



## **MÉTHODE D'ANALYSE**

### **POUR LA DÉTERMINATION DES COMPOSÉS VOLATILS DANS L'HUILE D'OLIVE VIERGE PAR SPME GC-FID/MS**

#### **CHAMP D'APPLICATION**

Cette méthode a été mise au point pour déterminer la teneur en certains composés volatils dans l'espace de tête des huiles d'olive vierges. Les composés volatils sont responsables de l'arôme des huiles d'olive vierges, et en particulier des attributs positifs ou des défauts sensoriels. Les composés volatils sélectionnés représentent le nombre minimum de molécules diagnostiques responsables des défauts fermentaires et non fermentaires. Ainsi, le défaut chôme-liés est associé à l'octane, à l'éthanol, au 3-méthyl-1-butanol, à l'acide propanoïque, au 6-méthyl-5-heptène-2-one ; le défaut vineux-vinaigré à l'acide acétique, à l'acétate d'éthyle, à l'éthanol ; le moisi-humide-terreux au (*E*)-2-heptenal, au 1-octen-3-ol et à l'acide propanoïque ; le défaut d'olives gelées au propanoate d'éthyle, et le défaut rance à l'hexanal, au nonanal, au (*E,E*)-2,4-hexadiénal, au (*E*)-2-décénal et à l'acide pentanoïque. En outre, trois composés [(*E*)-2-hexénal, (*Z*)-3-acétate d'hexényle, 1-hexanol] ont été inclus en raison de leur relation avec l'attribut fruité.

#### **PRINCIPE**

Cette méthode est basée sur l'isolement et la préconcentration des composés volatils présents dans l'espace de tête des huiles d'olive vierges et responsables de l'arôme par microextraction en phase solide (SPME, de l'anglais Solid Phase Micro Extraction), suivie de la séparation des analytes par chromatographie en phase gazeuse (GC) et la quantification à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou d'une spectrométrie de masse (MS).

#### **DIFFÉRENCES**

Les deux méthodes permettent de quantifier les composés volatils par SPME-GC avec deux détecteurs possibles. L'utilisation d'un détecteur ou de l'autre dépend des installations techniques des laboratoires appliquant cette méthode, le double choix étant proposé pour favoriser une application maximale de la méthode.

## 1. APPAREILLAGE

- 1.1. Flacon en verre, 20 ml.
- 1.2. Septum et joints en aluminium ou joints adaptables à l'échantillonneur automatique si celui-ci est utilisé.
- 1.3. Chromatographe en phase gazeuse (GC), utilisable avec une colonne capillaire, équipé d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur de spectrométrie de masse (MS) / détecteur à ionisation de flamme (FID). En fonction du détecteur disponible dans le laboratoire, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse peut être effectuée avec l'un des deux détecteurs (voir section 3.2 « Analyse par chromatographie en phase gazeuse (choisir l'une des deux options) » ci-dessous).
- 1.4. Liner d'injecteur SPME, 0,75 mm ID.
- 1.5. Colonne capillaire, silice fondue, phase polaire à base de polyéthylène glycol (PEG) (par exemple ZB-WAX ou TR-WAX), longueur 60 m, diamètre interne 0,25 mm et revêtement 0,25 - 0,50  $\mu\text{m}$ .
- 1.6. Fibre SPME, longueur 1 cm, épaisseur du film 50/30  $\mu\text{m}$ , dotée de la phase stationnaire Stable Flex de divinylbenzène/carboxène/polydiméthylsiloxane. La fibre sera préalablement conditionnée conformément aux instructions du fournisseur.
- 1.7. Balance analytique, avec une précision de  $\pm 0,1$  mg.

## 2. RÉACTIFS

- 2.1. 4-méthyl-2-pentanol, de qualité chromatographique, d'une pureté supérieure à 95 %.
- 2.2. Etalons analytiques

Octane : Numéro CAS 111-65-9 ; teneur  $\geq 99,7$  % ; densité 0,703 g/mL à 25 °C ;

Éthanol : Numéro CAS 64-17-5 ; teneur  $\geq 99,9$  % ; densité 0,7893-0,7899 g/mL à 20°C ;

3-Méthyl-1-butanol : Numéro CAS 123-51-3 ; teneur  $\geq 98,5$  % ; densité 0,809 g/mL à 25°C ;

Acide propanoïque : Numéro CAS 79-09-4 ; teneur  $\geq 99,8$  % ; densité 0,993 g/mL à 25°C ;

6-Méthyl-5-hepten-2-one : Numéro CAS 110-93-0 ; dosage  $\geq 97,0$  % ; densité 0,855 g/mL à 25 °C ;

Acide acétique : Numéro CAS 64-19-7 ; teneur  $\geq 99,8$  % ; densité 1,049 g/mL à 25 °C ;

Acétate d'éthyle : Numéro CAS 141-78-6 ; teneur  $\geq 99,8$  % ; densité 0,902 g/mL à 25 °C ;

(E)-2-Heptenal : Numéro CAS 18829-55-5 ; dosage  $\geq 95\%$  ; densité 0,857 g/mL à 25°C ;

1-Octène-3-ol : Numéro CAS 3391-86-4 ; teneur  $\geq 98,0$  % ; densité 0,83 g/mL à 25 °C ;

Propanoate d'éthyle : Numéro CAS 105-37-3 ; dosage  $\geq 99,7$  % ; densité 0,888 g/mL à 25°C ;  
Hexanal : Numéro CAS 66-25-1 ; dosage 98 % ; densité 0,834 g/mL à 25°C ;  
Nonanal : Numéro CAS 124-19-6 ; dosage  $\geq 95$  % ; densité 0,827 g/mL à 25°C ;  
(*E,E*)-2,4-Hexadiénel : Numéro CAS 142-83-6 ; dosage  $\geq 95,0$  % ; densité 0,871 g/mL à 25°C ;  
(*E*)-2-Décénel : Numéro CAS 3913-81-3 ; dosage  $\geq 95,0$  % ; densité 0,841 g/mL à 25°C ;  
Acide pentanoïque : Numéro CAS 109-52-4 ; dosage  $\geq 99,8$  % ; densité 0,939 g/mL à 25°C ;  
(*E*)-2-Hexénel : Numéro CAS 6728-26-3 ; dosage  $\geq 97,0$  % ; densité 0,846 g/mL à 25°C ;  
Acétate de (*Z*)-3-hexényle : Numéro CAS 3681-71-8 ; dosage  $\geq 98,0$  % ; densité 0,897 g/mL à 25 °C ;  
1-Hexanol : Numéro CAS 111-27-3 ; teneur  $\geq 99,9$  % ; densité 0,814 g/mL à 25°C.

2.3 n-Alcanes, de 8 à 20 atomes de carbone, mélange étalon personnalisé (~40 mg/L chacun, dans l'hexane).

2.4 Gaz vecteur : hélium (ou hydrogène si l'équipement et l'installation sont adaptés et permettent une procédure de sécurité : attention à la formation éventuelle d'interférents), pur, de qualité chromatographique en phase gazeuse.

2.5 Gaz auxiliaires : en cas d'utilisation d'azote pour le conditionnement/nettoyage de la fibre avec un échantillonneur automatique, utiliser un gaz de qualité chromatographie en phase gazeuse.

### 3.1.MODE OPÉRATOIRE

Avant de commencer l'analyse des échantillons, préparer les courbes d'étalonnage externes selon le protocole ci-dessous. La méthode d'intégration pour l'obtention des aires chromatographiques doit être identique pour les courbes d'étalonnage et les analytes de l'échantillon.

