

Analyse des triglycérides. Partie III, Comparaison de méthodes de régression MLR, PLS et PCA pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait par GC capillaire = Analysis of triglycerides. Part III, Comparison of methods of MLR, PLS and

PCA... Autor(en): Collomb, Marius / Bütikofer, Ulrich / Spahni, Monika

Objektyp: Article

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **89 (1998)**

Heft 5

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983157>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Analyse des triglycérides

III. Comparaison de méthodes de régression MLR, PLS et PCA pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait par GC capillaire

Analysis of Triglycerides. III. Comparison of Methods of MLR, PLS and PCA Regression for the Determination of Foreign Fats in Milk Fat using Capillary GC

Key words: Triglyceride, Foreign fat, Gaschromatography, Multiple linear regression (MLR), Principal components analysis regression (PCA), Partial least squares (PLS), Limit of detection

Marius Collomb, Ulrich Bütikofer, Monika Spahni et Tina Bühler
Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld-Berne

Introduction

Le dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait de vache a été étudié de manière approfondie par *Precht* (1, 2, 9). La méthode est basée sur la détermination de mélanges de triglycérides (TG) de même nombre d'atomes de carbone acylés (1-4). Cet auteur a développé des équations procédant par régressions multilinéaires simples permettant une reconnaissance qualitative et/ou un dosage quantitatif de graisses étrangères dans la graisse de lait. Les limites de détection obtenues, publiées dans divers documents (1, 2, 4), dont une norme DIN (1), sont de 2,0-5,4 g/100 g pour des graisses étrangères connues et définies et de 4,3-6,4 g/100 g pour l'ensemble des graisses. Récemment, *Lipp* (5, 6) a démontré, pour des mélanges d'huiles de tournesol, de soja, de maïs et le saindoux avec divers beurres allemands, belges, italiens, français, suisses et danois, que ces limites de détection peuvent être abaissées jusqu'à environ 1-2 g/100 g en effectuant l'évaluation des chromatogrammes par régressions «Partial least squares» (PLS) (7, 8).

Le but du présent travail consiste à comparer les limites de détection atteintes avec les modèles statistiques «Multiple linear regression» (MLR), «Principal components analysis regression» (PCA), et PLS pour des beurres suisses produits en hiver et en été ainsi que des mélanges de beurre avec des huiles ou graisses de tournesol, de colza, de coprah, de soja, de palme, du saindoux et du suif de bœuf.

Partie expérimentale

La méthode de dosage des TG par chromatographie capillaire (*appareillage, réactifs, substances de référence, préparation des échantillons, conditions chromatographiques et détermination des facteurs de correction*) est décrite dans la partie I (3). La validation de la méthode de dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait par régressions multilinéaires selon *Precht* (1, 2, 9) est traitée dans la partie II (4).

Echantillons

Les graisses de lait de vache pures (c.-à-d. non adultérées) ont été obtenues par filtrage du beurre sur filtre hydrophobe (Schleicher & Schuell Selecta 597 ½ hy) à env. 50° C dans une étuve. Il s'agit de beurres fabriqués durant les saisons d'été (75 échantillons) et d'hiver (15 échantillons) provenant de l'ensemble de la Suisse. Les échantillons de graisses végétales et animales ont été mis à disposition par les maisons *Florin à Bâle*, *Morgia à Lyss* et *Sabo à Manno*. Pour chaque sorte, on a prélevé des échantillons de lots différents provenant de mélanges achetés en quantités importantes. L'huile de tournesol provient surtout d'Argentine et de Hongrie, l'huile de soja du Brésil et des USA, celle de palme de Malaisie, la graisse de coprah des Philippines, l'huile de colza, le saindoux et le suif de bœuf de diverses régions de Suisse.

