huile dans le grignon d'olive

- Analyse sortie de la réglementation européenne
- Sujet ou problématique pour l'instant ne réapparaissant plus (problématique/process sous contrôle
- Standard COI :
  - Exclusion du standard
  - Utilisation de la méthode ISO 16035

# 5. Futurs critères

# 2 critères à l'étude au CODEX



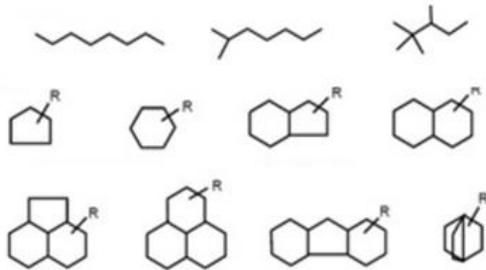
# 2 critères à l'étude au CODEX

- Critères déjà en vigueur dans les standards australiens et américains
- Pression des pays anglosaxons
- Groupe électronique formé suite au dernier CCFO28 à Kuala Lumpur
- **Groupe présidé par l'Italie**  
Coprésidence : Australie, Canada, US et Arabie Saoudite
- **Objectif** : étude de ces critères comme critère de qualité et non pas de « fraîcheur »
- **Début étude** : Septembre 2024 – **Fin d'étude** : Décembre 2025

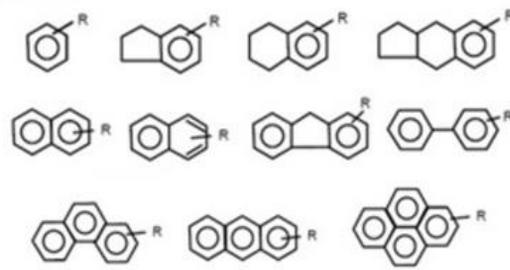
# Autres analyses non réglementées

## MOSH/MOAH

### MOSH



### MOAH



# Autres analyses non réglementées

## MOSH/MOAH

Présent dans tous les aliments

Méthode ISO validée : couplage LCxGC, **NF EN ISO 20122**

Règlement à venir basé sur les recommandations EFSA. Limites :

- MOAH : 2 mg/kg
- MOSH : 15 mg/kg en tant que recommandation et non obligation

Pour les limites de quantification. Recommandations EFSA: 2 mg/kg pour les huiles et graisses

# Autres analyses non réglementées

## PFAS

Présent dans tous les aliments

Méthode ISO validée : couplage LCxGC, **NF EN ISO 20122**

Règlement à venir basé sur les recommandations EFSA. Limites :

- MOAH : 2 mg/kg (pas de distinction entre les 1-2 rings et 3-rings)
- MOSH : 15 mg/kg en tant que recommandation et non obligation

Pour les limites de quantification. Recommandations EFSA: 2 mg/kg pour les huiles et graisses

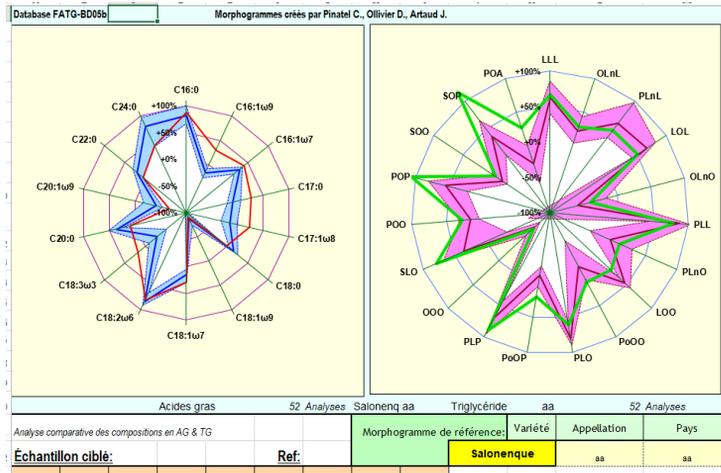
Source : EFSA Journal Volume 21, Issue 9 Sep 2023

JRC Technical Reports (*Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials*)