## PROTOCOLE POUR LA PRÉPARATION DES COURBES D'ÉTALONNAGE POUR L'ANALYSE DES COMPOSÉS VOLATILS (SPME-GC-MS ET SPME-GC-FID)

Les courbes d'étalonnage sont préparées à l'aide de deux solutions étalons (SE)\*, appelées SE A et SE B, contenant chacune différents analytes comme décrit ci-dessous (Tableau 1) :

Tableau 1. Étalons de composés volatils inclus dans le mélange de deux solutions d'étalons.

Solution à faible concentration (SE A) (0,05-10,00 mg/kg)	Solution à forte concentration (SE B) (0,20-25,00 mg/kg)
Octane	Éthanol
Acétate d'éthyle	Hexanal
Propanoate d'éthyle	(E)-2-Hexéanal
3-Méthyl-1-butanol	Acétate de (Z)-3-hexényle
(E)-2-Heptenal	1-Hexanol
6-Méthyl-5-hepten-2-one	Nonanal
(E,E)-2,4-Hexadiéanal	1-Octène-3-ol
Acide propanoïque	Acide acétique
(E)-2-Décéanal	
Acide pentanoïque	

\*Afin de minimiser les phénomènes de compétition entre les composés volatils, les étalons sont divisés en deux solutions (SE A et SE B).

**Note :** Les SE A et SE B doivent être conservées à -18°C et, pour leur utilisation ultérieure, certaines précautions doivent être suivies : laisser les deux solutions pendant un temps adéquat à température ambiante (ne jamais chauffer), les agiter soigneusement avant utilisation et les replacer dans le congélateur. Il est également très important de ne jamais laisser les flacons ouverts et de ne pas les conserver à température ambiante pendant une période prolongée. Travailler à température ambiante contrôlée (T = 20-25°C) en raison de la volatilité des étalons. Une préparation rapide des solutions est conseillée pour éviter l'évaporation des composés.

**Note :** Pour le calcul des concentrations, utiliser la concentration exacte de chaque étalon dans SE A et SE B.

### 3.1.1. Préparation de solutions étalons (SE) à 10 000 mg/kg

#### Pour la solution à faible concentration (SE A) :

- 1.. Placer un flacon vide de 20 ml sur la balance analytique et tarer.
2. Peser  $5,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée dans le flacon.
3. Introduire dans le flacon environ  $0,100 \pm 0,001$  g de chaque étalon, pesé avec précision, pour la solution A (faible concentration, 10 composés).
4. Ajouter l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre environ  $10,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision.
5. Fermer le flacon (bouchon + septum).
6. Agiter pendant 30 secondes sur l'agitateur (par exemple vortex).

**Note :** Ne pas oublier de noter les masses pour le calcul de la concentration.

**Pour la solution à forte concentration (SE B) :**

1. Placer un flacon vide de 20 ml sur la balance analytique et tarer.
2. Peser  $5,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée dans le flacon.
3. Introduire dans le flacon environ  $0,100 \pm 0,001$  g de chaque étalon, pesé exactement, pour la solution B (forte concentration, 8 composés).
4. Ajouter l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre environ  $10,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision.
5. Fermer le flacon (bouchon + septum).
6. Agiter pendant 30 secondes sur l'agitateur (par exemple vortex).

**Note :** Ne pas oublier de noter les masses pour le calcul de la concentration.

**3.1.2. Préparation des dilutions des deux SE (A et B)**

**Note :** La procédure suivante doit être appliquée de la même manière, tant pour la SE A que pour la SE B.

**SE1 (200 mg/kg) :**

1. Placer un flacon (étiquetée SE1) de 20 ml sur la balance analytique et tarer.
2. Peser  $5,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée.
3. Introduire environ  $0,200 \pm 0,001$  g de SE, pesée avec précision, dans le flacon.
4. Ajouter l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre environ  $10,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision.
5. Fermer le flacon (bouchon + septum).
6. Agiter pendant 30 secondes sur l'agitateur (par exemple vortex).

**Note :** Ne pas oublier de noter les masses pour le calcul de la concentration.

**SE2 (20 mg/kg) :**

1. Placer un flacon (étiquetée SE2) de 20 ml sur la balance analytique et tarer.
2. Peser  $5,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée.
3. Introduire environ  $1,000 \pm 0,001$  g de SE1, pesée avec précision, dans le flacon.
4. Ajouter l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre environ  $10,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision.
5. Fermer le flacon (bouchon + septum). Agiter pendant 30 secondes sur l'agitateur (par exemple vortex).

**Note :** Ne pas oublier de noter les masses pour le calcul de la concentration.

**SE3** (2 mg/kg) :

1. Placer un flacon (étiquetée SE3) de 20 ml sur la balance analytique et tarer.
2. Peser  $5,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée.
3. Introduire environ  $1,000 \pm 0,001$  g de SE2, pesée avec précision, dans le flacon.
4. Ajouter l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre environ  $10,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision.
5. Fermer le flacon (bouchon + septum).
6. Agiter pendant 30 secondes sur l'agitateur (par exemple vortex).

**Note** : Ne pas oublier de noter les masses pour le calcul de la concentration.

### **3.1.3. Préparation des dilutions pour l'établissement des courbes d'étalonnage**

Pour la solution à faible concentration (SE A), il est nécessaire de préparer les 12 dilutions suivantes à partir de SE1, SE2 ou SE3 (voir la procédure et le Tableau 2) : 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,00 ; 1,50 ; 2,00 ; 2,50 ; 5,00 ; 10,00 mg/kg. Pour la solution à forte concentration (SE B), il est nécessaire de préparer 12 dilutions à partir de SE1, SE2 ou SE3 (voir la procédure et le Tableau 2) : 0,20 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,00 ; 1,50 ; 2,00 ; 2,50 ; 5,00 ; 10,00 ; 15,00 ; 20,00 ; 25,00 mg/kg.

1. Placer chaque flacon (20 ml) sur la balance analytique et tarer.
2. Peser  $1,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée
3. Ajouter  $0,100 \pm 0,001$  g de dilution de l'EI<sup>1</sup>.
4. Ajouter la masse appropriée (colonne 5 du Tableau 2) de SEx (colonne 1 du Tableau 2) dans le flacon. La concentration approximative obtenue est indiquée dans la colonne 6 du Tableau 2, mais la concentration exacte doit toutefois être calculée.
5. Ajouter l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre environ  $2,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision (la colonne 3 indique la quantité approximative d'huile d'olive raffinée à ajouter).
6. Fermer rapidement le flacon avec le bouchon et le septum.
7. Agiter les flacons doucement et délicatement (ne jamais répandre l'huile sur les parois de le flacon ou le septum).

**Note** : Ne pas oublier de noter les masses pour le calcul de la concentration ; <sup>1</sup> La préparation de la dilution de l'EI (étalon interne) expliquée dans la section « Solution étalon et préparation de l'échantillon (SPME-GC-MS et SPME-GC-FID) », EI dans l'huile d'olive raffinée à une concentration d'environ 50 mg/kg. La Figure 1 montre les chromatogrammes des SE A et SE B, additionnés d'EI et des deux SE à 20,00 mg/kg, analysées par SPME-GC-FID/MS.