Precht (1, 2, 9) a proposé quatre équations en MLR, valables pour quatre classes de graisses et d'huiles végétales, soit celles de soja, de tournesol, d'olive, de colza, de lin, de germes de blé, de germes de maïs, de semences de coton et de poisson hydrogéné pour son équation 1, de coprah et de palmiste pour son équation 2, de palme et le suif de bœuf pour son équation 3 et le saindoux pour son équation 4. Pour le présent travail, on a repris quelques-uns de ces corps gras, à savoir les graisses et huiles de soja, de colza, de tournesol, de coprah, de palme ainsi que du suif de bœuf et du saindoux afin de tenir compte des principales classes susmentionnées. Pour chacune de ces graisses étrangères, on a préparé une série de mélanges en double dans de la graisse de lait de vache à raison d'environ 1, 2, 3, 4, 6, 8, 15, 30, 50, et 80 g de graisses étrangères par 100 g de graisse totale. Pour chaque concentration de chaque série, on a pris une graisse étrangère et une huile de beurre chaque fois différente en alternant de plus la saison de production (été et hiver) pour le beurre. On a donc analysé 70 mélanges en double et 90 beurres purs c'est-à-dire 230 échantillons au total.

Intégration

Tous les pics chromatographiques des mélanges ont été intégrés à l'exception de ceux des TG > C54, non considérés par *Precht* (1, 2) lors de l'élaboration des équations de régressions multiples.

Une intégration standardisée des pics chromatographiques est importante en raison des erreurs possible dues à la modification de la ligne de base lors du vieillissement de la colonne, très variable selon les lots de fabrication. La figure 1 donne un exemple d'intégration d'un mélange de 4 g/100 g de saindoux dans la graisse de lait. La ligne en pointillé montre l'allure de la ligne de base à partir d'un chromatogramme obtenu par injection du solvant pur.

Nous avons fixé deux points de ligne de base (valley points) après les pics C30 et C56 (flèches, fig. 1) ce qui permet de rapprocher la forme de la ligne de base de celle obtenue par injection du solvant pur. Ce modèle d'intégration a amélioré la répétabilité des dosages. Bien que ce procédé soit également valable en cas de vieillissement de la colonne, on vérifiera néanmoins régulièrement que la ligne de base de l'échantillon mesuré coïncide avec celle du solvant pur p. ex. en les superposant.

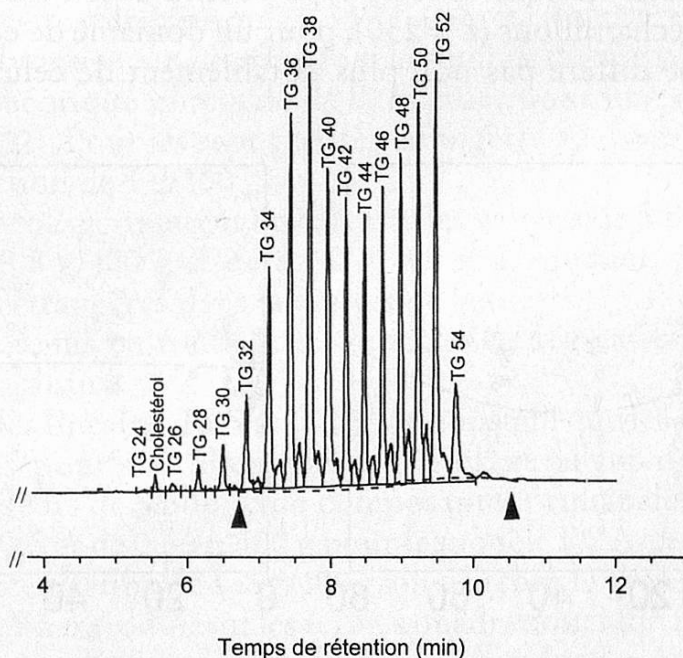


Fig. 1. Chromatogramme des triglycérides par GC capillaire d'un mélange de 4 g/100 g de saindoux dans la graisse de lait

- ▲ : «Valley points» après les triglycérides C30 et C56
- : Ligne de base obtenue par injection du solvant pur

L'évaluation statistique des régressions (MLR, PLS et PCA) a été effectuée à l'aide du programme «Unscrambler for Windows NT», version 6.1 (CAMO, Trondheim). Pour la validation du modèle, on a choisi l'option «cross validation».

Résultats et discussion

La variabilité des teneurs en triglycérides des beurres purs a été calculée avec les 90 beurres suisses fabriqués durant les saisons d'été et d'hiver.

L'évaluation statistique des résultats par MLR est présentée par les figures 2a et 2b ainsi que par le tableau 1. La figure 2a montre la répartition des résidus. On y constate une non linéarité dans la répartition des résidus pour des concentrations allant de 1–80 g/100 g de graisses étrangères dans la graisse de lait. En introduisant des termes quadratiques (fig. 2b), on améliore de manière significative l'écart-type des résidus, donc la limite de détection.

