



N° d'ordre 53/ 2014



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal

Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques »
Formation doctorale « Ressources Naturelles, Environnement et Santé »

THESE

Présentée par

HASNA MEFTAH

Pour l'obtention du grade du
Doctorat

Spécialité : Biochimie
Option : Agroalimentaire

Etude comparative de différentes huiles d'olive marocaines par leur caractérisation physico-chimique et mesure de leurs capacités d'étalement par l'angle de contact.

Soutenue le 26 juin 2014 devant la commission d'examen :

Pr. Khalid HABBARI (Président)	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal
Pr. Amine EL GUENDOZ (Rapporteur)	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Guéliz, Marrakech
Pr. Aziz HASIB (Rapporteur)	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal
Pr. Saâd IBENSOUA (Rapporteur)	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Fès
Pr. Hafida. HANINE (Examinatrice)	PHD	Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal
Pr. Moustafa EL OUALI (Directeur de thèse)	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal
Pr. Hassan LATRACHE (Co-Directeur de thèse)	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal

Remerciements

A Dieu tout puissant qui m'a armé de foi, de courage et de tant de patience tout au long de ma carrière universitaire.

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **A. ZEGHAL**, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques, à qui nous devons beaucoup, pour l'intérêt qu'il porte pour le déroulement des activités de recherche au sein de notre établissement.*

*Mes remerciements aussi pour Monsieur **K. HABBARI**; le vice doyen de recherche à la Faculté des Sciences et Techniques; qui a fait des efforts énormes pour réunir les bonnes conditions de travail.*

*Je tiens à remercier aussi le responsable de la formation doctorale, Monsieur **A. ZIYAD**; pour m'avoir accueillie au centre de recherche doctorale et les efforts déployés afin de développer la recherche scientifique.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction du professeur **M. EL LOUALI**, que je tiens à remercier vivement et à lui exprimer toute ma profonde reconnaissance pour sa rigueur scientifique, ses conseils et ses encouragements ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoigné. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.*

*Je tiens à remercier aussi Le professeur **H. LATRACHE**, directeur du laboratoire et co-encadrant, qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a fait confiance pour mener à bien ce sujet passionnant. Je voudrais lui exprimer toute ma profonde estime pour sa disponibilité, ses précieuses directives, ses suggestions considérables et les nombreuses discussions qui ont permis l'avancement de ces travaux,*

*Un merci particulier également aux membres du laboratoire, Madame **H. HANINE** et Mme **H. ZAHIR** pour leurs précieuses aides et conseils.*

*Je voudrais également présenter mes profonds remerciements à Monsieur **M. Mabrouki**; Directeur du laboratoire de Génie Industriel, pour sa parfaite collaboration et son aide tout au long de ce travail.*

Mes remerciements vont aux membres de jury qui ont bien voulu juger ce travail:

*Mr **K. HABBARI** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury ;*

*Monsieur **A. HASIB** qui a bien voulu participer à ce jury ;*

*Mme **H. HANINE** qui a bien voulu examiner ce travail ;*

*Mr **S. IBNSOUDA** qui a bien voulu accepter de juger ce travail.*

*Mr **A. EL GUENDOZ** qui m'a honoré d'être parmi le jury de ma thèse.*

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes que j'ai côtoyé au cours de mon parcours, notamment les producteurs qui m'ont ouvert les portes de leurs unités pour le prélèvement des échantillons.

Je remercie l'ensemble des amis et des collègues que le chemin de recherche m'a fait rencontrer et dont les souvenirs resteront gravés dans le mémoire.

*Nombreux ceux qui ont apporté leur aide à la réalisation de ce travail, particulièrement, Mme **N. RIHANI**, Mme **N. ZAKI** et Mme **B. BENAZZOZ** qu'elles veuillent bien trouver ici un signe de reconnaissance.*

*Enfin, je remercie ma famille et ma belle famille, qui m'ont soutenu avec leurs moyens et m'ont encouragé pour mener ce travail jusqu'au bout. À ces personnes tout particulièrement mon fils **Youssef**, je leur dédie mon travail.*

AVANT propos

- **Nom et prénom de l'auteur :** MEFTAH Hasna
- **Intitulé de travail:** « Mise en place de marqueurs pour l'identification et l'authentification des produits de la région dans l'objectif d'un IGP »
- **Nom et prénom de l'encadrant:** Mostafa EL LOUALI, Laboratoire de Valorisation et Sécurité des Produits Agro-alimentaires, Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal.
- **Nom et prénom du Co-encadrant:** Hassan LATRACHE, Laboratoire de Valorisation et Sécurité des Produits Agro-alimentaires, Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal.
- **Début du travail :** Avril 2009.
- **Rapporteurs autres que l'encadrant (nom, prénom, grade et institution):**

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation et la caractérisation de l'huile d'olive Marocaine. Cet aliment, vigoureusement recommandé aussi bien pour ses qualités nutritives, sensorielles et thérapeutiques que pour son importance socio-économique. Les travaux effectués au cours de cette thèse ont fait l'objet de **2** publications et **6** communications orales et affichées:

■ Publications:

Hasna Meftah, Hassan Latrache, Fatima Hamadi, Said Gharby, Mostafa Ellouali. Lipid Components of Olive Oil from Tadla Azilal Area of Morocco: Characterization and authenticity. *Chemical and Process Engineering Research*, Volume 15, ISSN 2225-0913, 11-17, 2013.

Hasna Meftah, Hassan Latrache, Fatima Hamadi, Hafida Hanine, Hafida Zahir, Mostafa Ellouali. Comparaison des caractéristiques physicochimiques des huiles d'olives issues de différentes zones de la région Tadla Azilal. *J. Mat. Envir. Sci.*, Volume 5 (2), 641-646, 2014.

■ Communications :

Hasna Meftah; Mostafa Ellouali; Hafida Zahir; Hassan Latrache; Fatima Hamadi; Hafida Hanine; Caractérisation biochimique de l'huile d'olive de quelques régions du Maroc ;3^{ème} congrès des sciences analytiques CSA2010 CASABLANCA du 24 au 26 novembre 2010 (communication affichée).

Hasna Meftah; Mostafa Ellouali; Soumya El abed; Fatima Hamadi; Si Mohamed Jadouali; Meryem Belgharza; Hassan Latrache ; Effet de l'extrait phénolique de l'huile d'olive marocaine sur l'énergie de surface du verre et l'adhésion de *Staphylococcus aureus* ; 1^{ère} rencontre nationale sur les biofilms Béni Mellal du 27 au 28 mai 2011(communiqué oral).

Hasna Meftah; Mostafa Ellouali; Soumya El abed; Fatima Hamadi; Si Mohamed Jadouali; Meryem Belgharza; Hassan Latrache ; effet de l'huile d'olive sur l'énergie de surface de l'acier inoxydable et la prédiction théorique de l'adhésion de *staphylococcus aureus* ; 1^{ère} rencontre nationale sur les biofilms Béni Mellal du 27 au 28 mai 2011(communiqué affiché).

Hasna Meftah, Mostafa Ellouali, Meryem Belgharza, Hassan Latrache, étude de la stabilité de deux variétés : la picholine Marocaine et l'arbéquine. 5^{ème} Journées Internationales de l'Etude sur les Lipides du 8 au 10 décembre 2011 (communication affichée).

Hasna Meftah, Mostafa Ellouali, Wafae Terouzi, Abdelkhalek Oussama, Hassan Latrache, Classification des huiles d'olive marocaines par la spectroscopie infra-rouge combinée à la chimiométrie. 5^{ème} Journées Internationales de l'Etude sur les Lipides du 8 au 10 décembre 2011 (communication affichée).

Hasna Meftah, Hassan Latrache, Fatima Hamadi, Said Gharby, Mostafa Ellouali, Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive de la région Marocaine de Tadla Azilal. 3^{ème} édition des doctorielles 2014 Rabat du 06 au 08 février 2014 (communication affichée).

Résumé

L'huile d'olive est un produit ancestral largement reconnu pour ses effets bénéfiques sur la santé humaine. Ses bienfaits ont été liés essentiellement à sa composition lipidique et sa richesse en composés phénoliques.

Au Maroc, pays à vocation agricole, la superficie oléicole ne cesse d'augmenter ; notamment dans la région Tadla Azilal, qui contribue avec 19% de la production oléicole nationale.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique des huiles d'olive de différentes localités de la région Tadla Azilal et d'autres régions du Maroc (Tétouan, El Kélâa, Zaouite Chikh, Agadir, Béni Mellal et Sidi Aissa). Leur composition lipidique a été également évaluée. En plus, nous avons pu élaborer une nouvelle technique macroscopique de caractérisation des huiles basée sur l'évaluation de leur caractère "hydrophobe". De même, nous avons examiné la stabilité de l'huile d'olive de deux variétés "Picholine Marocaine" et "Arbéquine" au cours de leur exposition à la lumière ultraviolette par différentes méthodes, particulièrement la mesure de l'angle de contact.

L'étude comparative de la variation des différents paramètres physico-chimiques des huiles d'olive de différentes localités de la région Tadla Azilal a montré que seul l'acidité libre et la teneur en polyphénols totaux sont influencées par la zone de culture. En plus, la composition lipidique de ces huiles est variable.

Concernant les autres régions du Maroc, nos résultats ont indiqué que toutes les huiles d'olive étudiées et quelle que soit leur origine géographique, ne présentent pas de différences significatives vis-à-vis de l'indice de peroxydes et de la viscosité. Par contre, l'acidité libre et la teneur en polyphénols totaux varient significativement selon l'origine géographique.

Pour le caractère "hydrophobe", déterminé par mesure de l'angle de contact, nos résultats montrent clairement que toutes les huiles d'olive étudiées présentent une variation significative de ce caractère selon l'origine géographique. En outre, ce caractère est sensiblement corrélé positivement avec l'acidité libre et la teneur en polyphénols totaux.

Concernant l'étude comparative de la stabilité des deux variétés oléicoles "Picholine Marocaine" et "Arbéquine", nous constatons que l'acidité libre, l'indice de peroxydes et les extinctions spécifiques des deux variétés présentent une légère augmentation en fonction du temps d'exposition à la lumière ultraviolette. En plus, la concentration en polyphénols totaux ainsi que le caractère "hydrophobe" ont subi une forte diminution pour les deux variétés.

D'autres études supplémentaires restent indispensables pour mieux caractériser et valoriser les huiles d'olive du Maroc en général et plus particulièrement celles de la région Tadla Azilal.

Mots clés : Huile d'olive marocaine, Région Tadla Azilal, Propriétés physico-chimiques, "Picholine Marocaine", "Arbéquine", angle de contact, caractère "hydrophobe".

Abstract

Olive oil is an ancestral product widely known for its benefic effects on human health. The well-known health benefits were primarily dependant on its lipid composition and its wealth in phenolic compounds.

In Morocco, country with agricultural vocation, the olive-growing area is increasing; in particular in the Tadla Azilal area.

In this work, we were interested to the physicochemical characterization of the olive oil of various localities of Tadla Azilal region and other areas of Morocco (Tetouan, El Kelaa, Zaouite Chikh, Agadir, Beni Mellal and Sidi Aissa). Their lipid composition was also evaluated. Moreover, we were able to develop a macroscopic new method of characterization of oils based on the evaluation of their "hydrophobic" character. We have also examined the stability of two olive varieties "Moroccan Picholine" and "Arbequine" during their exposure to the light ultra-violet using various methods particularly the measure by the contact angle.

The comparative study of the variation of the different physicochemical parameters of the olive oils from various localities of the Tadla Azilal region showed that free acidity and the total polyphenols content are strongly influenced by the growing area. Moreover, the lipid composition of these oils was variable.

Concerning the other areas of Morocco, our results indicated well that all the studied olive oils and whatever their geographic origin, do not present significant differences with respect to the index of peroxides and viscosity. On the other hand, the acidity and the content of total polyphenols varied significantly according to the geographic origin.

For the "hydrophobic" character determined by measuring the contact angle, our results showed clearly that all the studied olive oils present a significant variation of this character according to the geographic origin. Moreover, this character is appreciably correlated positively to the free acidity and the content of total polyphenols.

Concerning the comparative study of stability of two olive varieties "Moroccan Picholine" and "Arbequine", we note that the free acidity, the peroxides index and the specific extinctions of the two studied varieties present a slight increase according to the exposure time to the ultraviolet light. Furthermore, the concentration of total polyphenols as well as the "hydrophobic" character have been underwent a strong reduction for these two varieties.

Furthermore studies are necessary to value and characterize well the Moroccan olive oils especially those of Tadla Azilal region.

Key words: Moroccan olive oil, Tadla Azilal area, Physico-chemical character, "Moroccan Picholine", "Arbequine", contact angle, "hydrophobic" character.

ملخص

زيت الزيتون منتج معروف منذ القدم بخصائصه المفيدة على صحة الإنسان، ويرجع ذلك بالأساس الى تركيبته الدهنية و غناه بالمركبات الفينولية (Les composées phénoliques).

يعتبر المغرب من البلدان النشيطة فلاحيا حيث تحتل زراعة الزيتون أهمية خاصة ويتجلى ذلك في التزايد المستمر للمساحة المزروعة لأشجار الزيتون خاصة في منطقة تادلة أزيلال التي تساهم بحوالي 19 % من الناتج الوطني.

في هذا البحث قمنا بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لزيت الزيتون بمنطقة تادلة ازيلال ومناطق أخرى من المغرب (تطوان، قلعة السراغنة، زاوية الشيخ، أكادير، بني ملال وسيدي عيسى)، وقد تم كذلك تقييم التركيبة الدهنية لزيت الزيتون. كما قمنا بتطوير تقنية جديدة ماكروسكوبية (Macroscopique) لدراسة خصائص الزيتون بناءا على تقييم قابليتها لعدم التمييه (Caractère hydrophobe)، وبحثنا كذلك عن مدى استقرار (Stabilité) صنفين من الزيوت " بيشولين مغربي" (Picholine marocaine) و " اريبكويانا" (Arbéquine) بعدة وسائل من بينها قياس زاوية التماس (L'angle de contact).

أظهرت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لزيت الزيتون بمناطق مختلفة من جهة تادلة ازيلال أن نسبة الحموضة الحرة (l'acidité libre)، ونسبة المركبات الفينولية لزيت الزيتون تتأثر بنوعية المنطقة المزروعة كما أن التركيبة الدهنية لزيت الزيتون متغيرة.

فيما يخص باقي جهات المغرب لم تظهر النتائج أي اختلاف فيما يخص قيمة البروكسيد (L'indice de peroxydes) واللزوجة (La viscosité) مهما كان الأصل الجغرافي للزيوت المدروسة. بينما تبين أن نسبة الحموضة الحرة والمركبات الفينولية تعرف تغييرا كبيرا باختلاف الموقع الجغرافي.

بالنسبة لدراسة خاصية القابلية لعدم التمييه أظهرت نتائجها بوضوح أن جميع زيوت الزيتون المدروسة تبين اختلاف واضحا في هذه الخاصية وفقا للموقع الجغرافي. بالإضافة إلى ذلك، ترتبط هذه الخاصية إيجابيا بشكل ملحوظ مع الحموضة الحرة والمحتوى الكلي للمركبات الفينولية.

وبخصوص مدى ثبات زيت الزيتون، يلاحظ أن الحموضة الحرة و قيمة البروكسيد تظهر ارتفاعا طفيفا حسب مدة تعرضها للأشعة فوق البنفسجية (La lumière ultraviolette)، إضافة لذلك فقد تعرضت نسبة المركبات الفينولية والقابلية لعدم التمييه لانخفاض حاد لكلا الصنفين.

لا تزال هناك دراسات إضافية أخرى ضرورية لتقييم و تطوير زيت الزيتون بالمغرب عموما و بناحية تادلة أزيلال خصوصا.

الكلمات المفتاح : زيت الزيتون المغربية، جهة تادلة أزيلال ، الخصائص الفيزيوكيميائية، " بيشولين مغربي"، " اريبكويانا"، زاوية التماس، القابلية لعدم التمييه.