Tableau 2. Préparation des dilutions pour l'établissement des courbes d'étalonnage

SE <sub>x</sub>	Conc. <sup>1</sup> (mg/kg)	Masse de l'huile raffinée (g)	Masse de la dilution EI <sup>2</sup> (g) (2,5 mg/kg)	Masse de la SE <sub>x</sub> (g)	Conc. finale des composés volatils (mg/kg)
SE3	2 mg/kg	0,85	0,1	0,05	0,05
		0,80		0,10	0,10
		0,75		0,15	0,15
		0,70		0,20	0,20
		0,65		0,25	0,25
SE2	20 mg/kg	0,85		0,05	0,5
		0,80		0,10	1,00
		0,75		0,15	1,50
		0,70		0,20	2,00
		0,65		0,25	2,50
SE1	200 mg/kg	0,85		0,05	5,00
		0,80		0,10	10,00
		0,75		0,15	15,00
		0,70		0,20	20,00
		0,65		0,25	25,00

**Note :** <sup>1</sup> Conc. : concentration ; <sup>2</sup> Préparation de la dilution de l'EI expliquée dans la section « Solution étalo, et préparation de l'échantillon (SPME-GC-MS et SPME-GC-FID) », EI dans l'huile d'olive raffinée à une concentration d'environ 50 mg/kg (concentration finale d'environ 2,5 mg/kg).

### 3.1.4. Séquence de l'analyse GC pour l'établissement des courbes d'étalonnage

Dans la séquence des analyses chromatographiques, placer les concentrations les plus élevées à la fin de la séquence et analyser les échantillons à blanc (flacons vides) et l'huile raffinée à blanc (huile à laquelle aucun composé n'a été ajouté). Pour éviter les interférences dans l'analyse, seules des huiles raffinées fraîches (sans trace de rancissement) doivent être utilisées.

L'exemple suivant concerne le mélange à faible concentration (SE A) :

1. Blanc (flacon vide)
2. Blanc de la matrice (Huile d'olive raffinée "2,0 g")
3. Blanc de la matrice + EI (Huile d'olive raffinée "1,9 g" + EI "0,1 g")
4. Blanc (flacon vide)
5. Flacon de 0,05 mg/kg
6. Flacon de 0,1 mg/kg
7. Flacon de 0,15 mg/kg
8. Flacon de 0,20 mg/kg
9. Blanc (flacon vide)

10. Flacon de 0,25 mg/kg
11. Flacon de 0,5 mg/kg
12. Flacon de 1 mg/kg
13. Flacon de 1,5 mg/kg
14. Blanc (flacon vide)
15. Flacon de 2 mg/kg
16. Flacon de 2,5 mg/kg
17. Flacon de 5 mg/kg
18. Flacon de 10 mg/kg
19. Blanc (flacon vide)

**Note :** Une injection à chaque niveau de concentration suffit pour établir les courbes d'étalonnage.



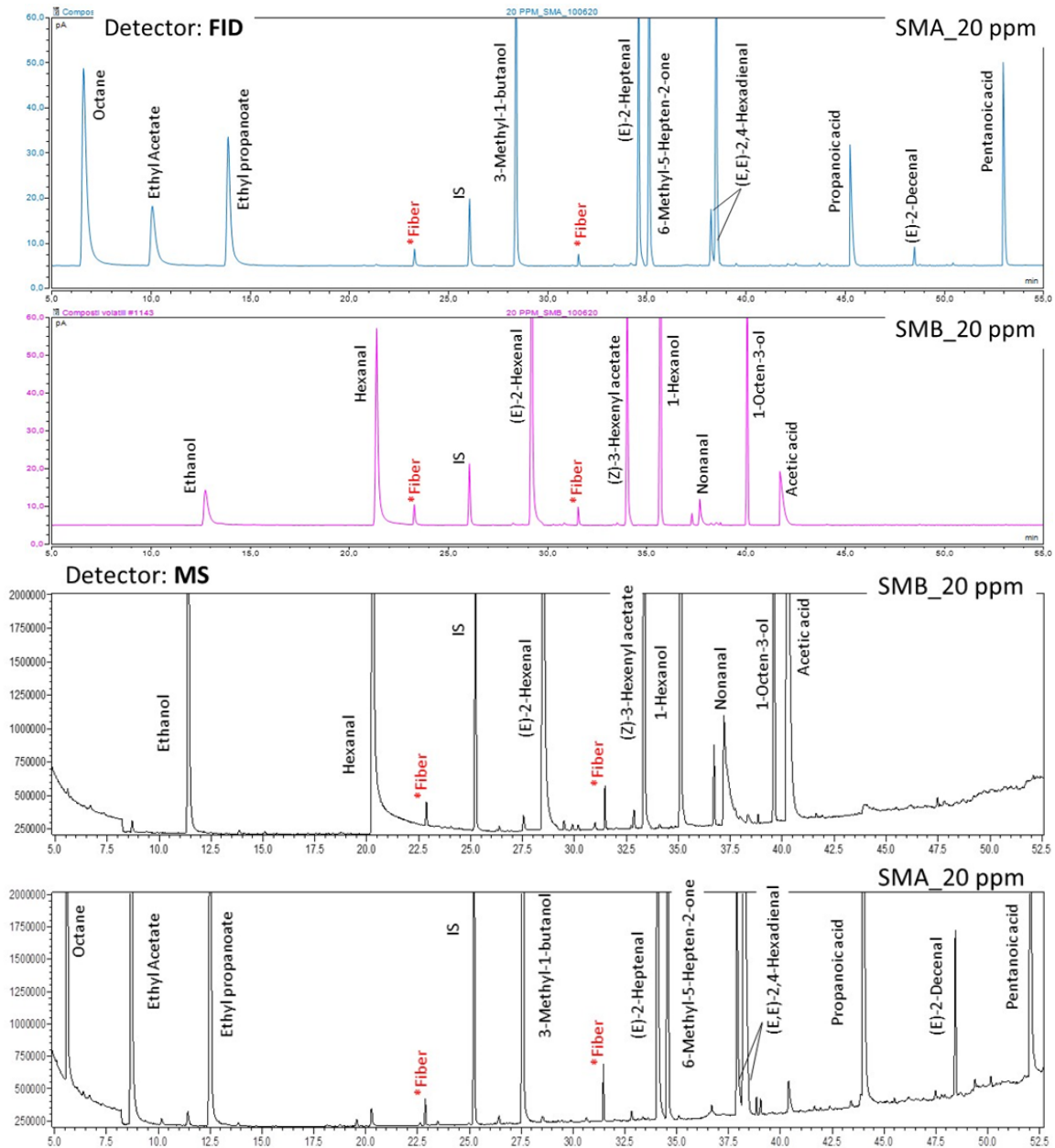


Figure 1. Chromatogrammes des SE A et SE B mélangées à l'EI, à 20 mg/kg (SPME-GC-MS). \*Composés provenant de la fibre SPME divinylbenzène/carboxène/polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS).

### 3.2. Mode opératoire de la préparation de la solution étalon et préparation de l'échantillon (SPME-GC-MS et SPME-GC-FID)

**Note :** Travailler à température ambiante contrôlée ( $T = 20-25^{\circ}\text{C}$ ) en raison de la volatilité des étalons. Les échantillons doivent être à température ambiante avant d'être préparés.

#### 3.2.1. Préparation de la solution étalon de base

Peser  $15,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée dans un flacon, puis ajouter  $0,100 \pm 0,001$  g, pesés avec précision, de 4-méthyl-2-pentanol et ajouter de l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre  $20,000 \pm 0,001$  g, pesés avec précision (concentration approximative de 5 000 mg/kg). Noter les masses exactes ( $\pm 0,001$  g) pour le calcul de la concentration. Il est conseillé de préparer rapidement la solution étalon de base afin d'éviter l'évaporation des étalons internes.

#### 3.2.2. Préparation de la solution étalon

Peser  $5,000 \pm 0,001$  g d'huile d'olive raffinée dans un flacon, puis ajouter  $0,100 \pm 0,001$  g de la solution étalon de base de 4-méthyl-2-pentanol, pesée avec précision, et ajouter de l'huile d'olive raffinée jusqu'à atteindre  $10,000 \pm 0,001$  g, pesée avec précision (concentration approximative de 50 mg/kg). Noter les masses exactes ( $\pm 0,001$  g) pour le calcul de la concentration. Une préparation rapide est conseillée pour éviter l'évaporation des étalons internes.