Le tableau 1 donne une comparaison des limites de S (S = valeurs limites min. et max. normées à 100 en dehors desquelles une graisse de lait de vache est considérée comme adultérée par des graisses étrangères) et des écarts-types entre les modèles linéaire et quadratique pour divers domaines de concentrations.

On remarque que les valeurs limites et les écarts-types de S calculés par MLR sur les 90 beurres suisses sont pratiquement identiques à celles publiées dans la norme DIN (1) pour 755 échantillons. L'écart-type obtenu avec l'ensemble des TG (16) sur l'ensemble des échantillons ($n = 230$), pour un domaine de concentration allant de 1–80 g/100 g, ne diffère pas non plus notablement de celui donné dans cette

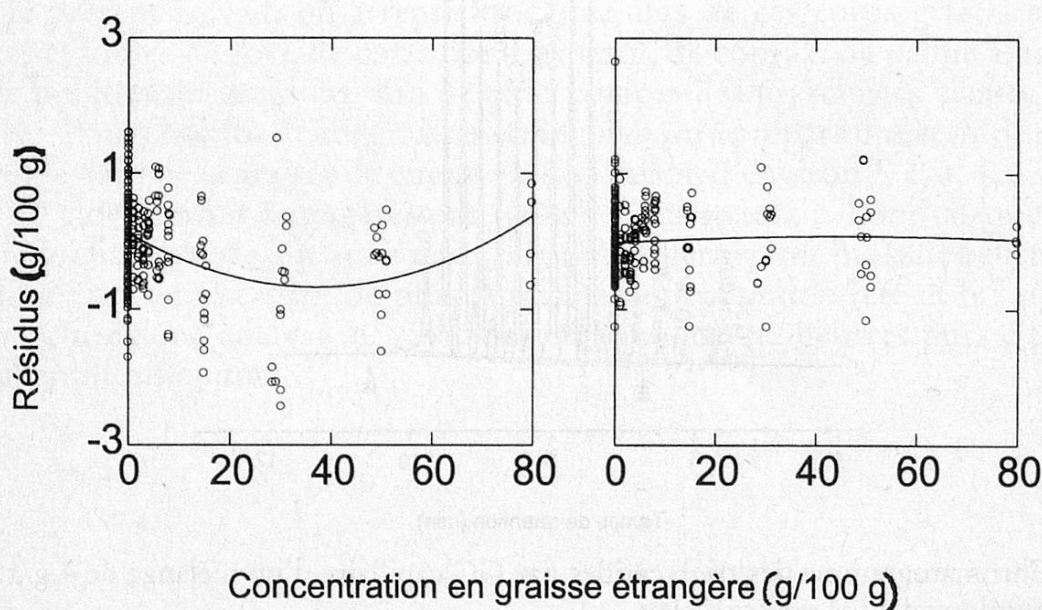


Fig. 2a. Répartition des résidus avec des termes linéaires (MLR)

Fig. 2b. Répartition des résidus avec des termes quadratiques (MLR)

Tableau 1. Valeurs limites et écarts-types de S calculés par régressions multilinéaires (MLR)

Méthode de calcul	<i>n</i> TG	Domaine de calibrage (g/100 g)	<i>n</i>	S min.	S max.	<i>s_x</i>
Selon DIN (1)	9 ^a	–	755	97,63	102,42	0,851
Pour les beurres purs	9 ^a	–	90	97,82	102,24	0,821
Pour tous les échantillons et TG	16	1–80	230	98,31	104,43	0,870
Pour tous les TG	16	1–8	174	98,84	102,74	0,562
Pour tous les TG ^b	16	1–8	174	99,35	101,33	0,359
Sans les TG28, 30, 44 ^b	13	1–8	174	99,32	101,34	0,357

S Valeurs limites min. et max. normées à 100 en dehors desquelles une graisse de lait de vache est considérée comme adultérée par des graisses étrangères