LISTE DES ABBREVIATION

AG	Acides gras
AGE	Acides gras essentiels
AGI	Acides gras insaturés
AGS	Acides gras saturés
AGMI	Acides gras mono-insaturés
AGPI	Acides gras polyinsaturés
Av.Jc	Avant jessus christ
CE	Commission Européenne
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
COI	Conseil oléicole international
DPA	Direction provinciale de l'agriculture
DPV/MAPM	Direction de la protection des végétaux/Ministre de l'agriculture et de la pêche maritime
DSS/MAPM	Direction de la stratégie et des statistiques/ Ministre de l'agriculture et de la pêche maritime
FID	Détecteur à ionisation de flamme
Ha	Hectare
HDL	Lipoprotéine de haute densité
Ia	Indice d'acidité
Ip	Indice de peroxyde
Kcals	Kilocalories
Kj	Kilojoule
KOH	Hydroxyde de potassium
L	Linoléique
L/ans	Litre/ans
LDL	Lipoprotéine de basse densité
L/T	Litre/Tonne
ml	millilitre
MT	Mille tonnes
P	Acide palmitique
PPB	Partie par billion
PPM	Partie par million
O	Oléique
S	Stéarique
TG	Triglycérides
UE	Union Européenne
UV	Ultrat violette

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre-I: Généralités sur les huiles végétales

Partie-I: Synthèse bibliographique

I INTRODUCTION.....	4
II INTERET NUTRITIONNEL DES HUILES VEGETALES.	4
II.1 SOURCE D'ENERGIE	4
II.2 ROLE STRUCTURAL	5
II.3 SOURCE DE VITAMINES LIPOSOLUBLES ET D'ACIDES GRAS ESSENTIELS.....	5
III COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES VEGETALES .	5

Chapitre-II: L'olivier et le secteur oléicole

I L'OLIVIER.....	9
I.1 INTRODUCTION	9
I.2 EVOLUTION HISTORIQUE DE L'OLIVIER	10
I.3 OLIVIER DANS LE MONDE.....	10
II PATRIMOINE OLEICOLE MAROCAIN.....	11
II.1 IMPORTANCE SOCIO ECONOMIQUE DE L'OLIVIER AU MAROC.....	11
II.2 REPARTITION GEOGRAPHIQUE DE L'OLIVIER AU SEIN DU TERRITOIR MAROCAIN.....	13
II.3 PROFIL VARIETAL DE L'OLIVIER AU MAROC	15

Chapitre-III: L'huile d'olive

I INTRODUCTION.....	16
----------------------------	-----------

II	TECHNIQUES DE TRANSFORMATION DE L'OLIVE A	
L'HUILE	16
II.1	EFFEUILLAGE ET LAVAGE :	16
II.2	BROYAGE	17
II.3	MALAXAGE.....	17
II.4	L'EXTRACTION	17
	II.4.1 Procédé discontinu d'extraction	17
	II.4.2 Procédé continu d'extraction.....	18
II.5	STOCKAGE	20
III	COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE D'OLIVE	20
III.1	COMPOSEES MAJORITAIRES DE L'HUILE D'OLIVE	20
	III.1.1 Triglycérides	20
	III.1.2 Acides gras	21
III.2	COMPOSES MINORITAIRES DE L'HUILE D'OLIVE	22
	III.2.1 Stérols.....	22
	III.2.2 Tocophérols	22
	III.2.3 Composés phénoliques	24
	III.2.4 Pigments:.....	25
	III.2.5 Composés aromatiques	26
IV	PRICIPAUX PARAMETRES DETERMINANTS LA	
QUALITE D'UNE HUILE D'OLIVE	27
IV.1	CRITERES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE D'OLIVE	27
IV.2	CARACTERISTIQUES SENSORIELLES DE L'HUILE D'OLIVE	28
	IV.2.1 Attributs positifs	28
	IV.2.2 Attributs négatifs.....	29
V	GENERALITES SUR LES MECANISMES DE	
DEGRADATIONS DE L'HUILE D'OLIVE	30
V.1	PHASE D'INITIATION	31
V.2	PHASE DE PROPAGATION	32
V.3	PHASE DE TERMINAISON.....	32
VI	EFFETS BENEFIQUES DE L'HUILE D'OLIVE SUR LA	
SANTE	33
VI.1	INTERET NUTRITIONNEL ET ACTIVITES BIOLOGIQUES DE L'HUILE D'OLIVE	33
	VI.1.1 Huile d'olive et métabolisme glucidique.....	34

VI.1.2 Huile d'olive et lipoprotéines à basse densité.....	34
VI.1.3 Huile d'olive et l'hypertension	35
VI.1.4 Huile d'olive et maladies cardiovasculaires.....	35
VI.1.5 Huile d'olive et l'hémostase.....	35
VI.2 COMPOSEES PHENOLIQUES	36
VI.2.1 Activité antioxydante et anti-inflammatoire des composés phénoliques.....	36
VI.2.2 Activité antibactérienne des composés phénoliques.....	37
VII PRODUCTION ET CONSOMMATION MONDIALE DE L'HUILE D'OLIVE	38
VIII ETAT ACTUEL DU SECTEUR OLEICOLE AU MAROC ..	40
IX ETAT ACTUEL DU SECTEUR DANS LA REGION DE TADLA AZILAL	41

Chapitre-IV : Généralités sur le mouillage

I INTRODUCTION.....	43
II DEFINITION DU MOUILLAGE	43
III MOUILLAGE TOTAL ET MOUILLAGE PARTIEL.....	45
IV LES INTERACTIONS PHYSICO-CIMIQUES MISES EN JEU	46
IV.1 LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS.....	46
IV.1.1 Les Forces de Van der Waals	46
IV.1.2 L'énergie d'interaction associée aux forces de Van der Waals.....	47
IV.2 LES INTERACTIONS ACIDO-BASIQUES	48
IV.2.1 Forces acido-basiques.....	48
IV.2.2 Energie d'interaction liée aux interactions acido-basiques	48

Partie-II: Matériel & Méthodes

I SOURCE DES MATIERES VEGETALES	50
II DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES.....	50

II.1	PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR ANALYSE (ISO 661)	50
II.1.1	Définition	50
II.1.2	Principe	50
II.1.3	Mode opératoire	51
II.2	DETERMINATION DE L'ACIDITE [ISO 661]	51
II.2.1	Définition	51
II.2.2	Principe	52
II.2.3	Mode opératoire	52
II.2.4	Expression des résultats	52
II.3	DETERMINATION DE L'INDICE DE PEROXYDES [ISO 3960]	52
II.3.1	Définition	52
II.3.2	Principe	53
II.3.3	Mode opératoire	53
II.3.4	Expression des résultats	53
III	ANALYSES EN SPECTROSCOPIE UV	54
III.1	DETERMINATION DE L'ABSORBANCE E232 ET E270 [ISO 3656]	54
III.1.1	Définition	54
III.1.2	Principe	54
III.1.3	Mode opératoire	54
III.1.4	Expression des résultats	55
III.2	DETERMINATION DES POLYPHENOLS TOTAUX	55
IV	ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)	56
IV.1	ANALYSE DES ACIDES GRAS [ISO 5509]	56
IV.1.1	Définition	56
IV.1.2	Principe	56
IV.1.3	Mode opératoire	56
IV.2	DETERMINATION DE LA COMPOSITION STEROLIQUE [ISO 6799]	57
IV.2.1	Définition	57
IV.2.2	Principe	57
IV.2.3	Mode opératoire	57
V	ANALYSES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE	58
VI	ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE D'OLIVE PAR L'ANGLE DE CONTACT	59

VI.1	DEFINITION	59
VI.2	PRINCIPE.....	59
VI.3	MODE OPERATOIRE.....	60
	<i>VI.3.1 Nettoyage et préparation des surfaces</i>	<i>60</i>
	<i>VI.3.2 Mesures d'angle de contact (CAM)</i>	<i>60</i>
VII	MESURE DE LA VISCOSITE.....	60
	VII.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE VISCOSITE	60
VIII	ÉTUDE STATISTIQUE.....	61
	VIII.1 TRAITEMENT DES RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES.....	61
	VIII.2 TRAITEMENT DES RESULTATS DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	61

Partie-III: Résultats et discussion

	CHAPITRE-I : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET LIPIDIQUES DES HUILES D'OLIVE: ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTES LOCALITES DE LA REGION TADLA AZILAL	60
I	INTRODUCTION.....	62
II	DETERMINATION DES PARAMETRES ANALYTIQUES 63	
	II.1 L'ACIDITE	64
	II.2 L'INDICE DE PEROXYDES	66
	II.3 L'EXTINCTION SPECIFIQUE	67
III	COMPOSITION EN POLYPHENOLS TOTAUX	69
IV	COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES D'OLIVE	70
V	COMPOSITION EN TRIACYLGLYCEROLS DES HUILES D'OLIVE	75
VI	COMPOSITION EN STEROLS DES HUILES D'OLIVE .	76
VII	CONCLUSION.....	78

Chapitre-II : Etude comparative des huiles d'olive de différentes régions Marocaines par leurs propriétés physico-chimiques

I	INTRODUCTION.....	80
II	EFFET DE L'ORIGINE GEOGRAPHIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	82
II.1	DETERMINATION DE L'ACIDITE	83
II.2	DETERMINATION DE LA TENEUR EN POLYPHENOLS TOTAUX	84
III	CONCLUSION.....	85

CHAPITRE-III : PROPOSITION D'UNE NOUVELLE METHODE DE CARACTERISATION DES HUILES D'OLIVE BASEE SUR LEUR COMPORTEMENT PHYSIQUE

I	INTRODUCTION.....	87
II	DETERMINATION DU CARACTERE "HYDROPHOBE" DES HUILES D'OLIVE	90
III	CORRELATION ENTRE LES DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ETUDIES	91
IV	CONCLUSION.....	94

Chapitre-IV: Etude comparative de la stabilite de l'huile d'olive de la picholine marocaine et de l'arbiquine

I	INTRODUCTION.....	96
II	EVOLUTION DE L'ACIDITE.....	97
III	EVOLUTION DE L'INDICE DE PEROXYDES	98
IV	EVOLUTION DE L'ABSORPTION E232 ET E270	100

V	EVOLUTION DE LA DEGRADATION DES POLYPHENOLS TOTAUX DANS L'HUILE D'OLIVE EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION A LA LUMIERE UV	102
VI	EVOLUTION DU COMPORTEMENT PHYSIQUES DE L'HUILE D'OLIVE SUR UNE SURFACE INERTE PAR LA METHODE DE L'ANGLE DE CONTACT	103
VII	CONCLUSION.....	104
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition moyennes en différents acides gras (%) des principales huiles végétales	8
Tableau 2 : Composition en acides gras de l'huile d'olive et les limites fixées par le Codex Alimentarius.....	21
<i>Tableau 3: Structure des tocophérols et des tocotriénols</i>	<i>23</i>
Tableau 4 : Caractéristiques de la qualité de l'huile d'olive	28
Tableau 5 : Taux de la superficie productive, production et rendement de la filière oléicole de la région Tadla-Azilal.....	41
Tableau 6 : Variation de la superficie oléicole, du rendement et de la Production des olives au cours des années 2009 à 2013 dans la région Tadla-Azilal	42
Tableau 7 : Moyennes et écarts-types des paramètres analytiques de l'huile d'olive des différentes zones étudiées dans la région de Tadla Azilal	64
Tableau 8 : Comparaison de la composition en acides gras des huiles d'olive (%) issues des différentes zones de la région de Tadla Azilal	72
Tableau 9 : Comparaison de la composition des triacylglycérols (en % d'AG) des huiles d'olive des différentes zones étudiées de la région Tadla Azilal.	76
Tableau 10 : Comparaison de la composition en Stérols (en %) des huiles d'olive des différentes zones de la région Tadla Azilal.	77
Tableau 11 : Variation des paramètres physico-chimiques selon les régions étudiées.....	82
Tableau 12 : Corrélation entre les paramètres physico-chimique B, V, Ip, Ia, et pt des huiles des différentes régions étudiées.....	92

Liste des figures

Figure 1 : Composition des corps gras d'origine végétale.	6
Figure 2 : Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras (saturés, monoinsaturés, polyinsaturés, linoléique et α -linoléique).	6
Figure 3 : Répartition géographique de l'olivier dans le monde	11
Figure 4 Évolution de la superficie consacrée à l'oléiculture au Maroc (ha) 12	
Figure 5 : Evolution de la production, la consommation et l'exportation d'olives de table à l'échelle nationale de 1990-2012 (1 000 tonnes).	13
Figure 6: la répartition géographique de l'olivier au Maroc	14
Figure 7: Procédés d'extraction de l'huile d'olive à deux phases (A) et à trois phases (B).....	19
Figure 8 : Formule développée des tocophérols et tocotriénols	23
Figure 9 : Structures chimiques de quelques composés phénoliques.....	24
Figure 10 : Structures chimiques des Chlorophylle a et b.....	26
Figure 11 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'autooxydation des huiles.....	31
Figure 12 : Production d'huile d'olive par pays au cours de l'année 2011/2012.....	38
Figure 13 : Evolution de la production et la consommation mondiale de l'huile d'olive	39
Figure 14 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.	44
Figure 15 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane	44
Figure 16 : Mouillage d'une goutte de liquide déposée sur une surface plane solide lisse	45
Figure 17 : Localisation des zones d'échantillonnage.....	63
Figure 18 : Comparaison des indices d'acidité d'huiles d'olive des différentes zones étudiées.....	65
Figure 19 : Comparaison des indices de peroxydes d'huiles d'olive des différentes zones étudiées.....	67

Figure 20 : Comparaison des extinctions spécifiques d'huiles d'olive des différentes zones étudiées.....	68
Figure 21 Comparaison des teneurs en polyphénols totaux des huiles d'olive des différentes zones étudiées.	69
Figure 22 : Distribution des acides gras (en %) dans l'huile d'olive des différentes zones étudiées.....	73
Figure 23 : La distribution des acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés dans les huiles d'olive des différentes localités de la région Tadla Azilal.	74
Figure 24 : Localisation des zones oléicoles des différentes régions qui ont été utilisées dans cette étude.	81
Figure 25 : Variation de l'acidité (Ia en %) des huiles d'olive selon les régions : Comparaison des moyennes par le test de Duncan.	83
Figure 26 : Variation de la teneur en Polyphénols totaux (p,t)(mg/kg d'huile) des huiles d'olive étudiées : Comparaison des moyennes par le test de Duncan.	85
Figure 27 La tension superficielle d'un liquide.....	89
Figure 28 : Variation du caractère "hydrophobe" (B°) des huiles d'olive selon les régions : Comparaison des moyennes par le test de Duncan.	90
Figure 29 : Corrélation entre le caractère hydrophobe (B°) et l'acidité (Ia en %) des huiles d'olive étudiées.	93
Figure 30 : Corrélation entre le caractère hydrophobe (B°) et le contenu en polyphélnols totaux (pt) (mg/kg) des huiles d'olive étudiées.	93
Figure 31 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'acidité de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar).....	98
Figure 32 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'indice de peroxydes de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar)	99
Figure 33 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'extinction spécifique K270 de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar).....	101
Figure 34 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'extinction spécifique K232 de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar).....	101

Figure 35 : Effet de la lumière UV-365 nm sur la concentration en polyphénols totaux (P,t) des huiles d'olive issues des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar) (écart type est inférieur à 2%)...... 102

Figure 36: Détermination du caractère "hydrophobe" (par angle de contact) de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar) en fonction du temps d'exposition à la lumière de la lampe UV-365 nm..... 103

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'huile d'olive est le produit méditerranéen par excellence. C'est l'huile la plus ancienne et la seule qui peut être consommée sous sa forme brute sans traitement préalable (**Boskou 1996**). On la retrouve à travers l'histoire, depuis la civilisation grecque jusqu'à nos jours. Elle est la principale source en matières grasses des deux régimes crétois et méditerranéen qui sont bien connus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine.

Les bienfaits nutritionnels de l'huile d'olive sont attribués essentiellement à la nature de sa composition lipidique et tout particulièrement en ces composés mineurs (tocophérols et polyphénols) (**Harwood & Aparicio 2000 ; Burton & Ingold 1986**).

Actuellement, la production mondiale en huile d'olive est estimée à 3545 milliers de tonnes dont l'Union Européenne (UE) est de loin le plus grand producteur mondial (78.6% de la production mondiale). Quant à la consommation mondiale d'huile d'olive, elle dépasse les 3137 milliers de tonnes (**COI 2011**).

D'ailleurs, la demande mondiale en huile d'olive ne cesse d'augmenter et par conséquent, la production croît constamment. Cette forte demande en huile d'olive vierge de bonne qualité est due non seulement à ses vertus de santé mais également à ses propriétés organoleptiques (**Luaces & al 2003**).

Comme pour la plupart des pays méditerranéens, l'olivier constitue au Maroc la principale essence fruitière avec un accroissement important de la superficie consacrée aux oliviers qui est passée de 763 000 ha en 2007/08 à 933 475 ha en 2012/13. Ce mouvement ascendant bénéficie notamment de la mise en œuvre du programme Plan Maroc Vert qui fixe comme objectif l'atteinte d'1,2 millions d'hectares de superficie plantée d'ici 2020 (**DSS/ MAPM 2013**). Cependant, il y a un besoin important en termes de caractérisation physico-chimique et de classification des huiles d'olive produites au Maroc, alors que de nombreux travaux sur cet aliment ont été réalisés dans les autres pays producteurs (Bulgarie, Espagne, France, Grèce, Italie, Portugal, et Tunisie) (**Aparicio & al 1987; Fiorina & Nizzi 1991; Gigliotti & al 1993; Ulberth & Buchgraber 2000; Di Giovacchino 2000; Pardo & al 2007**).

Dans la région Tadla Azilal, l'olivier est le principal système agricole producteur d'huile où elle constitue un des piliers de l'économie rural. Ainsi, dans le but de contribuer à une meilleure connaissance de la qualité de l'huile d'olive produite dans cette région pour la situer à l'échelle nationale et d'élaborer de nouvelles méthodes de sa caractérisation, notre travail s'est fixé comme objectif de :

- Réaliser une caractérisation physico-chimique et analyser la fraction lipidique des huiles d'olive des différentes localités de la région Tadla Azilal. En plus des analyses chimiques de base (acidité, indice de peroxydes et extinctions spécifiques), nous nous sommes intéressés à la composition en polyphénols totaux, aux acides gras, aux triglycérides et aux stérols de ces huiles.
- Comparer les huiles d'olive de la région Tadla Azilal aux autres huiles marocaines en se référant à leurs propriétés physico-chimiques.
- Elaborer et mettre au point une nouvelle technique simple et rapide de caractérisation des huiles basée sur leurs étalements sur une surface inerte.
- Enfin, étudier la stabilité des huiles d'olive de la Picholine marocaine et de l'Arbéquine et chercher à évaluer leur état d'oxydation par mesure de l'angle de contact.

Ce travail s'inscrit d'une part dans un esprit de valorisation du secteur oléicole de la région Tadla Azilal et d'autre part dans la mise au point de nouvelles méthodologies d'expertises par notre laboratoire pour innover dans le domaine de contrôle qualité des produits agroalimentaires.

Ainsi, notre mémoire de thèse se décompose en trois grandes parties :

La première partie de ce travail concerne un rappel bibliographique sur les caractéristiques des huiles végétales. En détaillant tout particulièrement la composition chimique spécifique des huiles d'olive, leurs intérêts nutritionnel et thérapeutique. Avec un aperçu sur l'agriculture de l'olivier, les principales techniques d'extraction et la nature du secteur oléicole à l'échelle nationale et internationale. Nous décrivons dans cette même partie le phénomène de mouillage.

La deuxième partie, nous présenterons les matériels utilisés ainsi que les méthodes suivies pour la réalisation de notre travail.

La troisième partie de ce travail est consacrée à la présentation des résultats et à la discussion. Elle est subdivisée en quatre chapitres :

- 1- Caractérisation physico-chimique et lipidique des huiles d'olive : Etude comparative des différentes localités de la région Tadla Azilal.
- 2- Les résultats relatifs à l'étude comparative des huiles d'olive Marocaines par leurs caractéristiques physico-chimiques.
- 3- La proposition d'une nouvelle méthode de caractérisation des huiles basée sur leur comportement physique.
- 4- Étude comparative de la stabilité de l'huile d'olive de la Picholine marocaine et de l'Arbéquine.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale, avec des perspectives afin de mieux caractériser et valoriser les huiles d'olives marocaines.