#### 3.2.3. Préparation de l'échantillon

Peser exactement  $1,900 \pm 0,001$  g d'huile d'olive vierge (échantillon) dans un flacon en verre de 20 ml et ajouter  $0,100 \pm 0,001$  g de solution étalon de 4-méthyl-2-pentanol (3.1.2) comme étalon interne (concentration approximative d'EI= 2,5 mg/kg). Noter les masses exactes ( $\pm 0,001$  g) pour le calcul de la concentration. Fermer hermétiquement le flacon avec un septum en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Agiter le flacon manuellement, mais très doucement et délicatement (ne jamais répandre l'huile sur les parois du flacon ou du septum). Laisser le flacon à  $40^{\circ}\text{C}$  sous agitation (de préférence à 250 rpm en continu) pendant 10 minutes pour permettre l'équilibrage des composés volatils dans l'espace de tête. Après le temps d'équilibrage, percer le septum recouvrant chaque flacon avec une aiguille SPME et exposer la fibre à l'espace de tête pendant 40 minutes.

#### 3.2.4. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (choisir l'une des deux options) :

**Avec FID :** Les composés volatils adsorbés par la fibre sont désorbés thermiquement dans le port d'injection chaud du GC pendant 5 minutes à  $250^{\circ}\text{C}$ , la vanne de purge étant fermée (mode splitless), et déposés sur la colonne capillaire du GC équipé d'un détecteur FID à  $260^{\circ}\text{C}$ . Le gaz vecteur est l'hélium (ou l'hydrogène si l'équipement et l'installation sont adaptés et permettent une procédure de sécurité), à un débit de 1,5 mL/min (ce débit est donné à titre indicatif mais il devra être ajusté pour optimiser la séparation des pics en fonction du gaz vecteur utilisé - hélium ou hydrogène). Maintenir la température du four à  $40^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes, puis programmer pour l'augmenter de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à une température finale de  $200^{\circ}\text{C}$ . Une étape de nettoyage peut être ajoutée ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  et maintien de la température pendant 5 minutes).

**Avec MS** : Les composés volatils adsorbés par la fibre sont désorbés thermiquement dans le port d'injection chaud du GC pendant 5 minutes à 250 °C, la vanne de purge étant fermée (mode splitless), et déposés sur la colonne capillaire du GC équipé d'un détecteur de spectrométrie de masse (MS). La température de la ligne de transfert est fixée à 260 °C. La température de la source d'ions est réglée conformément aux spécifications techniques de l'instrument. Le gaz vecteur est l'hélium (ou l'hydrogène si l'équipement et l'installation sont adaptés et permettent une procédure de sécurité), à un débit de 1,5 ml/min (ce débit est donné à titre indicatif mais il devra être ajusté pour optimiser la séparation des pics en fonction du gaz vecteur utilisé - hélium ou hydrogène). Maintenir la température du four à 40°C pendant 10 minutes, puis programmer pour l'augmenter de 3°C/min jusqu'à une température finale de 200°C. Une étape de nettoyage peut être ajoutée (20°C/min jusqu'à 250°C et maintien de la température pendant 5 minutes).

### 3.2.5. Identification des pics

L'identification des composés volatils est effectuée par MS (Tableau 3) si elle est disponible, vérifiée avec des étalons, et par comparaison avec les indices de rétention linéaire (LRI).

Tableau 3. Fragment relatif m/z caractéristique des 18 composés sélectionnés utilisés pour établir les courbes d'étalonnage.

Code	Composé	Fragment m/z
1	Octane	85
2	Acétate d'éthyle	43
3	Éthanol	31, 45
4	Propanoate d'éthyle	57
5	Hexanal	44
6	3-Méthyl-1-butanol	55, 70
7	(E)-2-Hexéнал	69, 83
8	Acétate de (Z)-3-hexényle	67, 82
9	(E)-2-Heptenal	83
10	6-Méthyl-5-hepten-2-one	108
11	1-Hexanol	56
12	Nonanal	98
13	(E,E)-2,4-Hexadiéнал	81
14	1-Octène-3-ol	57
15	Acide acétique	60
16	Acide propanoïque	74
17	(E)-2-Décéнал	70
18	Acide pentanoïque	60, 73

### 3.2.6. Calcul de l'indice de rétention linéaire

Pour identifier chaque composé extrait, les indices de rétention linéaire (LRI) sont déterminés. Le mélange de n-alcane est injecté dans le système de chromatographie en phase gazeuse ; les temps de rétention des alcanes sont utilisés dans l'équation suivante, ce qui permet d'obtenir le LRI de chaque analyte extrait.

$$\text{LRI} = 100 \times z + 100 \times \left( \frac{(\text{RT}_{\text{analyte}} - \text{RT}_z)}{(\text{RT}_{z+1} - \text{RT}_z)} \right)$$

Où :

z est le nombre de carbone de l'alcane qui élue avant la molécule ; le  $\text{RT}_{\text{analyte}}$ , le  $\text{RT}_z$ , et le  $\text{RT}_{z+1}$  sont les temps de rétention de l'analyte concerné, de l'alcane qui élue avant et de celui qui élue après.

### 3.2.7. Analyse quantitative

La quantification des composés volatils sélectionnés est effectuée par un étalonnage basé sur l'étalon interne et la courbe d'étalonnage externe. L'EI est également ajouté à l'échantillon car il est nécessaire pour évaluer la qualité de l'échantillonnage de la fibre et de l'ensemble de la procédure analytique. Ainsi, un changement brusque de l'aire du pic attribué à l'EI, ou de son RT habituel, signifierait un changement dans les conditions qui doivent être vérifiées.

Courbe d'étalonnage externe ( $A_{\text{Analyte}}/A_{\text{EI}}$  vs.  $C_{\text{Analyte}}$ ) :

$$A_{\text{Analyte}}/A_{\text{EI}} = m.C_{\text{Analyte}}, (Y = m.x)$$

$$C_{\text{Analyte}} = (A_{\text{Analyte}}/A_{\text{EI}})/m$$

Où :

$A_{\text{Analyte}}$  est l'aire correspondant à l'analyte.

$A_{\text{EI}}$  est l'aire correspondant à l'EI utilisé pour établir les courbes d'étalonnage.

m, la pente de la courbe d'étalonnage (établie pour l'analyte sélectionné).

Pour établir les courbes d'étalonnage externes, voir le « Protocole de préparation des courbes d'étalonnage pour l'analyse des substances volatiles (SPME-GC-MS et SPME-GC-FID) ».

La méthode d'intégration pour l'obtention des aires chromatographiques doit être la même pour les courbes d'étalonnage et les analytes de l'échantillon.

**Note :** L'analyse doit être effectuée trois fois. Les moyennes seront calculées à partir des aires des triplicats.

**Note :** Utiliser le fichier Excel fourni pour effectuer ces calculs.

**Note :** Une forte diminution de l'aire de l'EI peut être observée dans le cas des huiles d'olive lampantes ayant une médiane de défaut élevée.

#### 4. EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur de chaque composé volatil est exprimée en mg/kg, avec 3 décimales.