MLR Multilinear Regressions

n TG Nombre de TG dans l'équation de régression (TG24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54)

n Nombre d'échantillons

s_x Ecarts-types des valeurs de S

^a TG26, 28, 30, 32, 34, 40, 42, 44, 46

^b avec termes quadratiques

norme. En ramenant le domaine de calibrage à 1–8 g/100 g de graisse étrangère, on a pu réduire l'écart-type à 0,562. La répartition des résidus étant encore non linéaire, on a alors établi un modèle avec des termes quadratiques donnant un écart-type de S de 0,359. Par élimination successive (Backwards) des TG C28, C30 et C44, on a pu encore abaisser cette valeur jusqu'à 0,357. La pureté d'une graisse de lait de vache peut donc être analytiquement confirmée si les limites de S se situent entre 99,32 et 101,34. La valeur théorique minimale de S, calculée pour une répartition normale est de 99,27 ($P < 0,02$). Pour les sept graisses étrangères analysées, on a obtenu ainsi une limite de détection de 1 g/100 g.

Les équations 1 et 2 permettent de calculer les valeurs de S pour un domaine de concentration de 1–8 g/100 g et de 8–80 g/100 g. L'équation 3 sert à calculer les teneurs en graisses étrangères dans la graisse de lait.

Les résultats obtenus en utilisant les modèles de régression PLS et PCA sont présentés dans le tableau 2.

Pour des modèles linéaires PLS et PCA, on constate que les limites de détection sont les meilleures pour un domaine de calibrage allant de 1–8 g/100 g. Les écarts-types des valeurs de S pour cinq composantes principales sont de 0,63 g/100 g pour le modèle PLS et de 0,66 g/100 g pour le modèle PCA. Avec ce dernier, pour un domaine de concentration de 1–8 g/100 g, on a encore 13 graisses pures reconnues comme adultérées. En introduisant les termes quadratiques, on n'a pas pu améliorer notablement l'écart-type des valeurs de S pour ces deux modèles. On a de plus constaté pour les deux cas (PLS et PCA) une augmentation des écarts-types de la répartition résidus en fonction de la concentration en graisse étrangère dans la graisse de lait.

Equation 1

Equation générale pour le calcul des valeurs de S (Domaine de concentration: 1–8 g/100 g):

$$S = -352,393 - 8,567 * TG24 + 9,502 * TG26 + 13,538 * TG32 - 20,161 * TG34 - 2,244 * TG36 + 54,194 * TG38 + 11,613 * TG40 - 21,02 * TG46 + 40,859 * TG48 + 4,109 * TG50 - 1,061 * TG54 - 3,884 * TG32^2 + 1,601 * TG34^2 - 2,092 * TG38^2 - 0,503 * TG40^2 - 0,162 * TG42^2 + 1,679 * TG46^2 - 2,32 * TG48^2 - 0,244 * TG50^2 - 0,050 * TG52^2$$

Equation 2

Equation générale pour le calcul des valeurs de S (Domaine de concentration: 8–80 g/100 g):

$$S = -18,435 + 9,021 * TG32 - 38,887 * TG34 + 20,131 * TG36 + 30,436 * TG42 - 12,845 * TG44 + 0,643 * TG50 - 0,255 * TG52 - 2,998 * TG32^2 + 3,026 * TG34^2 - 0,813 * TG36^2 + 0,345 * TG40^2 - 2,357 * TG42^2 + 1,205 * TG44^2 + 0,315 * TG46^2 - 0,026 * TG50^2 + 0,006 * TG52^2 + 0,003 * TG54^2$$

Equation 3

Equation permettant le calcul des teneurs en graisses étrangères dans la graisse de lait de vache:

$$\text{g/100 g de graisse étrangère dans la graisse totale du mélange} = 100 - S$$

Tableau 2. Valeurs limites et écarts-types de S calculés par régression PLS et PCA

Méthode de calcul	n CP	Domaine de calibrage (g/100 g)	n	S min.	S max.	s _x
PCA	3	1–80	230	93,11	105,69	2,65
PCA	5	1–8	174	98,10	101,59	0,66
PLS	3	1–80	230	93,96	105,87	2,45
PLS	5	1–8	174	98,54	102,92	0,63

Légende: voir tableau 1

n CP = Nombre de composantes principales

Conclusion

La méthode de dosage des TG par chromatographie capillaire permet de doser quantitativement les teneurs en graisses étrangères dans la graisse de lait. Pour obtenir des résultats répétables et reproductibles, il est cependant nécessaire de standardiser le mode d'intégration des pics chromatographiques. On veillera en particulier à adapter la ligne de base des chromatogrammes des graisses à celle du solvant pur.