Partie-I :

Synthèse Bibliographique

Chapitre-I : Généralités sur les huiles végétales

I Introduction

Les lipides ou corps gras alimentaires comprennent aussi bien les huiles que les graisses d'origine végétale ou animale. On différencie généralement les huiles des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à température ambiante alors que les graisses sont solides à cette température (**Lecerf 2011; Uzzan 1984**).

Les huiles et les graisses alimentaires sont préparées à partir de graines ou de fruits oléagineux, germes ou pépins de production végétale divers et de tissus adipeux d'animaux terrestres ou marins.

La grande diversité des ressources oléagineuses met potentiellement à disposition des différents secteurs utilisateurs une grande variété de corps gras. Cependant, 90 % de la production mondiale se concentre sur une dizaine d'huiles (palme et dérivés, soja, colza, tournesol, coton, arachide, olive) que les consommateurs vont utiliser selon les fonctionnalités recherchées (**Morin & Pagès-Xatart-Parès 2012**).

II Intérêt nutritionnel des huiles végétales

L'intérêt nutritionnel des corps gras est directement lié aux principaux rôles physiologiques des lipides (**Morin & Pagès-Xatart-Parès 2012**) : source d'énergie, rôle structural, précurseurs de molécules à haute activité biologique et source et véhicule de vitamines liposolubles.

II.1 Source d'énergie

Les lipides alimentaires constituent la principale source d'énergie de notre organisme (un gramme de lipides apporte 9 Kcal), ce rôle énergétique est principalement assuré par les acides gras qui sont regroupés en acides gras saturés (AGS), monoinsaturés (AGMI) et polyinsaturés (AGPI) (**Mac-oil 2009**).

II.2 Rôle structural

Les lipides d'origine végétale constituent une source importante en acide linoléique (C18:2) et alpha-linolénique (C18:3) qui occupent une place indispensable en tant que constituants des membranes cellulaires. Ces acides gras polyinsaturés (AGPI) sont dits essentiels, puisque l'organisme ne peut les synthétiser, ils doivent donc être apportés par l'alimentation.

II.3 Source de vitamines liposolubles et d'acides gras essentiels

Les lipides d'origine végétale représentent une source intéressante de vitamines liposolubles (E, A, D principalement) et d'acide linoléique et alpha linoléique qui sont les deux précurseurs de molécules à grande activité biologique ou « médiateurs chimiques oxygénés » (Prostaglandines, leucotriènes, thromboxanes) jouant un rôle important dans des fonctions vitales (agrégation plaquettaire et coagulation du sang, fonction rénale, phénomènes inflammatoires et immunitaires, etc..).

III Composition chimique des huiles végétales

Les huiles végétales sont constituées d'une grande variété de constituants: les triglycérides sont très largement majoritaires (95-99 %) : ils sont composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tels que les phospholipides (0,1-0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glycéridique (0,1 à 3 %) principalement représentés par les stérols, les tocophérols et les tocotriénols, contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène, des composés phénoliques, etc...(Morin & Pagès-Xatart-Parès 2012) (Figure-1).

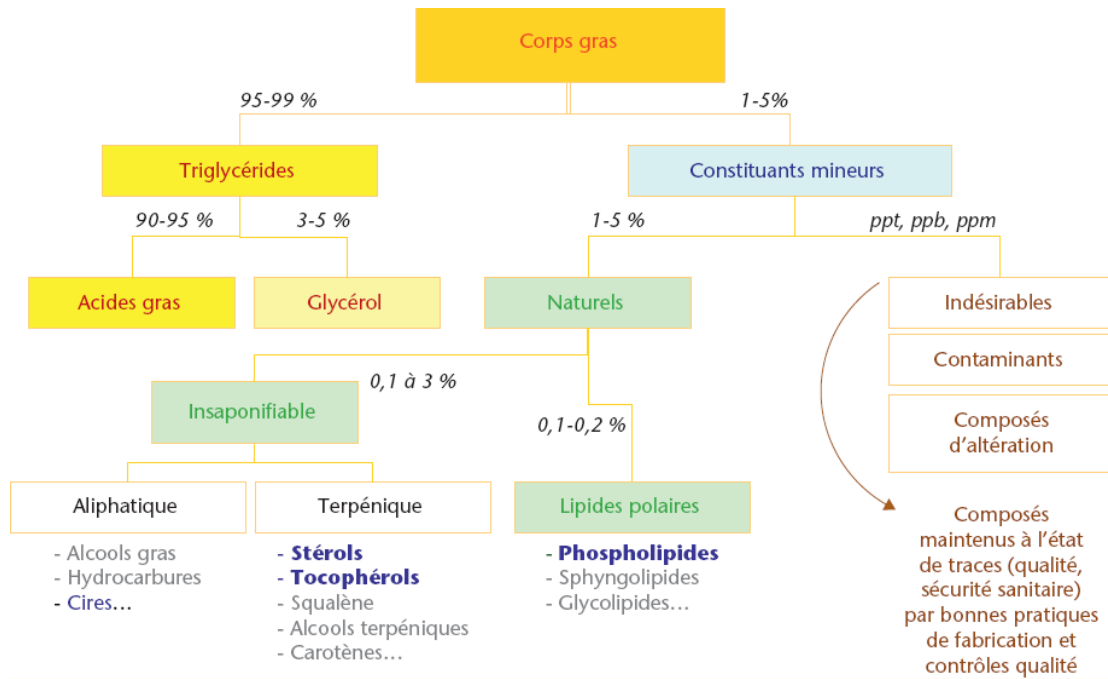


Figure 1 : Composition des corps gras d'origine végétale.

- ppt : partie par trillion ; ppb : partie par billion ; ppm : partie par million.

Les huiles végétales se définissent essentiellement par leur composition en acides gras, qui est très différente d'une huile à l'autre (Dubois & al 2008) (Figure-2).

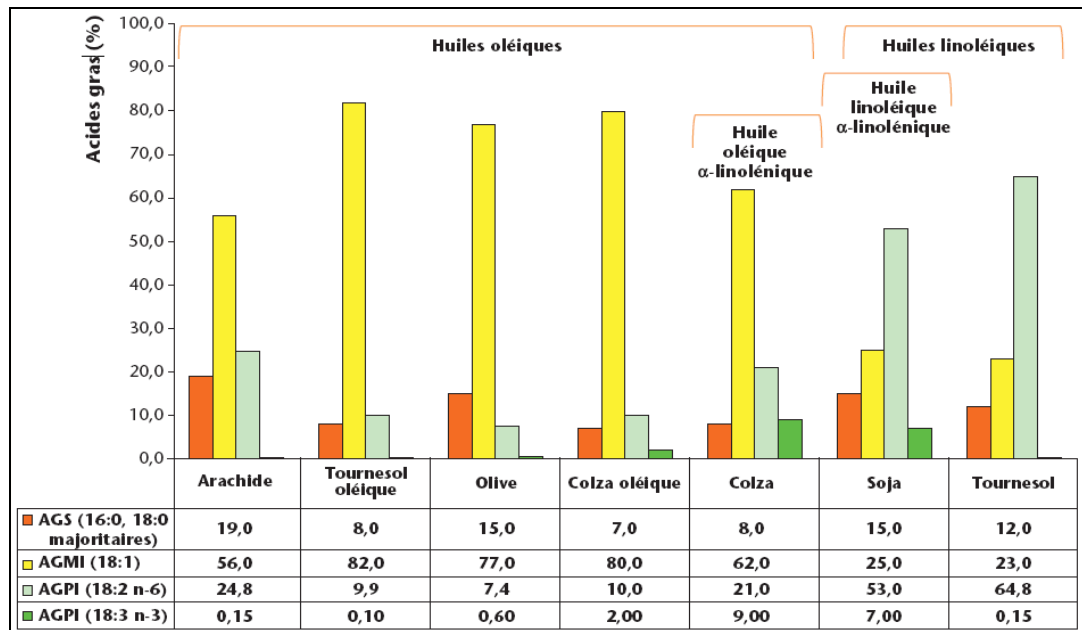


Figure 2 : Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras (saturés, monoinsaturés, polyinsaturés, linoléique et α-linolénique).

Selon la **figure-2** on trouve :

- La famille oléique : où cet acide gras, principal représentant des acides gras mono-insaturés, est majoritaire : huile d'olive, d'arachide, de tournesol oléique et de colza oléique.
- La famille linoléique : où cet acide gras polyinsaturé est majoritaire : huile de soja et l'huile de tournesol.

Les huiles végétales comestibles contiennent rarement des acides gras à chaînes ramifiées, ou avec un nombre impair de carbones, ou des acides gras insaturés avec moins de seize ou plus de vingt atomes de carbone. Le tableau-1 montre la composition en acides gras de quelques huiles végétales (**Source a: COI 2009; b: SNIMA 2003; c: CODEX 2003; d: Lecerf 2011**).

Tableau 1 : Composition moyennes en différents acides gras (%) des principales huiles végétales

	Olive ^a	Argane ^b	Colza ^c	Soja ^c	Tournesol ^c	Arachide ^d
Ac. Palmitique C16 :0	8-14	11,5-15	1-5	8-13	5-7	8-13
Ac. Margarique C17 :0	<0,2	<0,1	-	-	≤0,1	<0,1
Ac. Stéarique C18 :0	3-6	4,3-7,4	1-2	2-5	4-6	3-4
Ac. Arachidique C20 :0	<0,5	0,3-0,5	<1	<1,2	<1	1-2
Ac. Béhénique C22 :0	<0,9	<0,2	<0,5	<0,5	<1	2-4
Ac. Ligocérique C24 :0	-	-	-	-	-	1-2
∑ Ac. Gras saturés	13-22	14-24	2-8	12-20	11-15	15-25
Ac. Palmitoléique C16 :1	<1	0,1	<1	<0,2	≤0,4	<0,3
Ac. Oléique C18 :1	61-80	43-49,1	55-62	17-26	15-25	48-66
Ac. Gadoléique C20 :1	<0 ,4	0,4-0,5	1-2	<0,4	<0,5	1-2
Ac. Erusique C22 :1	-	-	<1	-	-	-
∑ Ac. Gras Monoinsaturés	62-81	43-51	56-65	18-27	16-26	49-68
Ac. Linoléique C18 :2	3-14	28-36	18-22	50-62	62-70	14-28
Ac. Linoléique C18 :3	<1	<0,4	8-10	4-10	≤0,2	<0,3
∑ Ac. Gras Polinsaturés	4-15	28-37	26-32	54-72	62-70	14-28

Chapitre-II : L'olivier et le secteur oléicole

I L'olivier

I.1 Introduction

Au Maroc, l'agriculture est un secteur d'importance vitale, tant sur le plan économique que sociologique. Malgré une modernisation rapide du pays, près de la moitié de la population habite encore en milieu rural et une bonne partie vit directement de l'agriculture (**Jouve 2002**).

L'olivier constitue la principale espèce fruitière plantée au Maroc avec environ 933.450 Ha en 2014, soit environ 55% de l'ensemble de l'arboriculture nationale. Notamment grâce à la mise en œuvre de programmes nationaux de développement de l'oléiculture (**Plan Oléicole**) (**DSS/ MAPM 2013**). Cette espèce est présente à travers l'ensemble du territoire national en raison de ses capacités d'adaptation à toutes les étages bioclimatiques allant des zones de montagne aux zones arides et sahariennes. Elle assure, de ce fait, des fonctions multiples, lutte contre l'érosion, valorisation des terres agricoles et permet de minimiser l'exode rurale (**Berrichi 2002**).

Le secteur oléicole assure une activité agricole intense permettant de générer plus de 15 millions de journées de travail/an, soit l'équivalent de 70 000 emplois permanents. La filière oléicole se divise en deux branches d'activités d'importance inégale à savoir :

- L'huile d'olive : environ 75% des olives produites sont destinés à la production de l'huile d'olive principalement pour le marché national (elle contribue notamment à répondre au besoin de consommation des huiles alimentaires à hauteur de 16%). L'huile d'olive représente 60% des revenus de la filière et 30% des exportations du secteur oléicole (**DPV/MAPM 2012**).
- Les olives de table : la production est principalement destinée à l'exportation, elle représente 25% de la production totale. Ainsi, les olives de table

constituent 40% des revenus de la filière et 70% des exportations (DPV/MAPM 2012).

I.2 Evolution historique de l'olivier

L'olivier est au centre de nombreuses légendes et a beaucoup inspiré la mythologie grecque. Si la présence de l'olivier sauvage remonte aux alentours de 6000 av. JC, en Asie, sa culture ne serait apparue que vers 3000 av. JC, en Palestine, en Syrie et en Phénicie. En ce qui concerne le bassin méditerranéen, l'olivier fait partie intégrante de l'histoire et on la retrouve au fil des siècles à travers différents mythes et croyances (Veillet 2010). En plus, des études archéo- biologiques (Terral 1997) et l'étude génétique des populations d'oléastres et des variétés d'olivier montrent que la domestication s'est produite indépendamment dans plusieurs régions du bassin méditerranéen et s'est très probablement réalisée sur une longue période (Besnard & al 2001).

Au Maroc, les études pour déterminer les origines de l'oléiculture, étayée par les vestiges des sites phéniciens et romains, de Volubilis et Lixus notamment, révèlent qu'elles remontent au premier millénaire avant J.C ; la présence de moulins à huile constitue une preuve tangible de son ancienneté, liée aux colonisations des cultures méditerranéennes (DPV/MAPM 2012).

I.3 Olivier dans le monde

La culture des oliviers connaît une extension progressive à travers le monde. Le nombre mondial d'oliviers est évalué à 784 millions, dont 754,2 Ms dans le bassin méditerranéen. L'Europe représente 68% du verger oléicole mondial, loin devant l'Asie avec 18% et l'Afrique du Nord avec 14% (olivier 2001) (Figure-3).

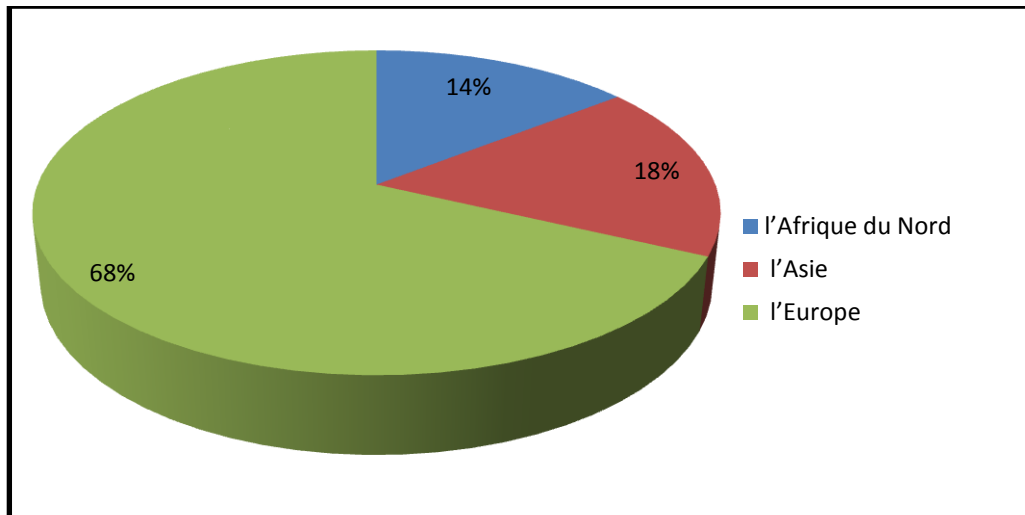


Figure 3 : Répartition géographique de l'olivier dans le monde

La tendance de la production mondiale d'olive est à la hausse et reste prédominante dans les pays méditerranéens. D'ailleurs, l'oléiculture occupe une part très importante dans l'économie agricole de ces pays. Les quatre premiers pays producteurs avec 80 % de la production mondiale d'olives sont : l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Turquie.

II Patrimoine oléicole Marocain

II.1 Importance socio économique de l'olivier au Maroc

L'oliveraie nationale compte actuellement 933 475 Ha, ce qui représente 55% de la superficie arboricole nationale. Durant les dix dernières années, on constate un accroissement important de la superficie consacrée aux oliviers, comme résultat de la politique volontariste de l'état marocain (DSS/ MAPM 2013) (Figure-4).

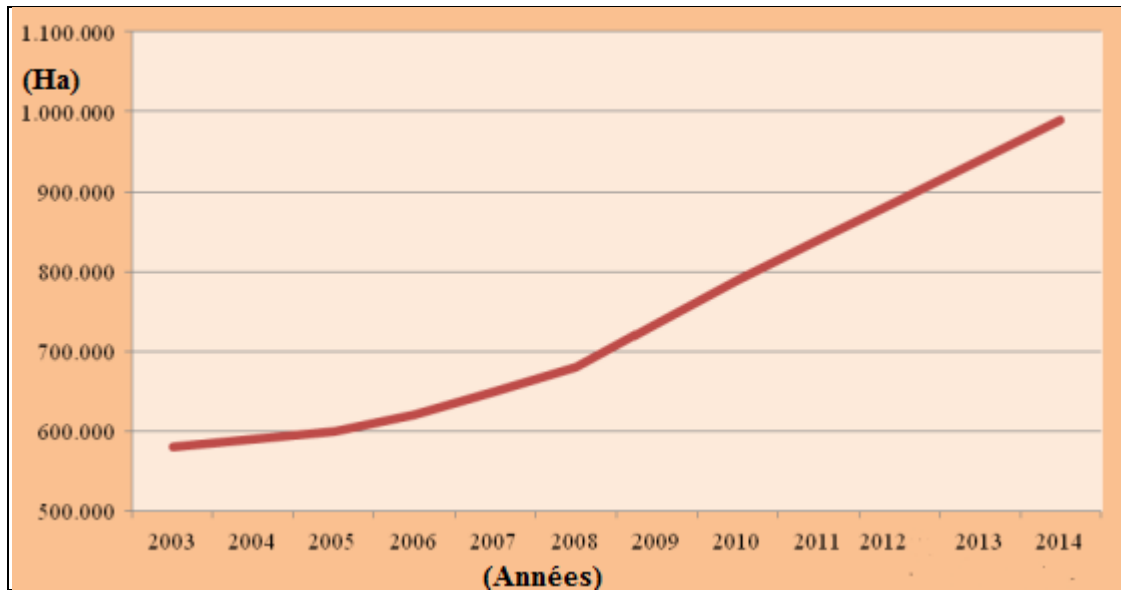


Figure 4 Évolution de la superficie consacrée à l'oléiculture au Maroc (ha)

Sa faculté à croître et à produire dans diverses situations de culture et son adaptation aux conditions pédo-climatiques les plus critiques ont permis son développement sur pratiquement tout le territoire national (**Loussert & Brousse 1978**). Elle est un levier majeur du développement socio économique au Maroc car elle contribue à :

- L'équilibre de la balance commerciale en assurant une entrée en devises de l'équivalent d'un milliard de dirhams au titre de l'exportation en moyenne de 62 000 tonnes d'olives de table (2ème place à l'échelle mondiale après l'Espagne) et de 7 500 tonnes d'huiles d'olives. (**MADRPM 2006**)
- La couverture à hauteur de 16% de nos besoins en huiles végétales alimentaires (**Berrichi 2004 ; MADRPM 2006**),
- La valorisation des terres marginales et la protection de l'environnement.