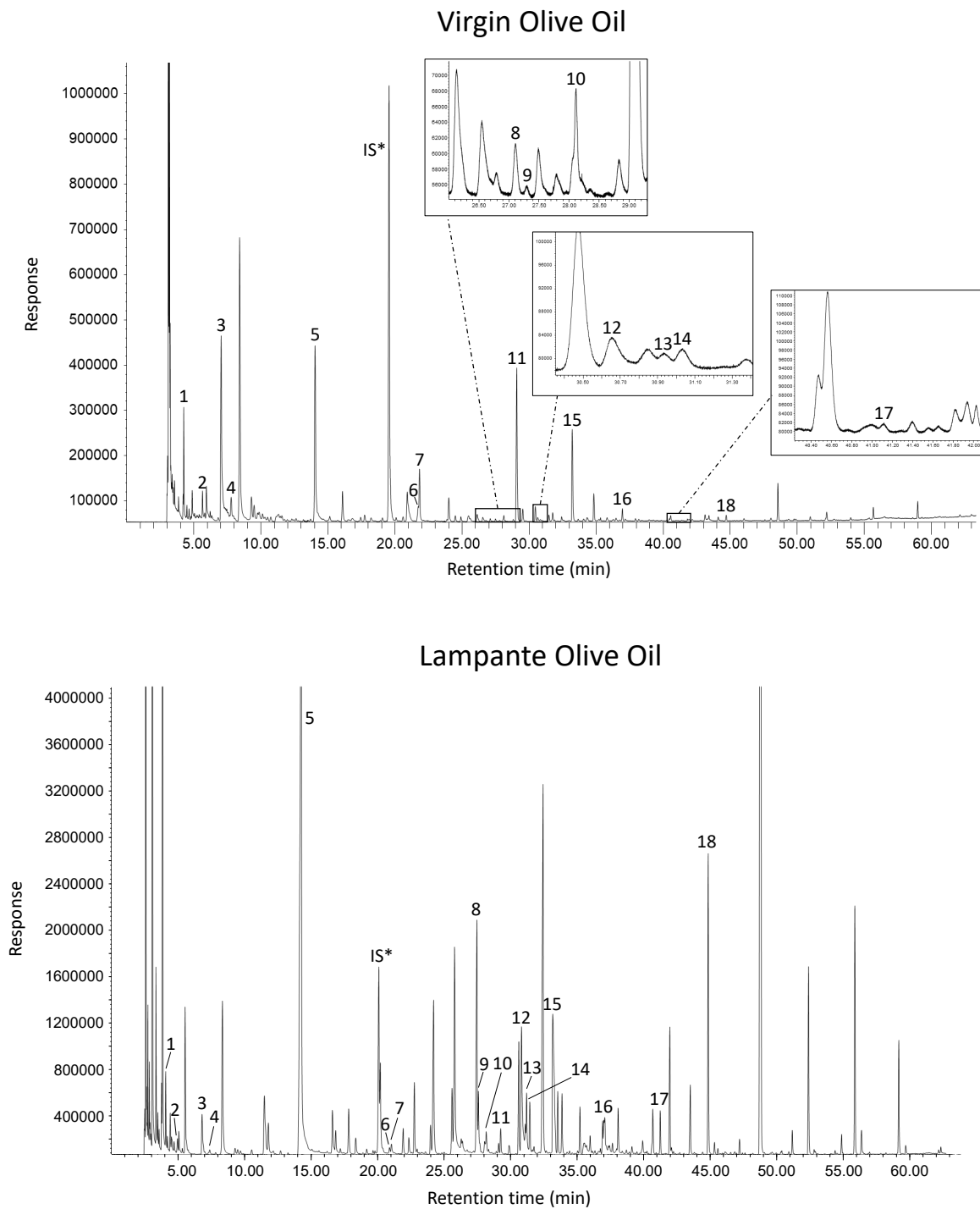
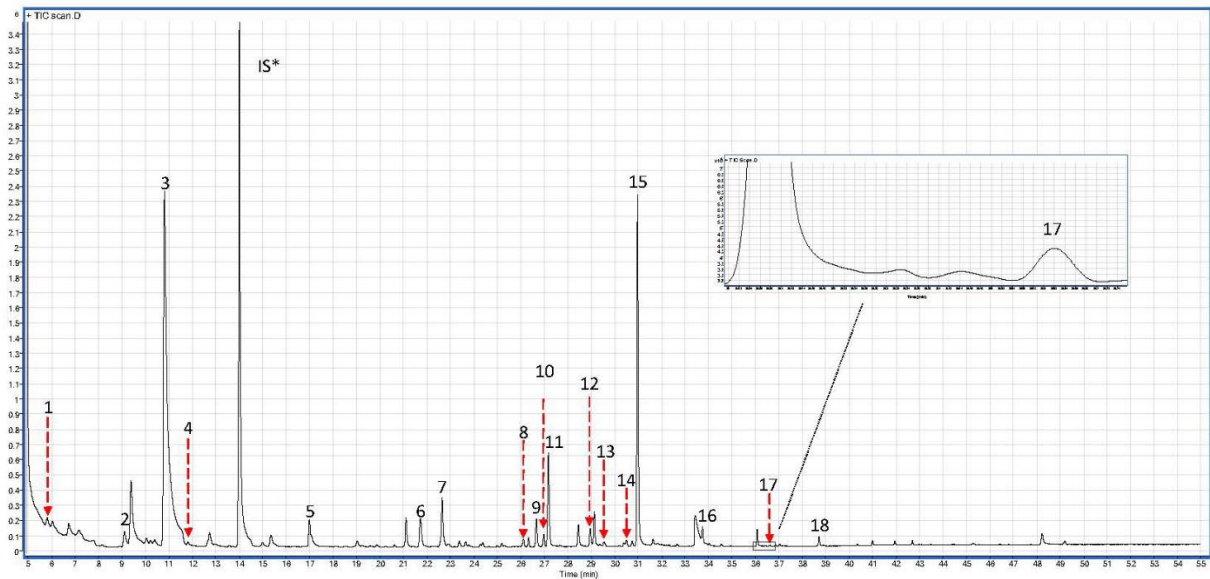


Figure 2. Exemple de chromatogramme SPME-GC-FID (réponse, unités arbitraires) de composés volatils vierges identifiés dans un échantillon d'huile d'olive vierge et d'huile d'olive lampante. Les chiffres se réfèrent aux codes indiqués dans le Tableau 3.

### Virgin Olive Oil



### Lampante Olive Oil

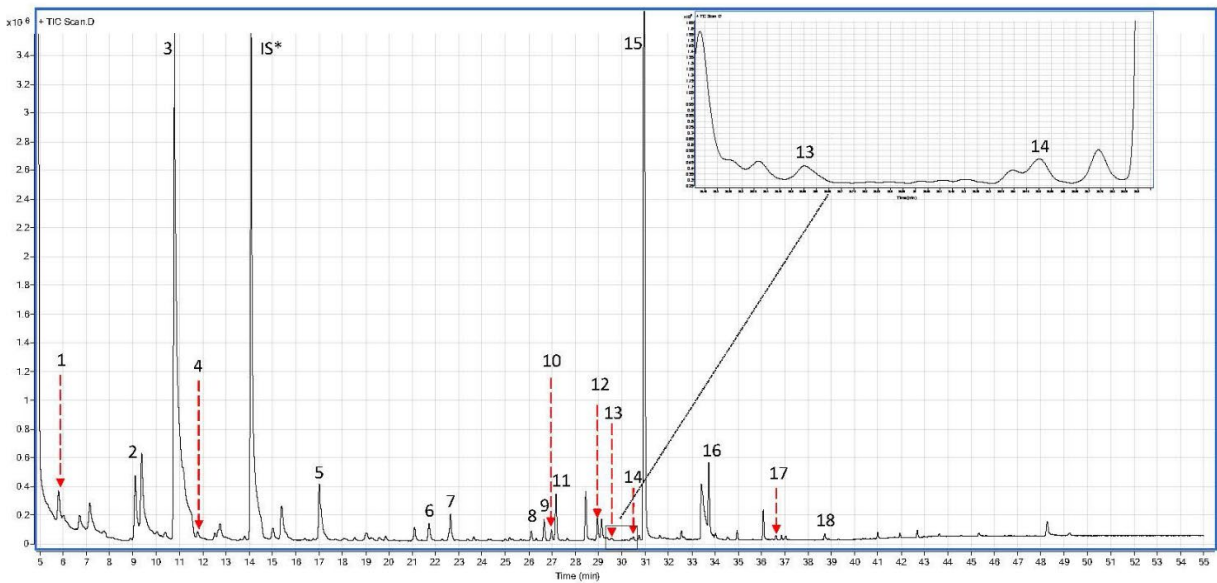


Figure 3. Exemple de chromatogramme SPME-GC-MS (réponse, unités arbitraires) de composés volatils vierges identifiés dans un échantillon d'huile d'olive vierge et d'huile d'olive lampante. Les chiffres se réfèrent aux codes indiqués dans le Tableau 3.