# 6. Fraudes à l'origine géographique et variétale

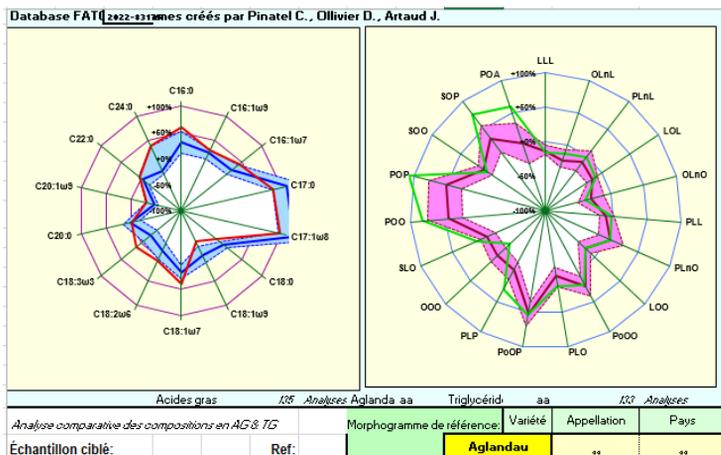
# Morphogrammes

## Banque de données Acide gras/triglycérides (SCL-CTO-Université Aix-Marseille)



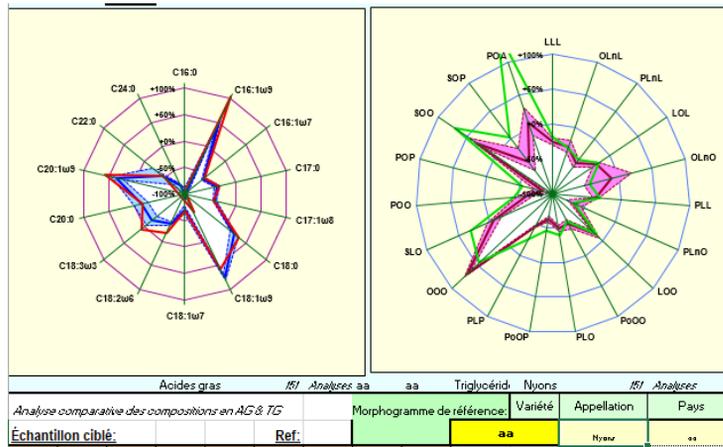
# Morphogrammes

## Banque de données Acide gras/triglycérides (SCL-CTO-Université Aix-Marseille)



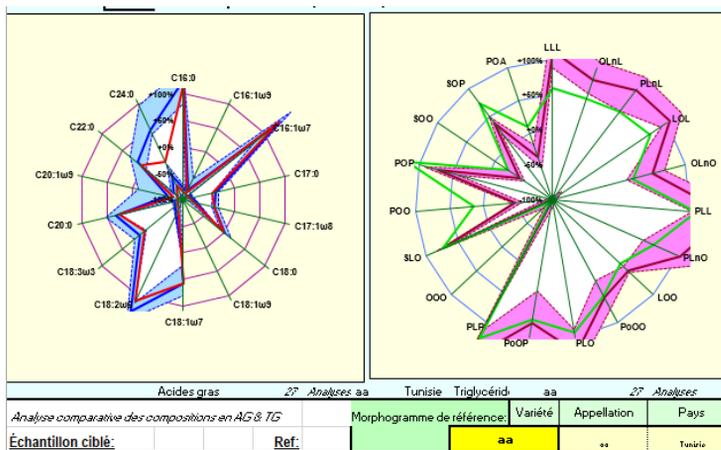
# Morphogrammes

Banque de données Acide gras/triglycérides (SCL-CTO-Université Aix-Marseille)



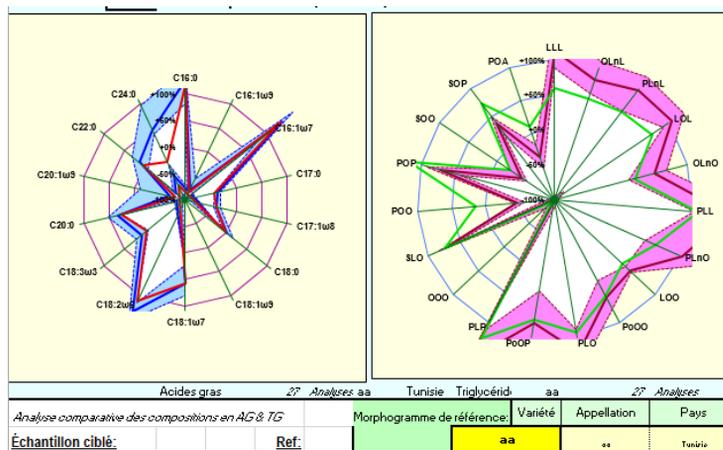
# Autres analyses non réglementées

## Banque de données Acide gras/triglycérides (SCL-CTO-Université Aix-Marseille)



# Morphogrammes

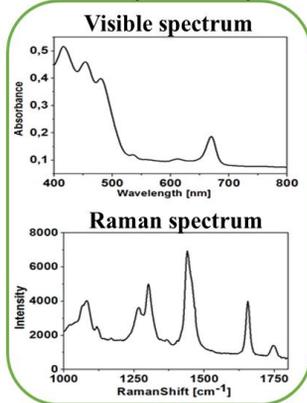
Banque de données Acide gras/triglycérides (SCL-CTO-Université Aix-Marseille)



# IA

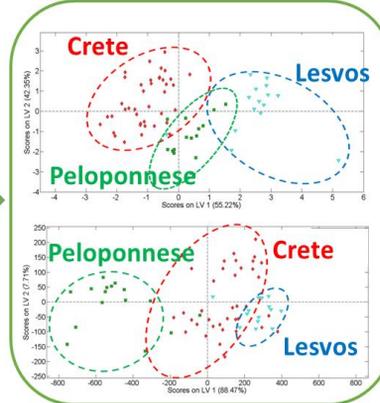
## Utilisation de la spectrométrie UV-IR et IA : origine géographique