La **figure-5** représente la production, la consommation et l'exportation d'olives de table au Maroc durant les années : 1990 à 2012. Généralement, la production d'olives est caractérisée par des fluctuations inter-annuelles dues aux conditions climatiques: en particulier la pluviométrie et l'alternance (phénomène physiologique caractérisant la variété « Picholine marocaine ») (**DPV/MAPM 2012**).

Pour l'année 2003/04, jugée comme exceptionnelle, la production d'olive est de l'ordre de 120 000 tonnes. Pour l'année 2010/11, la production d'olive est de l'ordre de 115 000 tonnes.

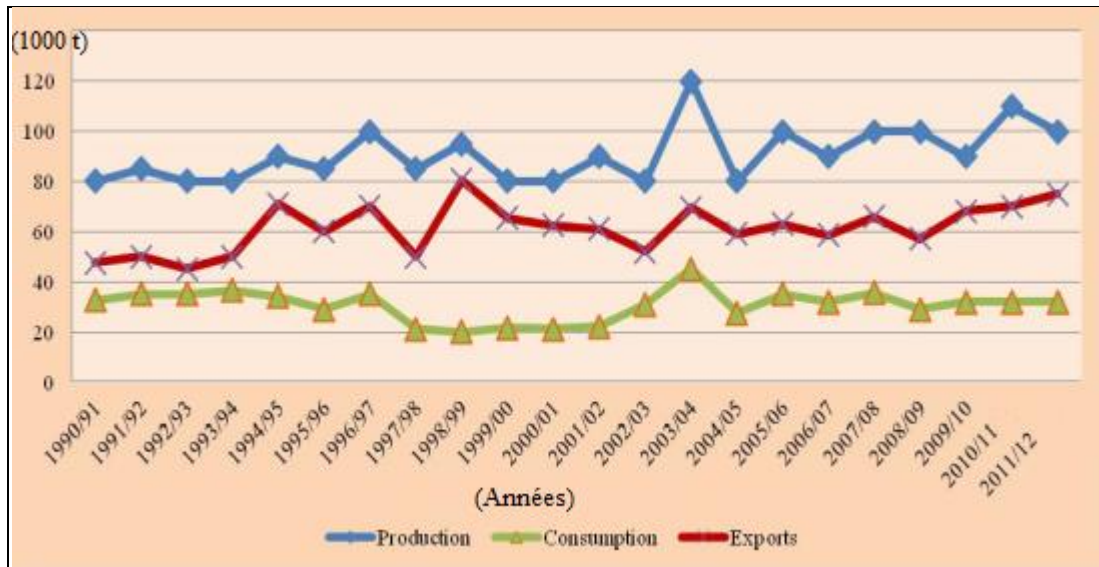


Figure 5 : Evolution de la production, la consommation et l'exportation d'olives de table à l'échelle nationale de 1990-2012 (1 000 tonnes).

Concernant la consommation, nous constatons une légère fluctuation de la consommation au cours des campagnes 2000/01 (21 000 t) à 2009/10 (32 000 t). Toutefois, la comparaison de la consommation moyenne montre une certaine constance avec 29 950 t pour 1990/91-1999/00 et 31 000 t pour 2000/01-2009/10. La consommation d'olives de table par habitant était de 0,91 kg en 2010.

Les exportations marocaines d'olives de table génèrent d'importants échanges commerciaux, passant de 62 500 t en 2000/01 à 68 000 t en 2009/10.

II.2 Répartition géographique de l'olivier au sein du territoire Marocain

En raison de ses capacités d'adaptation à toutes les étages bioclimatiques, les oliviers sont présents à travers tout le pays (**Figure-6**).

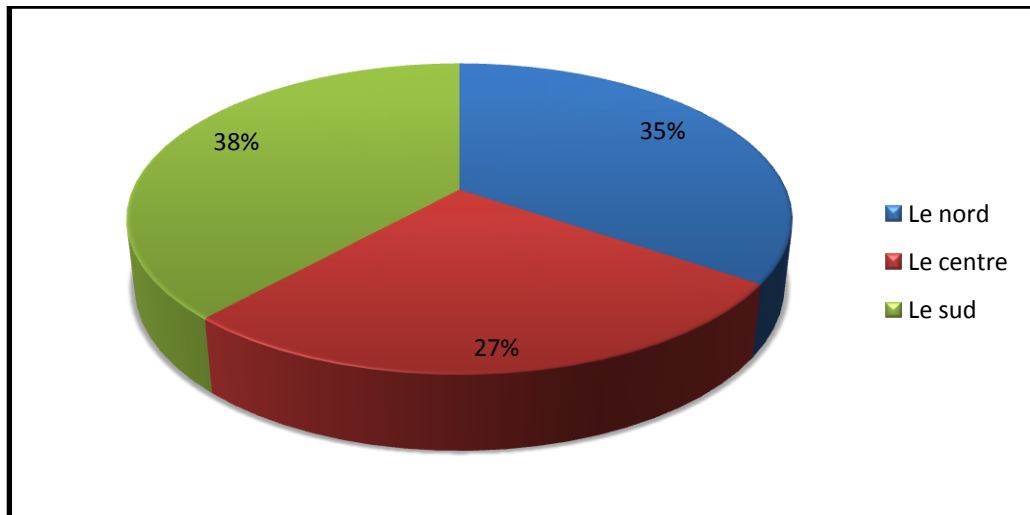


Figure 6: la répartition géographique de l'olivier au Maroc

L'oléiculture au Maroc est concentrée en trois grandes régions principales :

Le Nord : Chefchaouen, Taounate et Ouezzane qui représentent 28% de la superficie totale. Ce territoire est caractérisé par des sols pauvres, des terrains accidentés et un niveau de précipitations d'environ 1 000 mm/an. Dans cette zone, l'oléiculture, en plus de son rôle dans la protection et la restauration des sols, engendre une activité importante notamment en hiver (récolte des olives et extraction de l'huile). La productivité demeure relativement faible au niveau de cette zone, en raison de la prédominance des sols érodés et des techniques de production et d'extraction archaïques (DPV/MAPM 2012).

Le Centre : Taza, Fez et Meknès qui représentent 22 % de la superficie totale avec des sols riches et profonds, des terrains peu accidentés et des précipitations entre 450 et 500 mm/an (DPV/MAPM 2012).

Le Sud : Haouz, Tadla, Safi et Essaouira qui représente 31% de la superficie totale avec des sols très riches, des terrains plats et une pluviométrie de moins de 400 mm/an. Les plantations y reçoivent une irrigation pérenne ou d'appoint. Dans cette zone les sols sont favorables à la culture de cette espèce mais l'insuffisance des précipitations requiert le recours à l'irrigation pour assurer une production régulière (DPV/MAPM 2012).

II.3 Profil variétal de l'olivier au Maroc

La picholine marocaine constitue 96% du patrimoine oléicole national (**Berrichi 2002**). Le reste, soit 4% est constitué de plusieurs variétés, en particulier la Picholine Languedoc, la Dahbia et la Meslala, qui sont cultivées en régime irrigué (Haouz, Tadla, El Kelâa) et de quelques variétés espagnoles et italiennes telles que la Picual, la Manzanilla, la Gordal, la Frantoio et l'arbéquine.

La Picholine marocaine présente les caractéristiques typiques de la variété à double aptitude, les olives produites sont utilisées pour tout type de confiserie : des olives vertes cassées aux olives noires mûres. La pulpe se sépare facilement du noyau. Elle présente un rendement moyen en huile (20 %). L'huile extraite est d'excellente qualité, avec une forte teneur en acide oléique. En outre, elle présente une grande résistance à la congélation (elle conserve sa fluidité jusqu'à - 12°C), d'où son utilisation pour les produits de conserve.

Chapitre-III : l'huile d'olive

I Introduction

L'huile d'olive est obtenue à partir du fruit de l'olivier, à l'exclusion des huiles obtenues par extraction avec des solvants, par des procédures de ré-estérification ou par n'importe quel mélange avec d'autres types d'huiles (**Mordret & al 1997**).

La production de l'huile d'olive est de grande importance dans le secteur méditerranéen où l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Tunisie et le Maroc sont les principaux pays producteurs et consommateurs. Elle est d'importance diététique dans le régime de ces pays (**Hrcirik & Fritsche 2005 ; Tawfik & Huyghebaert 1999**). Ces dernières années, la demande en huile d'olive a augmenté considérablement en dehors de cette région (**Bandelj & al 2002**). Il y a donc un besoin urgent de cultiver plus d'arbre d'olive afin de produire plus et d'améliorer la qualité oléicole.

La grande demande en huile d'olive est principalement due à sa composition en acides gras, caractérisée par un rapport d'acide gras monoinsaturés et polyinsaturés élevé, et à la présence des composés mineurs comme, les polyphénols et la vitamine E ayant des activités antioxydantes puissantes, des fonctions biologiques et alimentaires (**Psomiadou & Tsimidou 2002 ; Velasco & Dobarganes 2002**).

II Techniques de transformation de l'olive à l'huile

D'une manière générale, l'extraction d'huile d'olive est relativement simple et inclut quatre opérations principales : l'effeuillage, le lavage, le broyage, le malaxage, la séparation des phases (huile et eau) et le stockage (**Chimi 2001**).

II.1 Effeuillage et lavage :

Au plus tôt après la cueillette, les olives destinées à l'extraction en huile sont triées pour éliminer les brindilles et les feuilles, puis lavées à l'eau froide. La qualité de l'huile est liée toujours à la délicatesse avec laquelle l'olive est traitée. La

présence des feuilles au cours de la trituration entraîne une couleur verdâtre de l'huile qui est due à la présence des pigments chlorophylliens. Ces derniers favorisent l'oxydation de l'huile qui se conserve mal. De même, les olives abîmées peuvent subir une oxydation en présence de l'air, comme elles peuvent être infectées par les micro-organismes, réduisant ainsi la qualité de l'huile. Les métaux provenant des terres et poussières peuvent aussi réduire la qualité de l'huile, en favorisant l'oxydation des acides gras insaturés incorporés au sein des triglycérides.

II.2 Broyage

Il a pour but la libération des gouttelettes d'huile par dilacération des tissus du fruit, tout en évitant la formation d'émulsion. Le broyage se fait par des meules en pierre ou avec un broyeur métallique.

II.3 Malaxage

Pour libérer le maximum d'huile, un malaxage est appliqué à la pâte jusqu'à ce qu'elle soit onctueuse en entraînant l'union des gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses pour faciliter l'extraction.

II.4 L'extraction

La séparation des phases liquides se fait par simple décantation (unités traditionnelles) ou centrifugation (Unités modernes) en se basant sur la différence de densité entre l'huile et les margines.

II.4.1 Procédé discontinu d'extraction

L'extraction de l'huile se fait à l'aide des presses à vis dont les éléments sont en bois ou en métal, au moyen des animaux à défaut de l'énergie électrique. Le stockage des olives se fait chez le producteur ou au niveau des maâsras par entassement au niveau des tas ou en sacs empilés en plein air. Les sous-produits sont les grignons bruts et un mout à base des margines et d'huile. La séparation entre ces deux derniers se fait par simple décantation dans des bassins. Ce procédé est

caractérisé par une consommation faible d'eau et par une production d'effluents solides (appelés grignons) dont la teneur en humidité est faible (**Chimi 2001**).

II.4.2 Procédé continu d'extraction

Ce procédé est moderne, basé sur la centrifugation pour séparer la phase solide et liquide. Selon la nature et la quantité de produits qui résultent de l'extraction de l'huile, on peut distinguer (**Nefzaoui 1987**):

- Procédé continu à deux phases ou procédé écologique

Il permet l'extraction d'huile d'olive de bonne qualité, avec une production très faible de margines (100 à 150 L/T). Néanmoins, les grignons produits par ce procédé sont très humides (**Chimi 2001**) (**Figure-7A**). La production d'huile d'olive s'accompagne généralement d'une production de deux sous produits: effluents liquides (**margines**) et effluents solides (**grignons**).

- Procédé continu à trois phases

Ce procédé est caractérisé par un ajout important d'eau chaude juste à l'entrée des décanteurs de séparation à trois phases (**Figure-7B**). Le volume d'eau ajouté peut parfois dépasser celui des olives mises en œuvre, ce qui se traduit par une production considérable de margines à teneur moyenne en huile de 0,5 à 0,6 %.

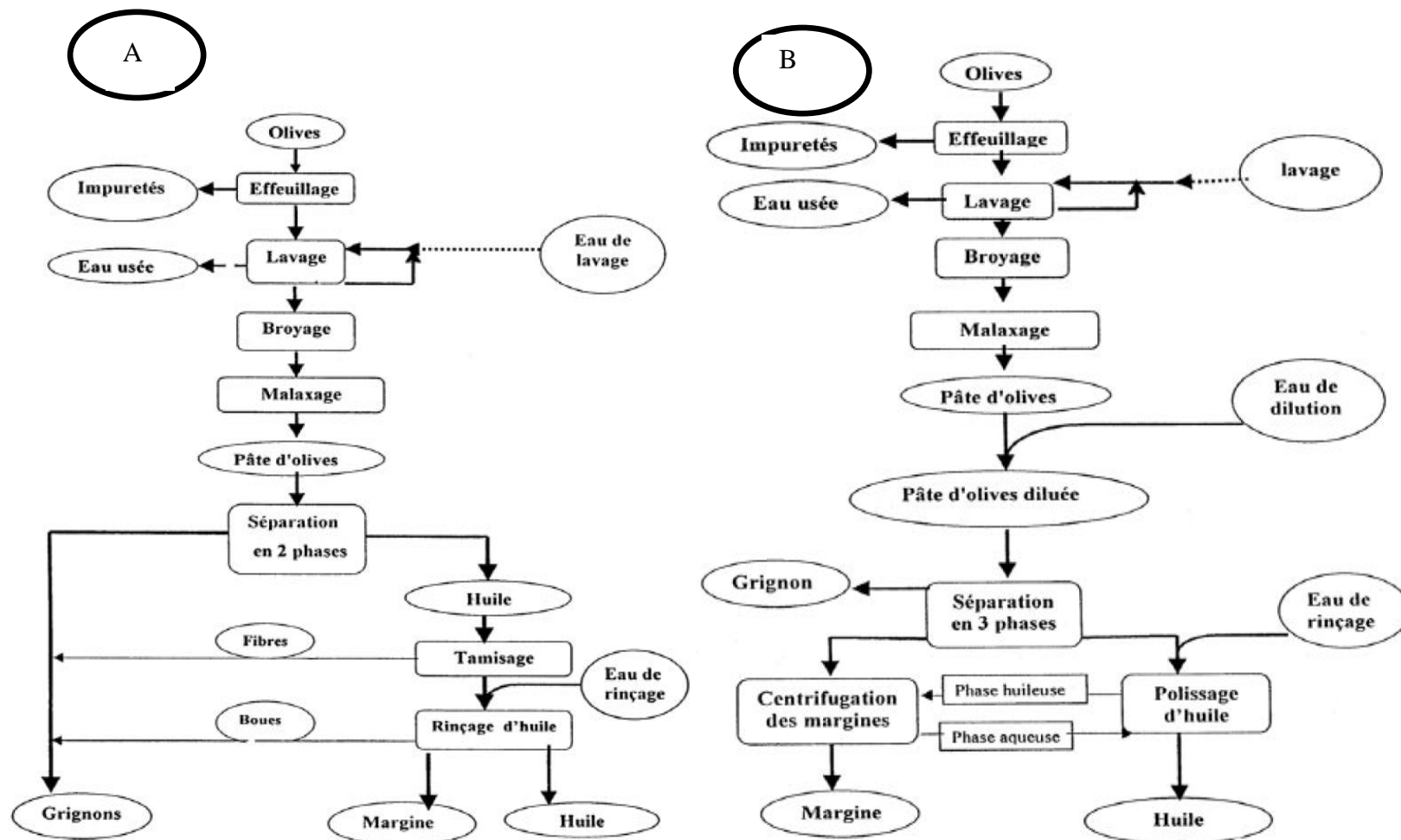


Figure 7: Procédés d'extraction de l'huile d'olive à deux phases (A) et à trois phases (B)

II.5 Stockage

L'huile d'olive est immédiatement stockée dans des cuves en inox afin d'éviter l'oxydation. L'huile peut alors être filtrée pour la rendre limpide et brillante ou bien être mise en bouteille en l'état. Une fois embouteillée, elle doit être conservée à l'abri de la chaleur et de la lumière.

III Composition chimique de l'huile d'olive

L'huile d'olive se compose de 98 à 99% de triglycérides (triacylglycérols), d'acides gras libres: 68,5 à 83,4 % d'acides gras mono-insaturés, 4,23 à 17,46 % d'acides gras poly-insaturés et 11,75 à 17,77 % d'acides gras saturés (**Ollivier & al 2005**). Elle contient également des pigments et un grand nombre de composants dits «mineurs» présents en faible quantité (0,5 à 1,5%) et de structure variée, telles que les tocophérols, les phénols, les composés aromatiques, les hydrocarbures et les stérols (**Kiritsakis 1998**).