## DONNEES DE FIDELITE DE LA METHODE

### Analyse des résultats des essais de collaboration pour la détermination des composés volatils :

Les données de fidélité de la méthode sont fournies dans les tableaux des pages suivantes pour chaque paramètre étudié :

<b>n</b>	<i>nombre de laboratoires participants</i>
<b>outliers</b>	<i>nombre de laboratoires présentant des valeurs aberrantes</i>
<b>moyenne</b>	<i>moyenne des résultats acceptés</i>
<b>r</b>	<i>Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essai, obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps</i>
<b>S<sub>r</sub></b>	<i>Écart-type de répétabilité</i>
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	<i>Coefficient de variation de répétabilité (S<sub>r</sub> x 100 / mean)</i>
<b>R</b>	<i>Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essai obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents.</i>
<b>S<sub>R</sub></b>	<i>Écart-type de reproductibilité</i>
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	<i>Coefficient de variation de reproductibilité (S<sub>R</sub> x 100 / mean)</i>

Les résultats de l'essai interlaboratoire de détermination des composés volatils sont présentés pour les deux détecteurs possibles (FID et MS). Un essai interlaboratoire a été réalisé en 2019 conformément à la norme ISO 5725. Suivant ce protocole, les échantillons décrits ci-dessous ont été fournis aux laboratoires en tant qu'échantillons appariés en aveugle. Les résultats sont résumés dans les Tableaux A.1 à A.36.

A : Huile d'olive vierge

B : Huile d'olive vierge extra

C : Huile d'olive lampante

D : Huile d'olive vierge

E : Huile d'olive vierge

Tableau A.1-Octane (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
n	8	8	8	8	8
Outliers	0	0	0	0	0
Moyenne (mg/kg)	1,541	0,162	0,244	0,450	1,249
r	0,532	0,054	0,041	0,096	0,237
S <sub>r</sub>	0,190	0,019	0,015	0,034	0,084
RSD <sub>r</sub> (%)	12,3	11,9	6,0	7,6	6,8
R	0,944	0,139	0,161	0,354	1,210
S <sub>R</sub>	0,337	0,050	0,058	0,126	0,432
RSD <sub>R</sub> (%)	21,9	30,5	23,6	28,1	34,6

Tableau A.2-Octane (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
n	12	12	12	12	12
Outliers	0	1	1	0	1
Moyenne (mg/kg)	1,552	0,161	0,219	0,377	1,438
r	0,191	0,032	0,050	0,041	0,111
S <sub>r</sub>	0,0683	0,0115	0,0180	0,0145	0,0396
RSD <sub>r</sub> (%)	4,4	7,2	8,2	3,9	2,8
R	1,391	0,202	0,259	0,437	1,414
S <sub>R</sub>	0,4967	0,0721	0,0924	0,1559	0,5051
RSD <sub>R</sub> (%)	32,0	44,9	42,2	41,4	35,1

Tableau A.3 - Acétate d'éthyle (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
n	8	8	8	8	8
Outliers	1	1	1	1	1
Moyenne (mg/kg)	2,892	0,542	0,448	0,193	1,035
r	0,536	0,089	0,053	0,053	0,191
S <sub>r</sub>	0,191	0,032	0,019	0,019	0,068
RSD <sub>r</sub> (%)	6,6	5,9	4,3	9,8	6,6
R	1,004	0,130	0,151	0,129	0,654
S <sub>R</sub>	0,359	0,046	0,054	0,046	0,234
RSD <sub>R</sub> (%)	12,4	8,5	12,1	23,9	22,6

Tableau A.4 - Acétate d'éthyle (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
n	12	12	12	12	12
Outliers	0	1	1	0	1
Moyenne (mg/kg)	3,421	0,678	0,593	0,232	1,299
r	0,425	0,106	0,046	0,045	0,110
S <sub>r</sub>	0,1518	0,0379	0,0164	0,0162	0,0392
RSD <sub>r</sub> (%)	4,4	5,6	2,8	7,0	3,0
R	2,591	0,568	0,489	0,208	0,969
S <sub>R</sub>	0,9255	0,2027	0,1747	0,0743	0,3462
RSD <sub>R</sub> (%)	27,1	29,9	29,5	32,1	26,7



Tableau A.5-Éthanol (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	0	1	1	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	51,519	0,345	10,249	4,558	13,663
<b>r</b>	16,087	0,431	1,451	0,603	2,107
<b>S<sub>r</sub></b>	5,745	0,154	0,518	0,215	0,752
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	11,2	44,6	5,1	4,7	5,5
<b>R</b>	39,158	0,517	2,305	1,660	6,585
<b>S<sub>R</sub></b>	13,985	0,185	0,823	0,593	2,352
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	27,1	53,5	8,0	13,0	17,2

Tableau A.6-Éthanol (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	2	0	0	2
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	45,892	0,460	13,182	7,102	17,138
<b>r</b>	11,424	0,164	2,001	1,248	1,146
<b>S<sub>r</sub></b>	4,0800	0,0584	0,7146	0,4458	0,4091
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	8,9	12,7	5,4	6,3	2,4
<b>R</b>	58,019	0,686	15,141	9,196	19,924
<b>S<sub>R</sub></b>	20,7210	0,2450	5,4075	3,2843	7,1159
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	45,2	53,3	41,0	46,2	41,5

Tableau A.7 - Propanoate d'éthyle (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	1	1	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,011	0,028	0,014	0,013	0,038
<b>r</b>	0,011	0,022	0,008	0,005	0,023
<b>S<sub>r</sub></b>	0,004	0,008	0,003	0,002	0,008
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	34,9	28,6	20,2	14,7	22,1
<b>R</b>	0,047	0,092	0,040	0,034	0,102
<b>S<sub>R</sub></b>	0,017	0,033	0,014	0,012	0,037
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	150,3	117,8	98,8	92,1	97,4

Tableau A.8 - Propanoate d'éthyle (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	2	1	2	2	2
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,009	0,031	0,004	0,005	0,020
<b>r</b>	0,003	0,012	0,004	0,006	0,004
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0012	0,0042	0,0015	0,0021	0,0013
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	14,2	13,5	36,5	44,9	6,6
<b>R</b>	0,020	0,139	0,014	0,013	0,039
<b>S<sub>R</sub></b>	0,0071	0,050	0,0052	0,0047	0,0140
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	82,7	158,4	121,8	102,7	70,3

Tableau A.9-Hexanal (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	1	0	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,457	0,954	2,265	1,786	1,939
<b>r</b>	0,138	0,067	0,254	0,257	0,298
<b>S<sub>r</sub></b>	0,049	0,024	0,091	0,092	0,107
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	10,8	2,5	4,0	5,1	5,5
<b>R</b>	0,259	1,457	3,594	1,780	1,715
<b>S<sub>R</sub></b>	0,093	0,520	1,284	0,636	0,612
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	20,3	54,5	56,7	35,6	31,6