Avec les équations quadratiques proposées, on peut calculer des teneurs en graisses étrangères animales et végétales pour les domaines de concentration de 1–8

et 8–80 g/100 g dans la graisse de lait de vache avec une limite de détection de 1 g de graisses étrangères par 100 g de graisse total. Cette limite de détection est largement inférieure à celle donnée dans la norme DIN, soit 4,3–6,4 g/100 g (1). La méthode proposée permet aussi de doser des mélanges de plusieurs graisses végétales et animales dans la graisse de lait. Quant aux modèles statistiques de régression PLS et PCA, ils n'améliorent pas la limite de détection du dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait.

Remerciements

Les auteurs remercient Messieurs *R. Daniel* et *J.O. Bosset* pour leur lecture critique du manuscrit ainsi que les maisons *Florin à Bâle*, *Morgia à Lyss* et *Sabo à Manno* pour avoir aimablement mis à disposition les échantillons de graisses végétales et animales analysés dans le présent travail.

Résumé

Le présent travail compare les modèles de régressions multilinéaires (MLR), par «PLS» et en composantes principales (PCA) pour la détermination des graisses étrangères dans la graisse de lait, basée sur le dosage des triglycérides. Les régressions multilinéaires (MLR) avec des termes quadratiques permettent de développer deux équations générales pour estimer les teneurs en graisses végétales et animales dans la graisse de lait de vache dans un domaine de concentrations de 1–8 et de 8–80 g/100 g respectivement. La première de ces équations permet d'atteindre une limite de détection de 1 g/100 g.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit vergleicht verschiedene multivariate Regressionsmodelle (MLR, PLS und PCA) für die Berechnung von Fremdfettzusätzen in Milchfett aufgrund der Triglyzeridzusammensetzung. Mit der MLR-Methode mit quadratischen Termen hat man zwei Gleichungen entwickelt, die erlauben, Zusätze in einem Konzentrationsbereich von 1–8 und von 8–80 g/100 g zu bestimmen. Die erste Gleichung erlaubt bereits, Zusätze von 1 g/100 g nachzuweisen.

Summary

The present work compares the models of multiple linear regression (MLR), partial least squares (PLS) and principal components analysis regression (PCA) for the determination of foreign fat in milk fat based on the measurement of triglycerides. The MLR with quadratic terms led to the development of two general equations for estimating the levels of vegetable and animal fats in cow milk fat in the concentration range of 1–8 and 8–80 g/100 g respectively. The first of these equations permits a detection level as low as 1 g/100 g.

Bibliographie

1. *Deutsches Institut für Normen*: Nachweis und Bestimmung von Fremdfetten in Milchfett anhand einer gaschromatographischen Triglyceridanalyse. DIN 10336 (1994).
2. *Commission of the European Communities*: Reference method for the detection of foreign fats in milk fat by gas chromatographic analysis of triglycerides. Doc. VI / 2648 / 94.
3. *Collomb, M., Spahni, M. et Bühler, T.*: Analyse des triglycérides. I. Optimisation et validation d'une méthode GC rapide et application à diverses graisses végétales et animales. *Trav. chim. aliment. hyg.* **89**, 59–74 (1998).
4. *Collomb, M., Spahni, M. et Bühler, T.*: Analyse des triglycérides. II. Validation d'une méthode de régression multilinéaire pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait. *Trav. chim. alim. hyg.* **89**, 75–83 (1998).
5. *Lipp, M.*: Comparison of PLS, PCR and MLR for the quantitative determination of foreign oils and fats in butter fats of several European countries by their triglyceride composition. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* **202**, 193–198 (1996).
6. *Lipp, M.*: Determination of the adulteration of butter fat by its triglyceride composition obtained by GC. A comparison of the suitability of PLS and neural networks. *Food Chemistry* **55**, 389–395 (1996).
7. *Wold, S.*: Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Sys.* **2**, 37– (1987).
8. *Haaland, D.M. and Thomas, E.V.*: Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Anal. Chem.* **60**, 1193–1202 (1988).
9. *Precht, D.*: Schnelle gaschromatographische Triglyceridanalyse von Milchfett. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte* **42**, 139–154 (1990).

Dr Marius Collomb
Ulrich Bütikofer
Monika Spahni
Tina Bühler
Station fédérale de recherches laitières
Liebefeld
CH-3003 Berne