III.1 Composés majoritaires de l'huile d'olive

III.1.1 Triglycérides

Les triglycérides ou triacylglycérols (TG) sont composés d'une molécule de glycérol dont les 3 fonctions alcools sont estérifiées par 3 acides gras semblables ou différents. Selon la combinaison et l'assemblage des acides gras sur le glycérol, les acyl glycérols auront une structure différente et pourra être mono glycéride, diglycéride ou triglycéride.

Théoriquement, selon la composition en acides gras, plus de 70 triacylglycérols différents pourraient se trouver dans l'huile d'olive (**Catalano 1968**). Les TG qui sont trouvés couramment dans l'huile d'olive avec des proportions significatives sont : OOO (40-59%), POO (12-20%), OOL (12,5-20%), POL (5,5-7%) et SOO (3-7%).

III.1.2 Acides gras

Les travaux menés jusqu'ici, principalement par chromatographies en phases liquide et gazeuse, ont prouvé que les acides gras présents dans l'huile d'olive sont les acides : myristique (C14:0), palmitique (C16:0), palmitoléique (C16:1), stéarique (C18:0), oléique (C18:1), linoléique (C18:2), linoléique (C18:3), arachidique (C20:0), eicosénoïque (C20:1), béhénique (C22:0) et lignocérique (C24:0). Des normes telles que celle du codex alimentarius mettent des limites maximales et minimales sur les proportions de chacun des acides gras (**Tableau-2**).

La composition en acides gras diffère d'un échantillon à un autre selon la zone de culture d'olive. Les facteurs primaires affectant la composition en acides gras sont la latitude, le climat, la variété et l'étape de maturité des olives.

Tableau 2 : Composition en acides gras de l'huile d'olive et les limites fixées par le Codex Alimentarius

Acide gras	Limites (%)
Acide myristique	0- 0,1
Acide palmitique	7,5-20,0
Acide palmitoléique	0,3-3,5
Acide heptadécanoïque	0- 0,5
Acide heptadécénoïque	0- 0,6
Acide stéarique	0,5-5,0
Acide oléique	55,0-83,0
Acide linoléique	3,5-21,0
Acide linoléique	0- 1,5
Acide arachidique	0- 0,8
Acide eicosénoïque	Non spécifié
Acide béhénique	0- 0,2
Acide lignocérique	0- 0,1

III.2 Composés minoritaires de l'huile d'olive

III.2.1 Stérols

Les stérols constituent "l'empreinte analytique" qui permet à l'huile d'olive d'être identifiée, notamment à cause de son contenu en β -sitostérol. La quantité totale de stérols dans l'huile d'olive extra vierge varie de 113 à 265mg/100g (**Gutierrez & al 1999; Kiritsakis & Markakis 1987**).

Les principaux stérols trouvés dans l'huile d'olive sont le β -sitostérol, Δ^5 -avenastérol et le campestérol. Il a été montré que les quantités de phytostérols apportées par un régime riche en huile d'olive extra vierge aient un effet bénéfique sur les concentrations sériques de cholestérol en augmentant le bon cholestérol (HDL-Cholestérol) et en diminuant le mauvais cholestérol (LDL-Cholestérol) (**Pelletier & al 1995**).

III.2.2 Tocophérols

Les tocophérols et tocotriénols peuvent être classés parmi les antioxydants primaires. Ils sont solubles dans les lipides et présents dans les huiles végétales qu'ils protègent du rancissement. Ces molécules sont constituées d'un noyau 6-OH-chrome plus ou moins méthylé et d'une chaîne latérale à 16 atomes de carbone, de structure isoprénique (**Hilali 2008; Verleyen 2002**) (**Figure-8**).

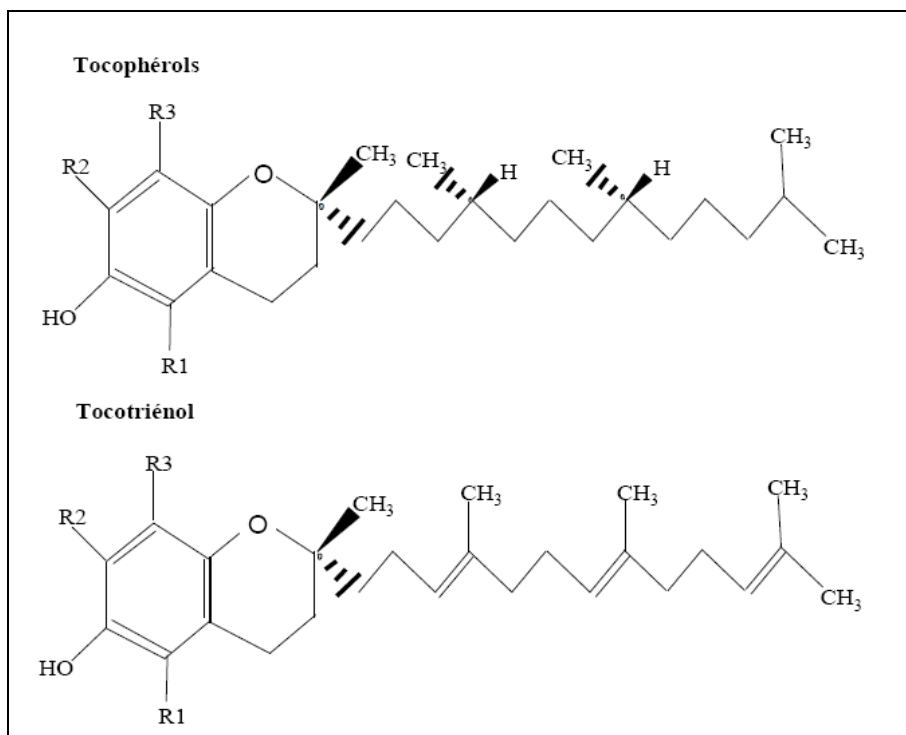


Figure 8 : Formule développée des tocophérols et tocotriénols

Ils existent quatre formes de tocophérols (δ , γ , β , α), qui diffèrent seulement par le nombre et la position de groupes méthyles sur le noyau aromatique (**Laguerre & al 2007; Burton & Ingold 1986**) (Tableau-3).

Tableau 3: Structure des tocophérols et des tocotriénols

	R ₁	R ₂	R ₃
Alpha	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Bêta	CH ₃	H	CH ₃
Gamma	H	CH ₃	CH ₃
Delta	H	H	CH ₃

La quantité de tocophérol dans l'huile d'olive dépend non seulement de la quantité faible de ces composés dans l'olive mais aussi d'autres facteurs impliqués dont les conditions et la durée de la conservation (**Guilland 2003; Psomiadou & al 2000; Kiritsakis & Markakis 1987**), la variété d'olive et sa maturité (**Aparicio & Luna 2002**) ainsi que les moyens du transport et le procédé de traitement du fruit.

III.2.3 Composés phénoliques

La pulpe de l'olive contient des composés phénoliques simples et complexes qui passent dans l'huile d'olive en augmentant ainsi sa stabilité oxydative et en améliorant considérablement sa saveur (**Fedeli 1977**). Ils confèrent aux huiles vierges une saveur amère et une sensation piquante. Ces composés phénoliques appartiennent à diverses familles : (phénols et hydroxyphénols, acides et alcools phénoliques, sécoïridoïdes, lignanes, flavonoïdes, ...) et la majorité d'entre eux est constituée de tyrosol et d'hydroxytyrosol (**Forcadell & al 1987; Montedoro & al 1992; Brenes & al 2002**) (**Figure-9**).

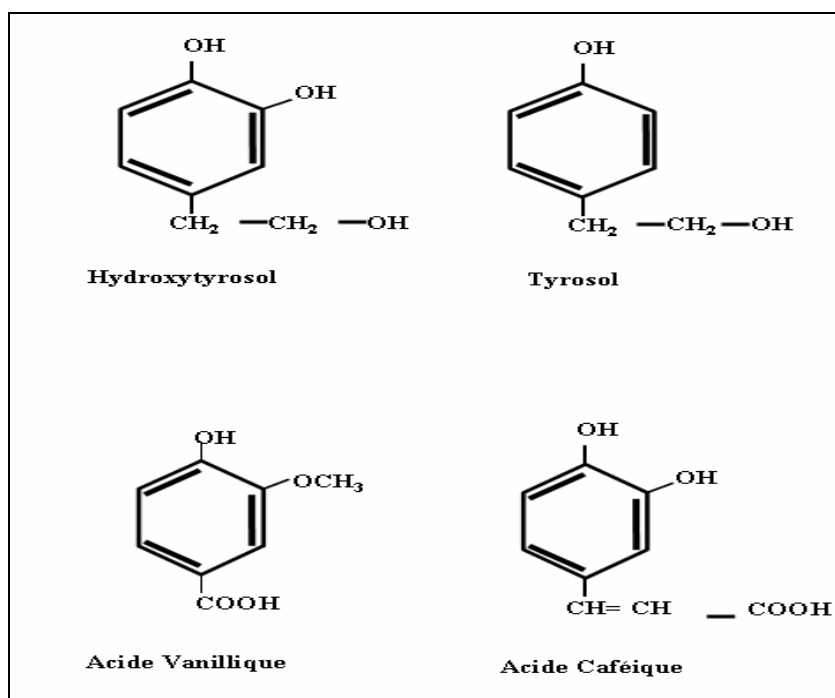


Figure 9 : Structures chimiques de quelques composés phénoliques.

Aujourd'hui, les composés phénoliques sont au centre de nombreuses études, surtout pour leur potentiel effet thérapeutique bénéfique sur la santé humaine (**Garcia & al 2010 ; Vierhuis & al 2001**).

La teneur en composés phénoliques de l'huile d'olive est fonction de la variété des olives, de leur maturité au moment de la récolte, de l'environnement et des conditions d'extraction d'huile (**Botía & al 2001; Brenes & al 1999 ; Bruni & al**

1994; Cinquanta & al 1997; Esti & al 1998; Kiritsakis 1998; Romani & al 1999; Salas & al 1997; Vinha & al 2005).

III.2.4 **Pigments:**

La couleur de l'huile d'olive, qui s'étend du vert-jaunâtre à l'or, est essentiellement liée à la présence des chlorophylles, de la phéophytine ainsi qu'aux caroténoïdes (**Gandul-Rojas & Minguez-Mosquera 1996**) (**Figure-10**).

La composition et la teneur totale en pigments naturellement présents dans l'huile d'olive sont d'importants paramètres de qualité, parce qu'ils sont corrélés avec la couleur, qui est un attribut de base pour évaluer la qualité de l'huile d'olive. Le contenu des pigments dans l'huile d'olive s'étend entre 1 et 20 ppm (**Boskou 1996**), mais change selon la variété, la température et la durée du traitement thermique de l'olive (**Garcia& al 2001; Paull & Chen 2000**), ainsi que la culture, le sol, le climat, et le degré de maturation du fruit (**Criado & al 2007**). Les pigments sont également impliqués dans les mécanismes d'auto-oxydation et de photo-oxydation.

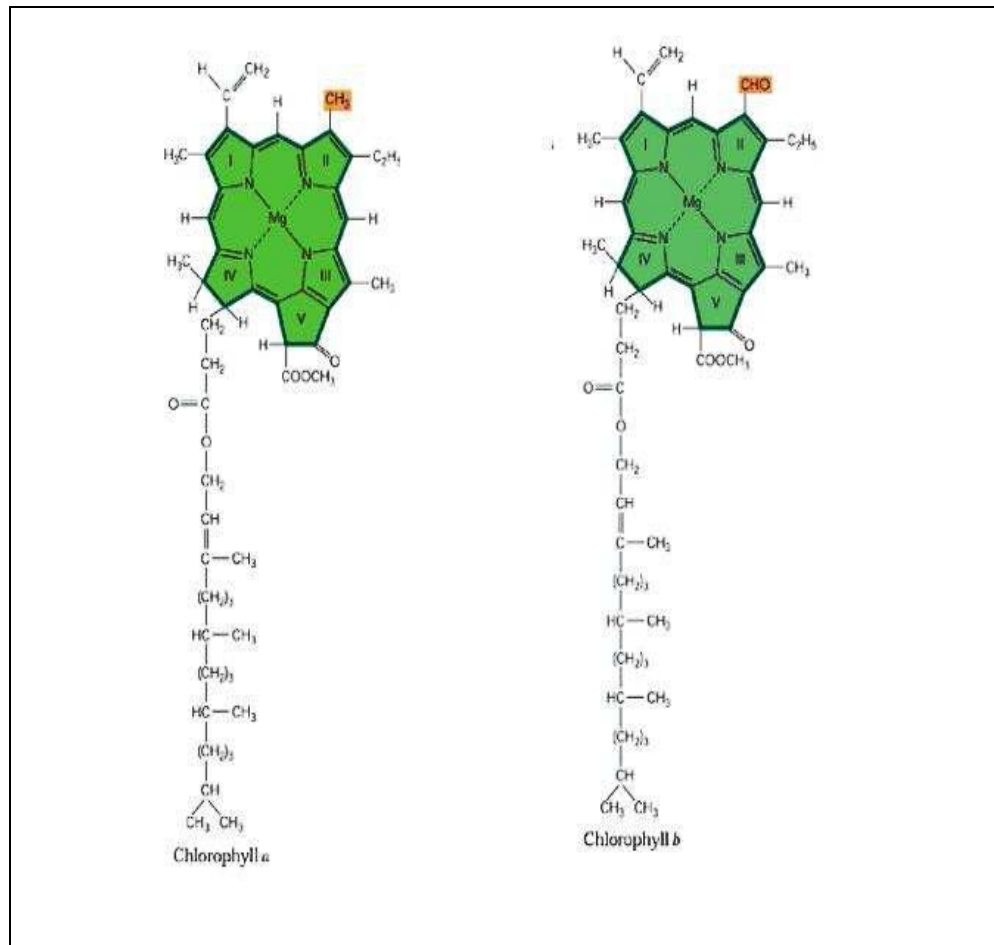


Figure 10 : Structures chimiques des Chlorophylle a et b

III.2.5 Composés aromatiques

On estime qu'environ cent composés aromatiques sont présents dans l'huile d'olive, avec des proportions qui changent selon la variété d'olive, le climat et la qualité de l'huile (Tateo & al 1993). Ces composés contribuent au parfum et au goût particulier de l'huile d'olive.

Les composés aromatiques présents dans l'huile d'olive ont été décrits par de nombreux auteurs (Kalua & al 2007 ; Bocci & al 1992; Montedoro & al 1992). Ils sont produits par un certain nombre de composés volatils présents à des concentrations extrêmement basses (Fedeli 1977). Ce sont les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les esters, les phénols et les dérivés phénoliques, les terpènes oxygénés et les dérivés du furfurane. Ils ne sont pas tous odorants : l'hexane, l'octane et quelques dérivés du furfurane sont inodores (Kalua & al 2007), d'autres,

à la concentration trouvée dans l'huile d'olive, n'apportent qu'une contribution minime à la saveur.

IV Principaux paramètres déterminants la qualité d'une huile d'olive

IV.1 Critères physico-chimiques de l'huile d'olive

Les critères de qualité et d'authenticité des divers types d'huile d'olive sont décrits en détail dans la norme définie par Le Conseil Oleicol International (**COI 2011**), le règlement de la Commission Européenne (**CE 2568/91 1991**) et la Norme Marocaine NM 08.5.090 (**SNIMA 2003**). L'ensemble de ces normes est complémentaire et basé sur les paramètres incluant le pourcentage d'acide gras libres, la teneur en indice de peroxydes, le coefficient de l'extinction spécifique K232 et K270, ainsi que les caractéristiques sensorielles. Le règlement de la CE est plus spécifique concernant le sujet de l'évaluation sensorielle (**Boskou 1996**) (**Tableau-4**).

Les normes du Codex Alimentarius incluent des limites suggérées pour les substances volatiles, les impuretés insolubles, les insaponifiables, les oligo-métaux, la densité et l'indice de réfraction.

Tableau 4 : Caractéristiques de la qualité de l'huile d'olive

Types	Acidité %	Indice de peroxydes (méquiv O ₂ / kg)	K270	Solvants halogénés (ppm)
Huile d'olive extra vierge	max 1,0	max 20	max 2,4	max 0,2
Huile d'olive vierge	max 2,0	max 20	max 2,5	max 0,2
Huile d'olive vierge ordinaire	max 3,3	max 20	max 2,5	max 0,2
Huile d'olive vierge lampante	>3,3	>20	> 0,25	>0,2
Huile d'olive raffinée	max 0,5	max 10	max 1,2	max 0,2
Huile d'olive	max 1,5	max 15	max 1,0	max 0,2
Huile de grignons d'olive brute	max 2,0	–	–	–
Huile de grignons d'olive raffinée	max 0,5	max 10	max 2,5	max 0,2
Huile de grignons d'olive	max 1,5	max 15	max 2,0	max 0,2

Source : Commission des communautés européennes (CE).

En effet, Certains constituants mineurs présents dans l'huile d'olive et qui ne sont pas inclus dans les normes internationales comme: les métaux, les pigments, les tocophérols et les phénols peuvent affecter considérablement la qualité de l'huile d'olive (**Boskou 1996**). Par ailleurs, plusieurs auteurs ont proposé d'inclure les phénols comme un bon indicateur de qualité d'huile d'olive (**Psomiadou & al 2003 ; Blekas & al 2002 ; Ranalli & al 1999**).

IV.2 Caractéristiques sensorielles de l'huile d'olive

L'analyse chimique très riche en information est toutefois insuffisante pour bien décrire une huile alimentaire. Si l'huile d'olive est intéressante d'un point de vue nutritionnel, elle est surtout appréciée pour son goût et son arôme particuliers. De ce fait, une classification sensorielle paraît nécessaire pour apprécier la qualité d'une huile alimentaire. Généralement, les attributs sensoriels d'une huile ont été classés en deux grandes catégories: les attributs positifs et les attributs négatifs.