Tableau A.10-Hexanal (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	1	1	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,584	0,584	1,379	1,494	1,784
<b>r</b>	0,098	0,117	0,247	0,095	0,1303
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0351	0,0419	0,0880	0,0338	0,0465
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	6,0	7,2	6,4	2,3	2,6
<b>R</b>	0,547	0,555	1,057	1,261	1,552
<b>S<sub>R</sub></b>	0,1952	0,1982	0,3776	0,4505	0,5543
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	17,3	33,9	27,4	30,1	31,1

Tableau A.11-3-Méthyl-1-butanol (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	0	1	0	0	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,507	0,286	0,242	0,128	1,048
<b>r</b>	0,044	0,040	0,029	0,029	0,116
<b>S<sub>r</sub></b>	0,016	0,014	0,010	0,01	0,041
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	3,1	5,0	4,3	8,1	4,0
<b>R</b>	0,184	0,185	0,370	0,173	0,824
<b>S<sub>R</sub></b>	0,066	0,066	0,132	0,062	0,294
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	12,9	23,2	54,6	48,5	28,1

Tableau A.12-3-Méthyl-1-butanol (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	2	3	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,425	0,215	0,150	0,076	0,877
<b>r</b>	0,054	0,029	0,013	0,020	0,090
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0194	0,0102	0,0045	0,0070	0,0320
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	4,6	4,7	3,0	9,3	3,7
<b>R</b>	0,444	0,379	0,297	0,161	0,929
<b>S<sub>R</sub></b>	0,1587	0,1354	0,1060	0,0576	0,3319
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	37,4	63,0	70,8	76,1	37,8

Tableau A.13-(E)-2-Hexénal (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	0	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,111	2,619	12,092	3,222	3,875
<b>r</b>	0,030	0,355	1,348	0,291	0,306
<b>S<sub>r</sub></b>	0,011	0,127	0,482	0,104	0,109
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	9,6	4,8	4,0	3,2	2,8
<b>R</b>	0,193	2,315	7,282	2,697	5,289
<b>S<sub>R</sub></b>	0,069	0,827	2,601	0,963	1,889
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	61,9	31,6	21,5	29,9	48,7

Tableau A.14-(E)-2-Hexénal (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	2	0	0	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,137	2,746	10,140	3,211	4,714
<b>r</b>	0,019	0,421	1,186	0,383	0,305
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0067	0,1504	0,4236	0,1366	0,1091
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	4,9	5,5	4,2	4,3	2,3
<b>R</b>	0,248	2,396	8,599	2,817	4,056
<b>S<sub>R</sub></b>	0,0887	0,8559	3,0712	1,0059	1,4486
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	64,7	31,2	30,3	31,3	30,7

Tableau A.15-(Z)-3-Acétate d'hexényle (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	0	1	1	0	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,645	1,753	0,641	0,598	0,722
<b>r</b>	0,117	0,175	0,119	0,100	0,183
<b>S<sub>r</sub></b>	0,042	0,063	0,042	0,036	0,065
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	6,5	3,6	6,6	6,0	9,1
<b>R</b>	0,900	1,734	0,781	0,870	0,863
<b>S<sub>R</sub></b>	0,322	0,619	0,279	0,311	0,308
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	49,9	35,3	43,5	52,0	42,7

Tableau A.16-(Z)-3-Acétate d'hexényle (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	0	1	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,810	2,079	0,520	0,666	0,795
<b>r</b>	0,217	0,481	0,106	0,107	0,071
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0775	0,1719	0,0379	0,0382	0,0253
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	9,6	8,3	7,3	5,7	3,2
<b>R</b>	0,974	2,526	0,476	0,736	0,803
<b>S<sub>R</sub></b>	0,3477	0,9021	0,1701	0,2629	0,2869
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	42,9	43,4	32,7	39,5	36,1

Tableau A.17-(E)-2-Heptenal (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	1	1	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,231	0,103	0,296	0,442	0,577
<b>r</b>	0,068	0,057	0,046	0,082	0,104
<b>S<sub>r</sub></b>	0,024	0,020	0,016	0,029	0,037
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	10,6	19,8	5,5	6,6	6,5
<b>R</b>	0,377	0,187	0,829	0,723	0,990
<b>S<sub>R</sub></b>	0,134	0,067	0,296	0,258	0,353
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	58,3	64,8	100,0	58,4	61,2

Tableau A.18-(E)-2-Heptenal (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	3	0	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,194	0,075	0,161	0,298	0,376
<b>r</b>	0,043	0,022	0,058	0,050	0,031
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0152	0,0080	0,0206	0,0179	0,0113
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	7,8	10,7	12,8	6,0	3,0
<b>R</b>	0,365	0,157	0,344	0,562	0,710
<b>S<sub>R</sub></b>	0,1305	0,0560	0,1227	0,2006	0,2535
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	67,2	74,2	76,0	67,3	67,4

Tableau A.19-6-Méthyl-5-heptène-2-one (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	1	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,059	0,059	0,080	0,068	0,069
<b>r</b>	0,017	0,028	0,022	0,018	0,015
<b>S<sub>r</sub></b>	0,006	0,010	0,008	0,007	0,006
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	10,6	17,0	10,0	9,6	8,0
<b>R</b>	0,045	0,050	0,081	0,059	0,088
<b>S<sub>R</sub></b>	0,016	0,018	0,029	0,021	0,032
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	27,1	29,8	36,3	30,9	45,9

Tableau A.20-6-Méthyl-5-heptène-2-one (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	2	0	0	0	2
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,051	0,048	0,068	0,058	0,047
<b>r</b>	0,009	0,018	0,019	0,019	0,007
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0033	0,0065	0,0069	0,0067	0,0024
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	6,6	13,5	10,2	11,4	5,2
<b>R</b>	0,111	0,089	0,158	0,121	0,091
<b>S<sub>R</sub></b>	0,0395	0,0317	0,0564	0,0433	0,0324
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	78,2	66,2	82,7	74,4	69,3

Tableau A.21-1-Hexanol (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	1	1	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,514	1,727	1,403	0,579	1,121
<b>r</b>	0,085	0,154	0,140	0,056	0,161
<b>S<sub>r</sub></b>	0,030	0,055	0,050	0,020	0,057
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	5,9	3,2	3,6	3,5	5,1
<b>R</b>	0,764	1,915	2,352	1,106	1,652
<b>S<sub>R</sub></b>	0,273	0,684	0,840	0,395	0,590
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	53,1	39,6	59,9	68,2	52,6

Tableau A.22-1-Hexanol (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	2	0	0	0	2
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,530	1,763	1,298	0,532	1,103
<b>r</b>	0,027	0,264	0,164	0,088	0,060
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0096	0,0943	0,0584	0,0315	0,022
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	1,8	5,3	4,5	5,9	2,0
<b>R</b>	0,663	1,874	1,629	0,706	1,260
<b>S<sub>R</sub></b>	0,2367	0,6693	0,5819	0,2521	0,4499
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	44,7	38,0	44,8	47,4	40,8

Tableau A.23-Nonanal (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	0	1	0	0	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	2,533	0,546	1,064	0,606	2,886
<b>r</b>	0,793	0,156	0,298	0,150	1,057
<b>S<sub>r</sub></b>	0,283	0,056	0,107	0,054	0,378
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	11,2	10,2	10,0	8,8	13,1
<b>R</b>	3,520	0,940	1,653	0,942	5,157
<b>S<sub>R</sub></b>	1,257	0,336	0,590	0,336	1,842
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	49,6	61,5	55,5	55,5	63,8