### Olive Oil Spectroscopic Data



Statistical  
Analysis

### Classification of Olive Oils

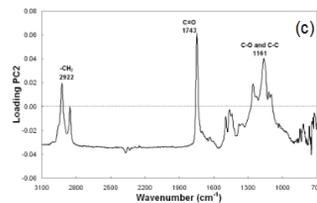
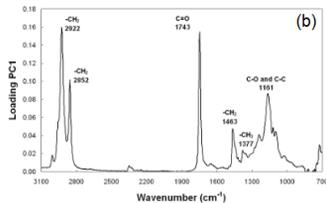
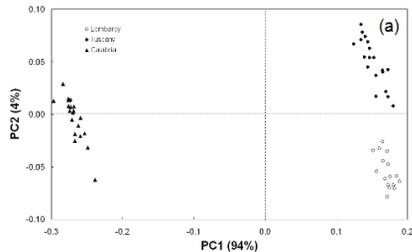


Verifying the Geographical  
Origin and Authenticity of  
Greek Olive Oils by Means of  
Optical Spectroscopy and  
Multivariate Analysis

by Renate Kontzedaki,  
Emmanouil Orfanakis

# IA

## Utilisation de la spectrométrie UV-IR et IA : origine géographique

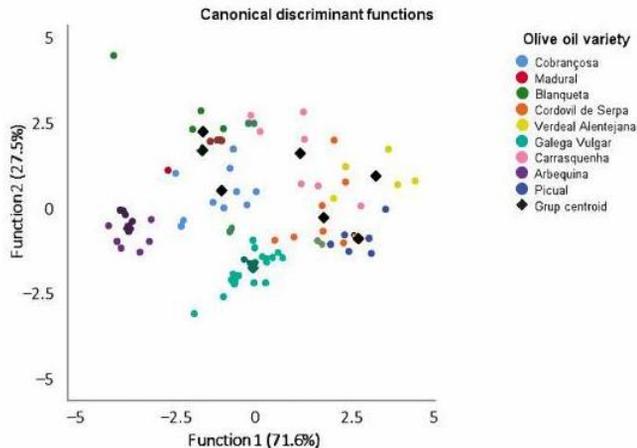


**Characterisation and  
 classification of Italian  
 virgin olive oils by near-  
 and mid-infrared  
 spectroscopy**

By Nicolett Sinelli, Ernestina  
 Casiraghi

# IA

## Utilisation de la spectrométrie NMR et IA



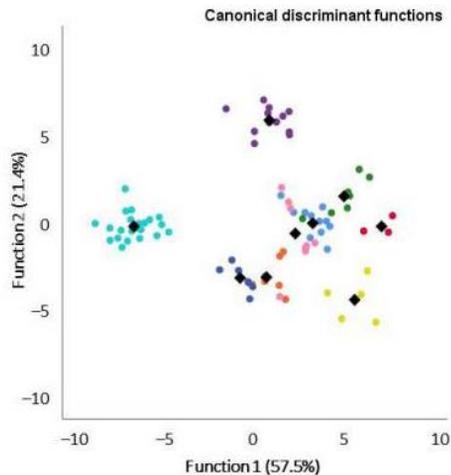
**Seeking a Fast Screening Method of the Varietal Origin of Olive Oil: The Usefulness of an NMR-Based Approach**

By [Maria João Cabrita, Arona Pires](#)

## RMN $^1\text{H}$

# IA

## Utilisation de la spectrométrie NMR et IA



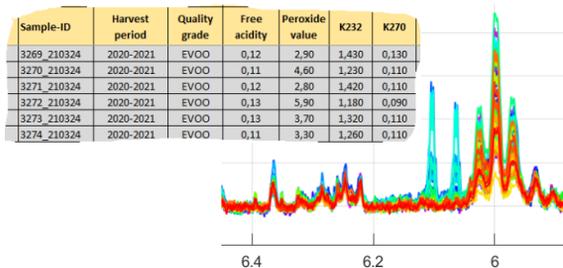
**Seeking a Fast Screening Method of the  
Varietal Origin of Olive Oil:  
The Usefulness of an NMR-Based Approach**

By [Maria João Cabrita](#), [Arona Pires](#)

## RMN $^{13}\text{C}$ DEPT45

# IA

## Utilisation de la spectrométrie NMR et IA : profiling / analyse quantitative



Parameter	Unit	Value	EVOO Reference (IOC)		Flag
			min	max	
Free acidity	%w/w as oleic acid	0.21	-	0.80	●
Peroxide value	mEq O <sub>2</sub> /kg	7.4	-	20.0	●
K270	-	0.11	-	0.22	●
K232	-	1.8	-	2.5	●
Delta K	-	0.0078	-	0.0100	●
Total polyphenols	mg/kg	170	-	-	○
Linoleic acid	%m/m methyl esters	7.9	2.5	21.0	●

Solution de Bruker



**MINISTÈRE  
DE L'ÉCONOMIE,  
DES FINANCES  
ET DE LA SOUVERAINETÉ  
INDUSTRIELLE ET NUMÉRIQUE**

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*



**Merci pour votre attention 😊**