IV.2.1 Attributs positifs

Pour l'huile d'olive, il existe 3 grands attributs positifs (**Villier & Genot 2006 ; COI 1996**):

✓ **Amer:** il est défini comme le goût élémentaire caractéristique de l'huile obtenue d'olives vertes ou au stade de la véraison ;

✓ **Fruité:** ensemble des sensations olfactives caractéristiques de l'huile, dépendante de la variété des olives, provenant de fruits sains et frais, perçues par voie directe ou rétronasale. Le fruité vert correspond aux caractéristiques rappelant les fruits verts à l'inverse du fruité mûr qui témoigne d'une récolte des olives plus tardive.

✓ **Piquant:** sensation tactile de picotement, caractéristique des huiles produites au début de la campagne, principalement à partir d'olives encore vertes, pouvant être perçues dans toute la cavité buccale, en particulier dans la gorge.

IV.2.2 Attributs négatifs

✓ **Chômé/lie:** flaveur caractéristique de l'huile tirée d'olives entassées ou stockées dans des conditions telles qu'elles se trouvent dans un état avancé de fermentation anaérobie, ou de l'huile restée en contact avec les « boues » de décantation ayant subi un processus de fermentation anaérobie, dans les piles et les cuves.

✓ **Moisi/humide:** flaveur caractéristique d'une huile obtenue d'olives attaquées par des moisissures et des levures par suite d'un stockage des fruits pendant plusieurs jours dans l'humidité.

✓ **Vineux/vinaigré ou acide/aigre :** flaveur caractéristique de certaines huiles rappelant le vin ou le vinaigre. Cette flaveur est due fondamentalement à un processus de fermentation aérobie des olives ou des restes de pâte d'olive dans des scourtins qui n'auraient pas été lavés correctement, qui donne lieu à la formation d'acide acétique, acétate d'éthyle et éthanol.

✓ **Métallique:** flaveur qui rappelle les métaux. Elle est caractéristique de l'huile qui est demeurée longtemps en contact avec des surfaces métalliques, au cours du procédé de broyage, de malaxage, de pression ou de stockage.

✓ **Rance:** flaveur des huiles ayant subi un processus d'oxydation intense.

D'autres attributs négatifs moins courants ont également été décrits par le Comité Oléicole International. Parmi ceux-ci le cuit ou brûlé (dû à un réchauffement excessif et prolongé de la pâte lors du malaxage), le «vers» (olives ayant subi une attaque de la mouche de l'olivier).

V Généralités sur les mécanismes de dégradations de l'huile d'olive

L'huile d'olive se caractérise par sa grande instabilité oxydative due à sa forte teneur en acides gras insaturés (**Harwood & Aparicio 2000**). Le phénomène d'oxydation des acides gras, sous l'effet de la lumière ou la température, conduit à une modification de la qualité organoleptique du produit et conditionne directement sa durée de conservation (**Wolff 1968**).

Afin que la photo-oxydation prenne place, les pigments doivent venir en contact avec la lumière. Ceci arrive pendant l'emballage de l'huile d'olive dans des récipients transparents. De plus, les métaux, principalement le fer et le cuivre, agissent en tant que catalyseurs à l'altération oxydante de l'huile d'olive.

La réaction d'oxydation est une réaction de type radicalaire, dont la cinétique suit une courbe exponentielle croissante, comportant trois phases distinctes (**Figure-11**) (**Cuvelier & Maillard 2012 ; Villier & Genot 2006 ; Judde 2004**).

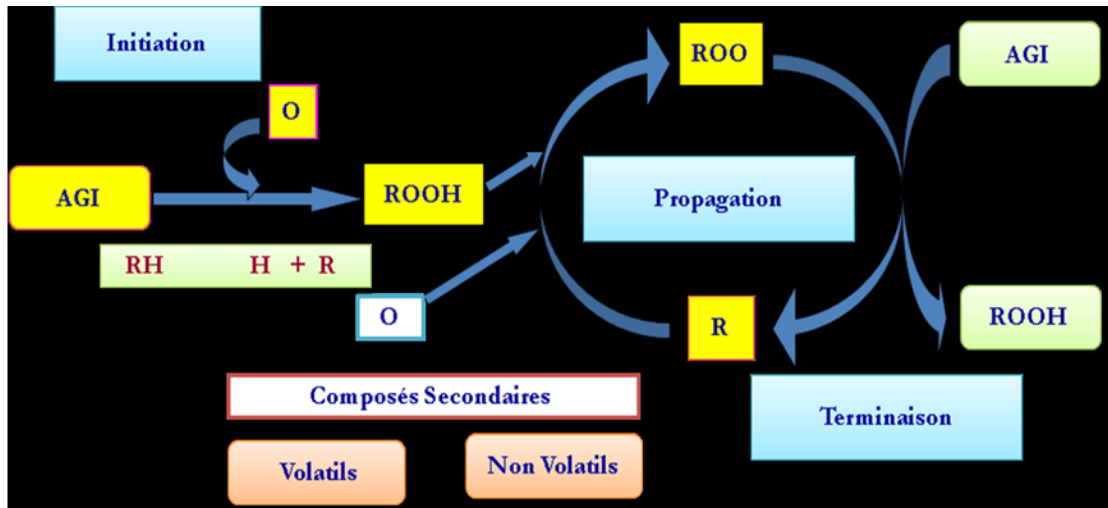
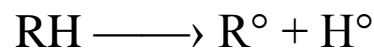


Figure 11 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'autooxydation des huiles.

V.1 Phase d'initiation

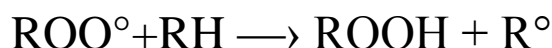
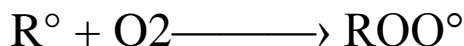
Durant cette première phase d'oxydation, le fer, et surtout le cuivre, quand ils sont présents dans l'huile, sont très actifs. En effet, ils catalysent les réactions radicalaires en présence des radicaux hydroperoxydes, mais aussi augmentent la dégradation de composés issus de l'oxydation. Canizares et ces collaborateurs ont montré que la présence de fer abaisse la stabilité thermique de l'huile d'olive (**Canizares & al 2006**). De la même manière, les rayonnements ultraviolets induisent la photo-oxydation de l'oxygène et génèrent l'oxygène singulet, très réactif en terme d'initiation de la peroxydation lipidique (**Kubow 1992**).

Principalement, la phase d'initiation correspond à la formation des radicaux libres (R°). En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre de lipide (R°).



V.2 Phase de propagation

Lors de cette phase, la concentration des hydroperoxydes augmente sensiblement. C'est la phase de la transformation des hydro peroxydes et l'apparition des composés responsables du goût et de l'odeur de rance.



Topallar et ces collaborateurs ont montré que la sensibilité des acides gras insaturés à l'oxydation dépend de la capacité de l'hydrogène allylique à réagir avec un radical hydroperoxyde (propagation). Ici aussi, les métaux jouent un rôle important, ils peuvent agir, par exemple, avec les hydroperoxydes et libèrent des peroxydes et des oxyacides (**Topallar & al 1997**).

V.3 Phase de terminaison

C'est une phase rapide à des températures de l'ordre de 20°C. Toutes ces réactions donnent lieu à des polymères non radicalaires. Elle correspond à la disparition des peroxydes, à l'accumulation des composés secondaires d'oxydation c'est-à-dire à l'oxydation complète. Cette dernière correspond à l'interaction entre deux radicaux libres. Pour donner des espèces non radicalaires, mettant ainsi fin aux cycles réactionnels. Ces espèces sont également susceptibles de se décomposer et de donner naissance à d'autres produits secondaires.

Les réactions de terminaison sont lentes au début de l'oxydation, c'est à dire quand la concentration en radicaux libres est basse, mais elle devient très rapide à des concentrations élevées quand l'oxydation est avancée.

VI Effets bénéfiques de l'huile d'olive sur la santé

De nombreuses recherches récentes ont confirmé les bienfaits de l'huile d'olive pour la santé. Riche en acides gras insaturés, principalement l'acide oléique, en antioxydants (polyphénols), en vitamine E et autres constituants, l'huile d'olive est associée à une diminution du risque de survenue de certaines tumeurs malignes et de certains types de cancers (côlon, rectum, sein, prostate, pancréas, endomètre) d'environ 10 %. L'huile d'olive pourrait aussi diminuer le risque de cancer du sein (**Hamdi & Castellon 2005**).

D'autres travaux ont permis de démontrer l'effet antithrombotique et antiagrégant plaquettaire de l'huile d'olive. Il a été vérifié que les régimes riches en huile d'olive permettent d'atténuer l'effet prothrombotique favorisé par une alimentation trop riche en graisses saturées, ce qui explique la faible incidence de l'infarctus du myocarde (**Covas 2007 ; Visioli & Galli 2002 ; De Lorgeril & al 1999**). Elle diminue aussi les niveaux de cholestérol total, du cholestérol LDL et de triglycérides plasmatiques et augmente le niveau du cholestérol HDL, protecteur et antiathérogène (**Silvers & al 2005 ; Besançon 2001 ; Visioli & Galli2001**).

L'huile d'olive réduit aussi le risque de reflux d'acidité de l'estomac vers l'oesophage (reflux gastro-oesophagien) sans diminuer le tonus du sphincter gastro-oesophagique (**Gentilcore & al 2006 ; Serrano & al 1997**) et exerce sur le système hépatobiliaire une action cholagogue et cholécystokinétique. Cette double action assure un drainage biliaire optimal et une vidange complète de la vésicule (particulièrement utile dans la prévention et le traitement des dysfonctions des voies biliaires) (**Polzonetti & al 2004 ; Besançon 2001**).

VI.1 Intérêt nutritionnel et activités biologiques de l'huile d'olive

L'huile d'olive est la principale source d'apport de matière grasse dans les régimes alimentaires méditerranéens. Ce type de régime a souvent été associé à une meilleure résistance à certaines maladies. Ainsi, de nombreuses études scientifiques se sont intéressées au contenu nutritionnel de l'huile d'olive afin de comprendre les mécanismes d'action pouvant expliquer ces phénomènes. La première explication est

sa composition spécifique en acides gras mono insaturés notamment en acide oléique qui constitue un réel atout d'un point de vue intérêt nutritionnel. Outre cette composition particulière en acides gras, l'huile d'olive est surtout intéressante pour ses composés minoritaires tels que les polyphénols, la vitamine E et autres constituants. L'intérêt nutritionnel de ces composés phénoliques réside dans leur forte capacité antioxydante qui pourrait prévenir ou ralentir l'apparition de certaines maladies dégénératives ainsi que les maladies cardiovasculaires.

VI.1.1 Huile d'olive et métabolisme glucidique

L'huile d'olive, dont la composition en acides gras mono insaturés (AGMI) est très élevée (60-80%), semblerait adaptée à un régime enrichi en AGMI pour l'amélioration du métabolisme glucidique chez les patients atteints de diabète de type 2. En effet, un régime enrichi en AGMI engendre une diminution de la demande en insuline, une diminution de la concentration plasmatique en glucose ainsi qu'une diminution de la concentration plasmatique en triglycérides chez des patients atteints de diabète de type 2 (**Garg & al 1988**). Cette étude a été confirmée par d'autres expériences menées chez des sujets sains, diabétiques et/ou obèses (**Campbel & al 1994 ; Rasmussen & al 1993 ; Parillo & al 1992**).

VI.1.2 Huile d'olive et lipoprotéines à basse densité

Les acides gras mono insaturés possèdent une potentialité d'abaisser les taux de cholestérol total et de cholestérol-LDL (« mauvais » cholestérol) dans le sang, lorsqu'ils remplacent les acides gras saturés dans l'alimentation (**Gardner & Kraemer 1995**). De plus, ils pourraient également augmenter les taux de cholestérol-HDL (« bon » cholestérol) lorsqu'ils remplacent une partie des glucides de l'alimentation (**Mensink & Katan 1992**). Ceci conduit à réduire le rapport LDL/HDL. En outre la concentration en cholestérol HDL passe de 45 mg/dl à 42 mg/dl (soit une réduction de 7%) (**Sacks & Katan 2002**). Aussi, les gras mono insaturés protégeraient contre l'oxydation (**Kratz & al 2002**) du cholestérol-LDL, permettant ainsi de prévenir l'athérosclérose.

VI.1.3 Huile d'olive et l'hypertension

Des études épidémiologiques ont démontré que le régime méditerranéen, riche en huile d'olive (naturellement riche en AGMI), est associé à une diminution des valeurs de la pression artérielle (**Costa 2002**). Ainsi, le régime enrichi en AGMI entraînerait une diminution de la pression artérielle de 5 à 9% chez des sujets sains comme chez des sujets hypertendus. Des résultats similaires ont été trouvés par Rasmussen et ces collaborateurs chez des sujets diabétiques (diminution de 5% de la pression systolique et de 8% de la pression diastolique) (**Rasmussen & al 1993**).

Plusieurs études ont montré, par la suite, les effets bénéfiques sur la pression artérielle d'une supplémentation en huile d'olive. En effet, Ruiz-Gutierrez et ces collaborateurs ont montré qu'un enrichissement du régime alimentaire en huile d'olive chez des sujets hypertendus pouvait diminuer la pression systolique de 7% et la pression diastolique de 10% (**Ruiz-Gutierrez & al 1996**). Une autre étude menée par Perona et ces collaborateurs effectuée chez des personnes âgées hypertendues a montré une réduction de la pression artérielle jusqu'au seuil de normalité (<140 mmHg) alors qu'un enrichissement en huile de tournesol a maintenu l'hypertension aux alentours de 150 mmHg (**Perona & al 2006**).

VI.1.4 Huile d'olive et maladies cardiovasculaires

De nombreuses études ont démontré l'influence du régime méditerranéen (riche en huile d'olive) sur les maladies cardiovasculaires (**Sacks & Katan 2002**). Ainsi, ce régime entraîne une réduction de 70% des risques cardiovasculaires (**Mustad & Kris-Etherton 2000**).

VI.1.5 Huile d'olive et l'hémostase

La consommation d'huile d'olive (riche en AGMI) diminue l'environnement prothrombique en modifiant différents paramètres de l'hémostase (**Pérez-Jiménez & al 2002**), à savoir les mécanismes de coagulation et de fibrinolyse, permettant ainsi de diminuer les risques de maladies coronariennes. En effet, les AGMI de l'huile d'olive ont pour effet de diminuer l'agrégation plaquettaire (**Pérez-Jiménez & al 1999 ; Temme & al 1999 ; Turpeinen & Mutanen 1999 ; Sirtori & al 1998 ; Thompson & al 1996**) et de réduire de façon bénéfique l'inhibition de l'activateur du

tissu plasmatique et entrainer ainsi la diminution du risque thrombogénique (Avellone & al 1998 ; Lopez-Segura & al 1996).

VI.2 Composées phénoliques

VI.2.1 Activité antioxydante et anti-inflammatoire des composés phénoliques

Les composés phénoliques de l'huile d'olive ont une double fonction : ils empêchent l'oxydation des aliments, en particulier, les lipides et en même temps augmentent le taux d'antioxydants endogènes, ce qui correspond à une protection contre les maladies dégénératives (Edwin 2011). Owen et ces collaborateurs ont évalué le potentiel antioxydant de différents composés phénoliques de l'huile d'olive et ont observé qu'un grand nombre de ces substances ont des propriétés antioxydantes : l'hydroxytyrosol, le tyrosol, l'acide caféique, l'acide vanillique et l'oleuropéine (Owen & al 2003).

De même, Il a été observé aussi qu'un mélange de composés phénoliques est efficace à des concentrations nettement plus faibles que les divers composés étudiés séparément un par un. Cela montre qu'il existe, entre les différents composés, des effets synergiques qui potentialisent l'effet antioxydant du mélange.

Pour autant, des extraits d'huile d'olive vierge extra ont un effet suppresseur majeur sur l'activité xanthine oxydase. Or la xanthine oxydase est une enzyme qui intervient dans la carcinogenèse et il a été montré que ses inhibiteurs ont un effet chimio-préventif sur les cellules cancéreuses (Miles & al 2005 ; Gómez-Alonso & al 2003).

Par ailleurs, d'autres études ont aussi montré que le 3,4-hydroxyphényléthanol (DHPE) s'oppose à l'effet cytotoxique des métabolites réactifs de l'oxygène sur les cellules, ce qui permet de prévenir les lésions cellulaires. En plus, l'hydroxytyrosol protège l'ADN contre les lésions provoquées par le peroxy-nitrite (Perona & al 2006 ; Aruoma & al 1998).

Outre ces effets antioxydants, les composés phénoliques de l'huile d'olive exercent une action anti-inflammatoire. En effet, l'hydroxytyrosol, le tyrosol, l'oleuropéine et aussi l'acide caféique inhibent, de manière dose-dépendante, la formation du leucotriène B4 (éicosaénoïde pro-inflammatoire) en réduisant l'activité de l'enzyme 5-lipoxygénase qui catalyse cette formation (**De La Puerta 1999**).

VI.2.2 **Activité antibactérienne des composés phénoliques**

Les composés phénoliques sont des produits très susceptibles à l'autooxydation en présence de l'oxygène de l'air. Cette oxydation se traduit par une polymérisation des monomères pour donner des polymères de poids moléculaires élevés. Ainsi, il a été démontré que le mécanisme de toxicité des composés phénoliques vis-à-vis des microorganismes se fait soit par la privation des ions métalliques tels que le fer, soit par des interactions non spécifiques telles que l'établissement des ponts hydrogènes avec les protéines des parois cellulaires (les adhésines) ou les enzymes.

Cependant, un important facteur qui régit l'activité antimicrobienne des polyphénols est leur poids moléculaire. En effet, les monomères sont trop petits pour établir assez de ponts hydrogènes, tandis que les polymères de haut poids moléculaire sont trop grands pour traverser la paroi bactérienne, le poids moléculaire idéal serait donc celui des oligomères (**Chatti & al 2009 ; Burt 2004**).

D'ailleurs, les travaux de Tuck et son équipe attribuent à l'hydroxytyrosol, le tyrosol et à l'oleuropéine de puissantes propriétés antimicrobiennes (**Tuck & hayball 2002**). Ces composés agiraient sur certaines bactéries responsables de maladies infectieuses intestinales et respiratoires chez l'homme telles que : *Hemophilus influenzae*, *Moraxwlla catarrhalis*, *Salmonela typhi*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio cholerae* et *Staphylococcus aureus* (**Bisignano & al 1999**).