Tableau A.24-Nonanal (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	2	2	2	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	2,839	0,911	1,022	0,648	2,908
<b>r</b>	1,134	0,176	0,496	0,130	0,386
<b>S<sub>r</sub></b>	0,4048	0,0627	0,1772	0,0464	0,1379
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	14,3	6,9	17,3	7,2	4,7
<b>R</b>	5,321	1,738	1,716	1,016	3,747
<b>S<sub>R</sub></b>	1,9003	0,6207	0,6129	0,3627	1,3383
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	66,9	68,1	60,0	55,9	46,0

Tableau A.25-1-Octen-3-ol (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	1	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,029	0,017	0,026	0,112	0,040
<b>r</b>	0,025	0,014	0,007	0,005	0,015
<b>S<sub>r</sub></b>	0,009	0,005	0,002	0,002	0,006
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	32,6	27,8	9,1	1,7	14,3
<b>R</b>	0,084	0,043	0,057	0,657	0,093
<b>S<sub>R</sub></b>	0,030	0,015	0,020	0,235	0,033
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	108,9	87,4	79,9	208,6	86,0

Tableau A.26-1-Octen-3-ol (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	2	2	1	1	2
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,025	0,018	0,023	0,030	0,039
<b>r</b>	0,008	0,004	0,010	0,012	0,007
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0029	0,0013	0,0035	0,0042	0,0025
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	11,9	7,5	15,4	13,9	6,5
<b>R</b>	0,030	0,023	0,039	0,048	0,060
<b>S<sub>R</sub></b>	0,0106	0,0082	0,0140	0,0170	0,0215
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	43,0	45,8	61,6	56,1	55,7

Tableau A.27-(E,E)-2,4-Hexadiénal (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	0	0	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,202	1,039	1,883	0,395	0,500
<b>r</b>	0,134	0,413	0,210	0,075	0,091
<b>S<sub>r</sub></b>	0,048	0,148	0,075	0,027	0,032
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	23,0	14,4	4,0	6,8	6,4
<b>R</b>	0,658	3,645	6,562	1,100	1,111
<b>S<sub>R</sub></b>	0,235	1,302	2,344	0,392	0,397
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	113,2	126,6	125,7	99,0	79,0

Tableau A.28-(E,E)-2,4-Hexadiénal (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	3	3	2	3	0
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,020	0,112	0,219	0,101	0,294
<b>r</b>	0,019	0,034	0,079	0,034	0,153
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0069	0,0123	0,0282	0,0123	0,0547
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	35,4	11,0	12,9	12,1	18,6
<b>R</b>	0,078	0,292	0,486	0,227	0,999
<b>S<sub>R</sub></b>	0,0278	0,1041	0,1736	0,0810	0,3568
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	142,4	93,3	79,3	80,2	121,6

Tableau A.29-Acide acétique (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	0	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	10,893	8,487	3,521	1,790	3,215
<b>r</b>	2,936	0,501	0,502	0,207	0,266
<b>S<sub>r</sub></b>	1,049	0,179	0,179	0,074	0,095
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	9,6	2,1	5,1	4,1	3,0
<b>R</b>	8,062	4,825	2,268	1,173	2,931
<b>S<sub>R</sub></b>	2,879	1,723	0,810	0,419	1,047
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	26,4	20,3	23,0	23,4	32,6

Tableau A.30-Acide acétique (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	2	1	3	2	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	10,402	7,935	3,141	1,515	3,755
<b>r</b>	2,537	1,053	0,397	0,102	0,330
<b>S<sub>r</sub></b>	0,9060	0,3761	0,1417	0,0363	0,1180
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	8,7	4,7	4,5	2,4	3,1
<b>R</b>	12,674	8,715	3,136	1,500	4,832
<b>S<sub>R</sub></b>	4,5263	3,1125	1,1200	0,0535	1,7258
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	43,5	39,2	35,7	35,4	46,0

Tableau A.31-Acide propanoïque (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	0	0	1	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,366	0,229	0,162	0,221	0,537
<b>r</b>	0,038	0,060	0,020	0,054	0,066
<b>S<sub>r</sub></b>	0,013	0,022	0,007	0,019	0,024
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	3,7	9,4	4,4	8,6	4,4
<b>R</b>	0,262	0,245	0,278	0,270	0,425
<b>S<sub>R</sub></b>	0,094	0,088	0,099	0,096	0,152
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	25,5	38,3	61,1	43,6	28,3

Tableau A.32 Acide propanoïque (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	0	2	2	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,310	0,165	0,100	0,124	0,476
<b>r</b>	0,052	0,063	0,017	0,013	0,048
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0185	0,0226	0,0062	0,0046	0,0173
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	6,0	13,6	6,2	3,7	3,6
<b>R</b>	0,665	0,317	0,225	0,244	1,023
<b>S<sub>R</sub></b>	0,2376	0,1132	0,0802	0,0873	0,3655
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	76,8	68,4	80,4	70,3	76,8

Tableau A.33-(E)-2-Décénal (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	1	1	0	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,651	0,292	0,664	0,929	0,829
<b>r</b>	0,485	0,314	0,233	0,689	0,421
<b>S<sub>r</sub></b>	0,173	0,112	0,083	0,246	0,150
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	26,6	38,5	12,6	26,5	18,1
<b>R</b>	1,218	1,187	1,466	1,994	1,795
<b>S<sub>R</sub></b>	0,435	0,424	0,523	0,712	0,641
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	66,8	145,2	78,8	76,6	77,3

Tableau A.34-(E)-2-Décénal (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	0	0	0	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,994	0,295	0,522	0,669	0,858
<b>r</b>	1,091	0,257	0,202	0,198	0,247
<b>S<sub>r</sub></b>	0,3898	0,0917	0,0722	0,0707	0,0880
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	39,2	31,1	13,8	10,6	10,3
<b>R</b>	2,633	0,827	1,541	1,340	2,163
<b>S<sub>R</sub></b>	0,9405	0,2952	0,5503	0,4784	0,7724
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	94,6	100,1	105,5	71,5	90,0

Tableau A.35-Acide pentanoïque (mg/kg) par SPME-GC-FID.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	8	8	8	8	8
<b>Outliers</b>	0	1	1	0	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,084	0,071	0,051	0,073	0,080
<b>r</b>	0,048	0,013	0,028	0,063	0,012
<b>S<sub>r</sub></b>	0,017	0,005	0,010	0,022	0,004
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	20,2	6,3	20,0	30,6	5,4
<b>R</b>	0,191	0,140	0,110	0,158	0,152
<b>S<sub>R</sub></b>	0,068	0,050	0,039	0,056	0,054
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	80,9	70,3	77,5	76,8	68,0

Tableau A.36-Acide pentanoïque (mg/kg) par SPME-GC-MS.

Échantillon	A	B	C	D	E
<b>n</b>	12	12	12	12	12
<b>Outliers</b>	1	2	0	1	1
<b>Moyenne (mg/kg)</b>	0,049	0,038	0,038	0,041	0,062
<b>r</b>	0,033	0,006	0,022	0,007	0,007
<b>S<sub>r</sub></b>	0,0116	0,0022	0,0079	0,0026	0,0027
<b>RSD<sub>r</sub> (%)</b>	23,7	5,7	20,8	6,2	4,3
<b>R</b>	0,114	0,097	0,093	0,110	0,133
<b>S<sub>R</sub></b>	0,0406	0,0347	0,0331	0,0392	0,0476
<b>RSD<sub>R</sub> (%)</b>	82,8	91,1	87,1	94,6	77,0