VII Production et consommation mondiale de l'huile d'olive

La production mondiale d'huile d'olive atteint 2.896.000 tonnes. Ceci ne représente que 4 % de la production d'huile végétale au monde et 2,5 % des huiles de table et des graisses (**Boskou 1996**).

À première vue, les huiles d'olive semblent donc avoir une importance limitée en terme de statistiques mondiales. En comparaison avec d'autres huiles végétales comestibles, les huiles d'olive représentent 3 % de la consommation humaine et sont largement dépassées par l'huile de soja (27 %), l'huile de palme (20 %), l'huile de graine de colza (15 %), et l'huile de tournesol (12 %). De même, dans le commerce international, les huiles d'olive ne représentent pas plus que 2 % du volume d'huiles végétales comestibles vendues (**Harwood & Aparicio 2000**).

Néanmoins, les olives ont été cultivée depuis des milliers d'années dans les pays méditerranéens, ceci a joué un rôle important dans la qualité du régime alimentaire, l'économie et la culture de la population de cette région (**Keys 1980; Viola 1987; Muriana & Ruiz-Gutierrez 1989**).

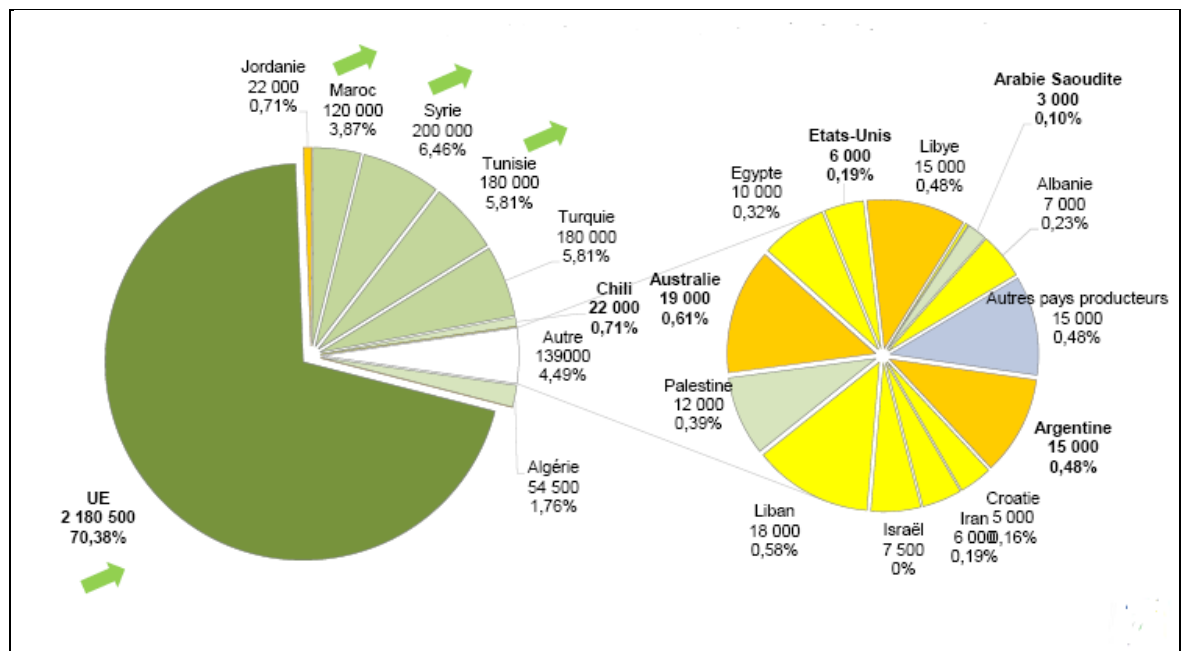


Figure 12 : Production d'huile d'olive par pays au cours de l'année 2011/2012.

Les pays méditerranéens sont responsables de 90 % de la production mondiale. Parmi ces pays on trouve: Espagne, Portugal, Italie, Grèce, Turquie, Tunisie et Maroc. L'Espagne et l'Italie étant les principaux producteurs mondiaux de l'huile d'olive (**Figure-12**).

En ce qui concerne la consommation de l'huile d'olive, les principaux pays consommateurs sont également les principaux pays producteurs. L'ensemble des pays de l'Union Européenne représentent 71% de la consommation mondiale. Les pays du pourtour méditerranéen représentent 77% de la consommation mondiale. Les autres pays consommateurs sont les Etats-Unis, le Canada, l'Australie et le Japon.

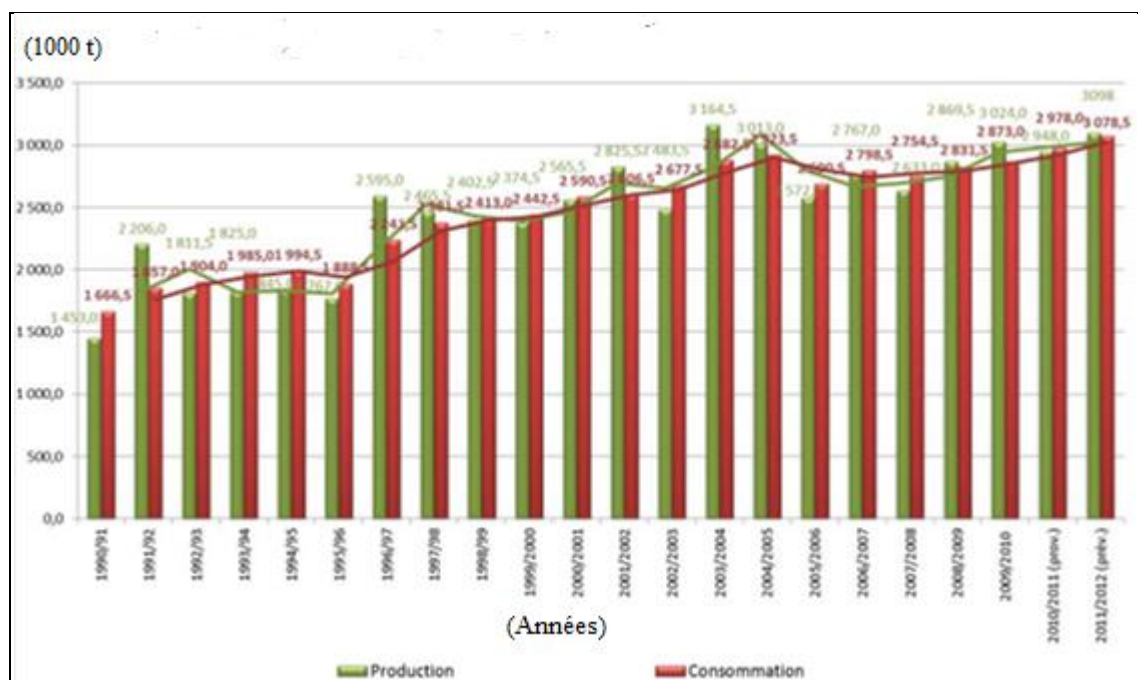


Figure 13 : Evolution de la production et la consommation mondiale de l'huile d'olive

L'évolution de la production et de la consommation depuis 1990 montre une brusque augmentation à la fois de la production et de la consommation pour les années 1996, 1997 et 1998. Malgré la chute de la production qui s'en est suivie, la consommation semble ne pas diminuer. Après une augmentation remarquable en 2004 on constate des légères fluctuations des productions et consommations jusqu'à 2012.

Le parallélisme des courbes de consommation mondiale et européenne indique l'importance de la consommation européenne. Cependant, l'écart entre ces

courbes s'est amplifié au cours des dernières années du fait de l'ouverture de nouveaux marchés pour l'huile d'olive (**Figure-13**).

VIII Etat actuel du secteur oléicole au Maroc

Le diagnostic de la situation actuelle du secteur de production de l'huile d'olive au Maroc montre que les niveaux de production réalisés sont encore très modestes et ne valorisent que partiellement les atouts dont dispose notre pays en la matière. Cette situation résulte, entre autres, des effets négatifs engendrés par des contraintes liées aux fluctuations des conditions climatiques et à la récurrence de la sécheresse dans les régions arides et semi-arides de notre pays.

En plus, les huileries traditionnelles (maâstras) cohabitent avec les installations à moyenne et grande échelle au sein du secteur de transformation oléicole marocain. Le segment traditionnel du secteur compte 15 257 huileries, auxquelles s'ajoutent 297 huileries avec presses ou super-presses et 288 huileries dotées de système continu (en 2 ou 3 phases). En raison de leurs équipements obsolètes et vieillissants, certaines huileries continuent à produire des huiles lampantes.

La piètre qualité des olives (abîmées par les parasites, les maladies ou la récolte par gaulage) et leur faible aptitude à la conservation sont d'autres facteurs, qui se voient également renforcés par le fait que les olives sont transportées en vrac et parfois stockées pendant une longue période avant d'être broyées. La combinaison de ces facteurs a un impact très négatif sur la qualité des produits comme en témoigne les données pour la campagne 2009/10 pour laquelle 60 % de l'huile produite a été classé comme "huile d'olive vierge lampante" et 5 % seulement entrainé dans la catégorie "vierge extra".

Généralement, la production de l'huile d'olive a connu une croissance constante, à l'exception de la campagne 2009/10 où le Maroc a produit quelques 140 MT d'huile d'olive. Le marché de l'huile d'olive étant libre, les prix oscillent fortement d'une année à l'autre, selon le volume de production et les possibilités d'exportation.

La consommation d'huile d'olive sur le marché intérieur a connu une croissance presque constante depuis 2000/01 (35 MT), à l'exception d'une baisse en

2004/05, après laquelle la consommation s'est redressée pour atteindre le pic de 90 MT en 2009/10, soutenue par une excellente production sur cette campagne, qui a également eu un impact positif sur les exportations. La consommation d'huile d'olive par habitant marocain était de 2,57 l/an en 2010 (DSS/MAPM 2013).

IX Etat actuel du secteur dans la région de Tadla Azilal

A Tadla Azilal, le secteur oléicole occupe une superficie totale de l'ordre de 12.454 Ha, soit 72,5% de la superficie arboricole totale. Le secteur oléicole dans la région est subdivisé en deux grandes classes :

- **Le secteur moderne** : 40 % des superficies oléicoles ;
- **Le secteur traditionnel**: 60 % des superficies oléicoles.

L'oliveraie conduite en irrigué occupe une superficie de l'ordre de 11.217 ha, soit 90 % de la superficie oléicole, le reste 1.236 ha est conduit en bour (**Tableau-5**).

Tableau 5 : Taux de la superficie productive, production et rendement de la filière oléicole de la région Tadla-Azilal

	Superficie Productive (ha)			Production (T)			Rdt (T/ ha)	
	Bour	Irrigué	Total	Bour	Irrigué	Total	Bour	Irrigué
Total DPA	1011,2	9749,7	10760,9	1011,2	32.252	33263,2	1	3,3

Le secteur a connu une extension des superficies suite aux distributions de plants certifiés et subventionnés ainsi qu'au prix de vente qui ont également connus une amélioration significative malgré l'intervention des intermédiaires (**Tableau-6**).

Tableau 6 : Variation de la superficie oléicole, du rendement et de la Production des olives au cours des années 2009 à 2013 dans la région Tadla-Azilal

Année	2009	2010	2011	2012	2013
Superficie en Ha	55548	59973	61973	65440	70000
Rendement (T/Ha)	3,1	3,5	3,9	4,3	4,6
Production (T)	150.000	180.000	200.000	250.000	300.000
Valeur Production (KDH)	738 210	976 428	1188100	1617594	2109600

Les unités de trituration sont des maâsras traditionnelles au nombre de 264 unités. Le taux moyen d'extraction de l'huile au niveau de ces unités est en moyenne de 15% contre 20% dans certaines unités semi modernes installées dans la province. La qualité de l'huile produite au niveau de ces maâsras mérite d'être améliorée moyennant certaines actions concernant la modernisation de ces unités. De même, les travaux d'entretien des oliveraies méritent d'être développés en vue d'améliorer la productivité. Une faible organisation des agriculteurs (deux coopératives dont les activités sont limitées) constitue également une contrainte au développement de ce secteur dans la région. La Picholine Marocaine est la variété la plus dominante dans la région et représente 95,3% de la superficie cultivée, suivie par les variétés Haouzia et Menara avec respectivement 3,2 et 3,1% du peuplement. Le reste 0,2% est occupé par la picholine de lanquedoc et l'Arbéquine.

Chapitre-IV : Généralités sur le mouillage

I Introduction

D'un point de vue fondamental, la description du phénomène de mouillabilité repose essentiellement sur la compréhension de la nature des interactions qui s'établissent entre le liquide et la surface mouillée. Les paramètres de surface jouent alors un rôle essentiel dans les propriétés de mouillabilité. Les facteurs qui augmentent la surface réelle de contact, comme la rugosité ou la structuration des surfaces, sont des paramètres déterminants pour les propriétés de mouillabilité des matériaux. Ainsi, dans certains cas, l'augmentation de la rugosité d'une surface peut favoriser sa mouillabilité.

Les mesures de mouillabilité sont des mesures simples qui permettent de mettre en évidence rapidement le caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface ou d'une couche de liquide adsorbée sur cette surface.

II Définition du mouillage

La mouillabilité peut être définie comme étant la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. Elle peut être caractérisée par le degré et le taux du mouillage (**Vianco 1993**). C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs (**Marmur 1983**). La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par : γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} sur la **figure-14**.

Le système {Liquide / Solide / Gaz} tend vers un équilibre caractérisé par l'angle de contact θ_E . C'est l'angle formé entre la tangente à la goutte au point triple et la surface. Le premier à étudier cet état d'équilibre fut Thomas Young qui énonça en 1804 dans son essai sur la cohésion des fluides : « Tout couple liquide - solide

présente un angle de contact approprié, entre la surface du liquide, exposée à l'air, et le solide ».

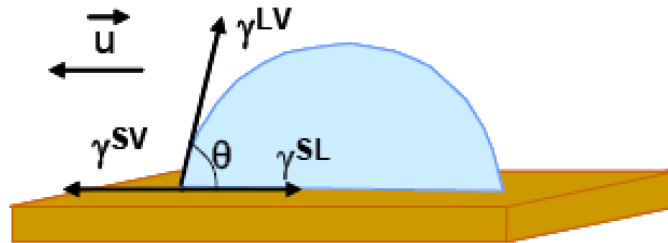


Figure 14 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young :

$$\gamma_{LV} \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée; celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté θ_E . Cette équation peut aussi être déduite en calculant le travail engendré par un déplacement infinitésimal dx de la ligne triple comme schématisé sur la **figure-15** :

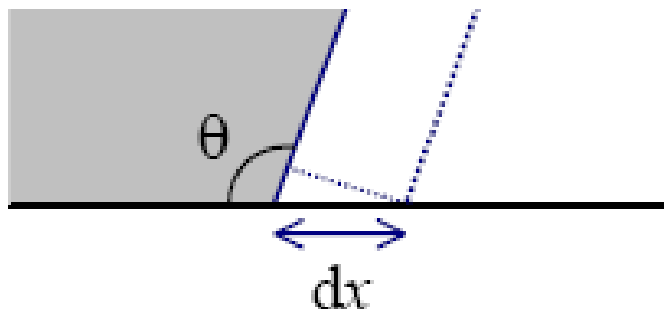


Figure 15 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane

La variation de l'énergie qui accompagne ce déplacement s'exprime selon :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, cette variation d'énergie est nulle et la relation (2) conduit alors à la relation de Young (1).

III Mouillage total et mouillage partiel

Généralement, quand une petite goutte liquide est déposée sur un solide, deux situations peuvent se produire (**Jackman & al 1998**):

Soit il est énergétiquement plus favorable de remplacer une interface (solide/vapeur) par deux interfaces (vapeur/liquide et liquide/solide) et la goutte s'étale complètement sur le solide. Dans ce cas représenté sur figure-17, le mouillage est total ce qui, d'après la définition du paramètre d'étalement correspond à $S > 0$:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (3)$$

Soit la goutte prend la forme d'une calotte sphérique avec un angle d'équilibre (θ_E) de raccord au niveau du solide : le mouillage est dit partiel (**figure-16**). Cet angle se déduit de la relation de Young, en effectuant le bilan des forces de tension de surface.

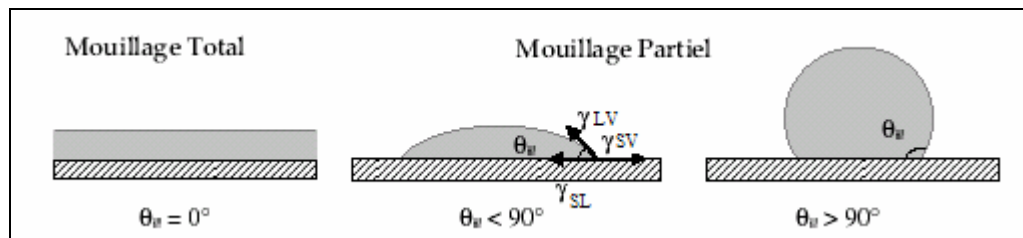


Figure 16 : Mouillage d'une goutte de liquide déposée sur une surface plane solide lisse

Les liquides et les solides étant tous deux des phases condensées, on a en général $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$, et par conséquent des angles $\theta_E < 90^\circ$. Mais, en choisissant bien le couple liquide/solide (en prenant par exemple un liquide de tension superficielle élevée comme l'eau et un solide de très basse énergie comme certains polymères), il est possible d'obtenir, sur des surfaces lisses, des angles de contact de 120° .

IV Les interactions physico-chimiques mises en jeu

IV.1 Les interactions de Van der Waals

IV.1.1 Les Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont décrites par Van der Waals en 1873. Ce sont des forces attractives d'origine électrostatiques qui impliquent l'existence d'une interaction d'attraction entre deux atomes neutres. Au niveau macroscopique, les trois forces interfaciales de Van der Waals sont groupées sous le terme interactions de Van der Waals (**Lifshitz 1955**). Ainsi elles peuvent agir à des distances supérieures à 50 nm et décroissent à une distance inférieure à 10 nm.

Trois types d'interactions sont à l'origine de ces forces :

- Forces de Keesom (Forces d'orientation). Ces forces qui sont décrites par Keesom en 1915, sont dues à des interactions entre dipôles permanents.

L'énergie produite par les forces de Keesom entre deux molécules séparées par une distance l est :

$$V_{\text{Keesom}} = - \frac{\mu^4}{kTl^6}$$

Où μ : moment dipolaire

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

- Forces de Debye (Forces d'induction) : décrites par Debye en 1920, impliquent les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit.

L'énergie produite par les forces de Debye entre deux molécules séparées avec une distance l est :

$$V_{\text{Debye}} = - \frac{\alpha^2}{l^6}$$

Où α : Polarisabilité

- Forces de London (forces de dispersions): ce sont de faibles forces intermoléculaires qui proviennent des forces attractives entre les dipôles instantanés des molécules. Il y a une grande chance que la densité d'électrons ne sera pas distribuée uniformément autour de la molécule lorsque une

distribution non uniforme apparaît, un dipôle est créé. Ce dipôle peut réagir avec d'autres dipôles. Les forces de London sont les seules forces de Van der Waals existant entre des molécules apolaires.

L'énergie produite par les forces de London pour deux molécules séparées avec une distance l est :

$$V_{\text{London}} = -\frac{3\alpha^2 h\nu}{4l^6}$$

Où α : Polarisabilité
 ν : Fréquence de dispersion.

IV.1.2 L'énergie d'interaction associée aux forces de Van der Waals

L'énergie d'interactions liées aux forces de Van der Waals entre deux corps 1 et 2 introduits dans le vide est définie par l'équation de Dupré (**Dupré 1869**) :

$$\Delta G_{12}^{\text{Lw}} = \gamma_{12}^{\text{Lw}} - \gamma_1^{\text{Lw}} - \gamma_2^{\text{Lw}} \quad (1)$$

L'énergie interfaciale (γ) liée aux forces de Van der Waals entre les deux corps 1 et 2 est donnée par l'équation suivante (**Good, 1960**) :

$$\gamma_{12}^{\text{Lw}} = ((\gamma_1^{\text{Lw}})^{1/2} - (\gamma_2^{\text{Lw}})^{1/2})^2 \quad (2)$$

$$\text{ou} \quad \gamma_{12}^{\text{Lw}} = \gamma_1^{\text{Lw}} + \gamma_2^{\text{Lw}} - 2(\gamma_1^{\text{Lw}} \gamma_2^{\text{Lw}})^{1/2} \quad (3)$$

La combinaison entre l'équation (1) et (2) permet d'aboutir à l'énergie d'interaction due à la force de Van der Waals :

$$\Delta G_{12}^{\text{Lw}} = -2(\gamma_1^{\text{Lw}} \gamma_2^{\text{Lw}})^{1/2} \quad (4)$$

Alors quelle que soit la valeur de γ_1^{Lw} et γ_2^{Lw} , $\Delta G_{12}^{\text{Lw}}$ est négative, ceci indique qu'il y a une attraction entre les deux corps.

Dans la plupart des cas, la contribution des Lifshitz Van der Waals à l'énergie globale d'interaction est considérée comme extrêmement faible (**Van Oss 1996**).

IV.2 Les interactions acido-basiques

IV.2.1 Forces acido-basiques

Dans un milieu aqueux, les interactions polaires comprennent principalement l'interaction entre donneur d'hydrogène et accepteur d'hydrogène (ou entre acide et base de Bronsted). D'après Van Oss (**Van Oss 1996**) ce concept doit être élargi aux interactions donneur d'électrons / accepteur d'électrons ou interactions acido-basiques au sens de Lewis. Les forces d'interactions polaires sont essentielles en milieux aqueux et décroissent de façon exponentielle en fonction de la distance.

IV.2.2 Energie d'interaction liée aux interactions acido-basiques

L'énergie d'interaction acido-basique ΔG_{12}^{AB} entre deux entités 1 et 2 plongées dans le vide est décrite selon l'équation de Dupré :

$$\Delta G_{12}^{AB} = \gamma_{12}^{AB} - \gamma_1^{AB} - \gamma_2^{AB} \quad (1)$$

Où γ_{12} représente la tension superficielle (ou énergie libre interfaciale par unité de surface) entre le corps 1 et 2. D'après Van Oss (**Van Oss & al 1988**) γ_{12} est exprimée par :

$$\gamma_{12}^{AB} = 2((\gamma_1^+)^{1/2} - (\gamma_2^+)^{1/2}) ((\gamma_1^-)^{1/2} - (\gamma_2^-)^{1/2}) \quad (2)$$

Où γ^+ représente l'accepteur d'électrons et γ^- le donneur d'électrons

La combinaison de la relation (1) et (2) permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\Delta G_{12}^{AB} = -2((\gamma_1^+ \gamma_2^-)^{1/2} + (\gamma_1^- \gamma_2^+)^{1/2}) \quad (3)$$

Il faut noter que dans ce cas ΔG_{12}^{AB} est toujours négative indiquant une attraction entre les deux entités plongées dans le vide.

Selon les valeurs de γ^- et γ^+ , ΔG_{132}^{AB} peut être négative (attractive) ou positive (répulsive).

Les interactions acido-basiques présentent des énergies pouvant être deux fois plus grandes que les interactions de Van der Waals ou les interactions électrostatiques (**Van Oss & al 1988**).

Partie-II :
Matériel & Méthodes

I Source des matières végétales

Tous les échantillons d'huile d'olive utilisés dans ce travail sont collectés à partir d'unités semi modernes d'extraction localisées dans plusieurs régions oléicoles du Maroc, pendant les campagnes oléicoles 2010/2011 et 2011/2012.

Les échantillons récoltés proviennent tous de la variété connue sous le nom de « la Picholine Marocaine » à l'exception de ceux utilisés dans le chapitre 4 qui traite « l'étude comparative de la stabilité de l'huile d'olive de la Picholine marocaine et de l'Arbéquine » et où nous avons travaillé aussi avec des échantillons de la variété connue sous le nom de « l'Arbéquine ». La carte topographique résume les différents sites de prélèvement des échantillons (voire plus loin, **figures 20 et 27**).

Les échantillons d'huile d'olives ont été préservés dans des bouteilles de verre propres et sèches d'un volume minimal de 250 ml, munies de bouchons et puis frigorifiées et placées à l'abri de la lumière selon les méthodes standards d'AFNOR (**Norme AFNOR 1984**) afin d'éviter le phénomène d'auto-oxydation. Une étiquette est collée sur chaque flacon indiquant l'aire oléicole, la variété et le numéro et la date de l'échantillon.

II Détermination des caractéristiques chimiques

II.1 Préparation des échantillons pour analyse (ISO 661)

II.1.1 Définition

La présente méthode spécifie les divers modes de préparation d'un échantillon à analyser à partir d'un corps gras d'origine animale ou végétale.

II.1.2 Principe

La matière grasse est homogénéisée par chauffage à une température appropriée si nécessaire. S'il y a lieu, la séparation des substances insolubles se fait par filtration et l'élimination de l'eau par séchage à l'aide de sulfate de sodium anhydre.

II.1.3 Mode opératoire

Homogénéisation et filtration :

- Échantillon fluide, limpide et sans sédiments :

S'assurer que l'échantillon pour analyse est le plus homogène possible par agitation du récipient maintenu fermé.

- Échantillon fluide, trouble ou contenant des sédiments :

Pour la détermination de la teneur en eau et en matière volatile, des impuretés insolubles et de la masse volumique ou pour toute autre détermination nécessitant l'utilisation d'échantillons non filtrés ou si la détermination est affectée par le chauffage. Agiter énergiquement le récipient jusqu'à ce que les sédiments soient complètement détachés des parois du récipient.

Pour toutes les autres déterminations, introduire le récipient contenant l'échantillon pour analyse dans l'étuve réglée à 50°C, l'y maintenir jusqu'à ce que l'échantillon ait atteint cette température. Si, à la suite du chauffage du mélange, l'échantillon n'est parfaitement pas limpide, filtrer l'huile en opérant à l'intérieur de l'étuve maintenue à 50°C ou à l'aide de l'entonnoir à filtration chauffant. Éviter des temps de séjour dans l'étuve plus longs qu'il est nécessaire, de façon à éviter toute modification du corps gras par oxydation ou par polymérisation. Le filtrat obtenu doit être parfaitement limpide.

II.2 Détermination de l'acidité [ISO 661]

II.2.1 Définition

L'acidité est la quantité d'acides gras libres exprimée en % dans une matière grasse. Elle est mesurée par rapport à l'acide oléique, palmitique ou laurique. L'acidité libre, est un facteur important pour évaluer la qualité d'une huile et elle est largement utilisée à la fois comme un critère classique de classification des huiles d'olive et comme un facteur qui renseigne sur l'altération de ce dernier par hydrolyse.

II.2.2 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange de solvants, puis titrage avec une solution éthanoïque d'hydroxyde de sodium.

II.2.3 Mode opératoire

L'acidité est mesurée par simple dosage acido-basique. On pèse 5g d'huile dans un ballon puis on y ajoute 25 ml du mélange (éthanol/oxyde diéthylique) (v/v). L'huile est ensuite neutralisée par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH éthanolique) de titre connu (0,1N). La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur coloré.

II.2.4 Expression des résultats.

L'acidité est mesurée par le dosage acido-basique :

Le résultat de l'acidité est exprimé en % d'acide oléique par la formule suivante :

$$\text{Acidité (\%)} = (V \times N \times 282) / 10 \times PE$$

V : Volume de la tombée de burette (en ml).

N : La normalité de la solution de KOH.

PE : La prise d'essai en g.

282 : Poids moléculaire de l'acide oléique.

II.3 Détermination de l'indice de peroxydes [ISO 3960]

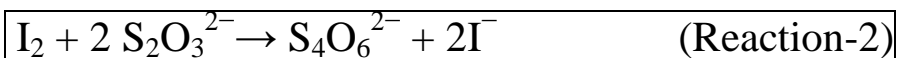
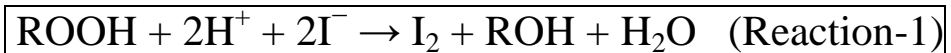
II.3.1 Définition

Les corps gras peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et de certains facteurs (UV, eau, chaleur, trace de métaux...). Cette oxydation appelée auto oxydation ou rancissement aldéhydique conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydroperoxydes) par fixation d'une molécule d'oxygène sur le carbone situé en position α par rapport à une liaison éthylénique des acides gras insaturés constitutifs des glycérides. Pour évaluer les premières étapes de cette oxydation, on mesure l'indice de peroxydes qui est exprimé en milliéquivalents d'oxygène par kg d'huile.

Par définition l'indice de peroxydes (**IP**) d'un corps gras est le nombre de microgrammes du peroxyde actif contenu dans un gramme de produit. Il est déterminé par le dosage avec une solution d'iodure de potassium.

II.3.2 Principe

En milieu acide, les hydroperoxydes (**Réaction-1**) réagissent avec l'ion iodure, pour générer de l'iode qui est titré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon (**Réaction-2**).



II.3.3 Mode opératoire

On pèse 5 g de l'huile dans un ballon de 250 ml, puis on y ajoute 40 ml d'isooctane, 60 ml d'acide acétique et 1 ml de solution aqueuse d'iodure de potassium saturée (15g d'iodure de potassium dans 10ml d'eau distillée). On bouche aussitôt le ballon et on l'agite pendant 1 min. On laisse le ballon pendant 5 min à l'abri de la lumière. On y ajoute ensuite 100 ml d'eau distillée. On titre l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium (0.01N) en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

II.3.4 Expression des résultats.

L'indice de peroxyde (**IP**) est exprimé en milliéquivalent d'oxygène par Kg d'huile selon la relation :

$$\text{IP (Mégq O}_2 \text{ / Kg)} = (\text{V} \times 1000 \times \text{N}) / \text{PE}$$

V : Volume versé de thiosulfate de sodium (en ml).

PE : Prise d'essai de l'échantillon d'huile à analyser en g.

N : Le titre de la solution de thiosulfate de sodium.

III Analyses en spectroscopie UV

III.1 Détermination de l'absorbance E232 et E270 [ISO 3656]

III.1.1 Définition

Les diènes conjugués possèdent une forte bande d'absorption dans l'ultra violet au voisinage de 232 nm. Les triènes conjugués possèdent une bande triple au voisinage de 270 nm. Les produits d'oxydation des acides gras insaturés, lorsqu'ils ont une structure diénique conjuguée (par exemple, l'hydroperoxyde linoléique) absorbent au voisinage de 232 nm. Les produits secondaires d'oxydation absorbent au voisinage de 270 nm. Par conséquent, la détermination de l'absorbance au voisinage de 232 nm ou au voisinage de 270 nm permet la détection et l'évaluation des produits d'oxydation primaire et secondaire.

III.1.2 Principe

Mesure spectrométrique, dans un domaine spécifié de longueur d'onde dans l'ultraviolet, de l'absorbance d'un échantillon en solution. Calcul de l'absorbance à une concentration de 1g pour 100ml dans une cuve de 10mm d'épaisseur.

III.1.3 Mode opératoire

Peser à 0,1mg près, 0,25g de l'échantillon d'huile ainsi préparé dans une fiole jaugée de 25 ml. Dissoudre la prise d'essai avec quelques millilitres du solvant (cyclohexane ou heptane) à la température ambiante et compléter au trait repère avec le même solvant. Mélanger soigneusement. Rincer une cuve en quartz trois fois avec la solution d'essai.

Remplir la cuve avec la solution d'essai et à l'aide du spectromètre, mesurer les absorbances, en utilisant comme référence le solvant utilisé pour la dilution, aux longueurs d'onde comprises entre 220 et 320 nm. Les valeurs d'extinction doivent être comprises dans l'intervalle de 0,1 à 0,8 ; dans le cas contraire, il est nécessaire de répéter les mesures en utilisant, selon le cas, des solutions plus concentrées ou plus diluées.

III.1.4 Expression des résultats

Rapporter les extinctions spécifiques (coefficients d'extinction) aux longueurs d'onde, calculées comme suit :

$$K_{\lambda} = A_{\lambda}/(C.S)$$

K_{λ} : Extinction spécifique à la longueur d'onde λ .

A_{λ} : Absorbance mesurée à la longueur d'onde λ .

C : Concentration, en gramme pour 100 ml.

S : épaisseur de la cuvette en centimètres.

La variation de l'extinction spécifique (ΔK) est exprimée comme suit :

$$\Delta K = K_{270} - [(K_{266} + K_{274})/2]$$

III.2 Détermination des Polyphénols totaux

Le contenu en polyphénols totaux a été déterminé selon la méthode de Gutfinger (**Gutfinger, 1981**). Les polyphénols totaux sont dosés par le suivi de leur capacité à réduire les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, contenus dans le réactif de Folin, en oxydes de tungstène et molybdène. Ces derniers présentent une coloration bleutée mesurée à 725 nm.

Le dosage des phénols totaux se faisant en milieu aqueux, ceux-ci doivent tout d'abord être extraits des huiles d'olive avant d'être dosés par le réactif de Folin-Ciocalteu. Après solubilisation de 2,5 g d'huile dans 5 mL d'hexane, les phénols sont extraits trois fois par 5 mL d'un mélange méthanol-eau (60/40). Ensuite, le mélange est agité vigoureusement. Puis, 0,5 ml du réactif de Folin-Ciocalteu et 4,8 ml du bicarbonate de soude (35%, poids/volume) et une quantité d'eau bidistillée été ajouté pour avoir un volume final de 10 ml. Le mélange a été incubé pendant 2 h dans l'obscurité à la température ambiante. Après stabilisation de la couleur, la mesure de l'absorbance est effectuée à 725nm par rapport à un témoin.

La concentration a été exprimée en mg d'acide gallique par kg d'huile d'olives.

IV Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le chromatographe en phase gazeuse (CPG) utilisé dans cette étude est de type VARIAN CP-3800 équipé d'un injecteur automatique « COMBIPAL », d'une colonne capillaire et d'un détecteur FID. Toutes les analyses ont été traitées par le logiciel Varian Star Workstation v 6.30 (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA).

IV.1 Analyse des acides gras [ISO 5509]

IV.1.1 Définition

Les huiles contiennent une fraction glycéridique saponifiable et une fraction insaponifiable. La fraction glycéridique est constituée des esters du glycérol et différents types d'acides gras saturés (AGS), monoinsaturés (AGMI) ou polyinsaturés (AGPI).

IV.1.2 Principe

Les glycérides dissous dans l'isooctane sont transformés en esters d'acides gras méthyliques par transestérification avec l'hydroxyde de potassium méthanoïque. A la fin de la réaction, l'hydroxyde de potassium est neutralisé par l'hydrogénosulfate de sodium afin d'éviter la saponification des esters méthyliques.

IV.1.3 Mode opératoire

Dans un tube à essai, on pèse 60 mg d'huile et on y ajoute 2 ml d'isooctane puis 3 ml d'une solution de KOH méthanoïque 2N. On agite pour homogénéiser le mélange, puis on remplit le tube par de l'eau distillée et on le laisse décanter pendant quelques minutes. La phase organique contenant les esters méthyliques est transvasée dans un tube à essai, puis une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 est ajoutée. Ce dernier neutralise tous les acides libres en donnant des sels de sodium avec un dégagement de gaz carbonique. Ensuite, on prélève les esters méthyliques, qui sont dans la phase organique, à l'aide d'une pipette. Les esters méthyliques d'acides gras sont analysés par chromatographie en phase gazeuse CPG.

Le chromatographe VARIAN CP-3800 séries GC système est équipé d'un injecteur diviseur 1177 (T : 200°C) et d'un FID (T : 200°C). Le gaz vecteur est l'hélium (Débit : 1ml/min). L'analyse est réalisée en programmation isotherme à 210°C pendant 30 min sur une colonne capillaire.

IV.2 Détermination de la composition stérolique [ISO 6799]

IV.2.1 Définition

Les stérols jouent un rôle biologique très important. Ils sont aussi très utilisés pour vérifier l'authenticité des huiles végétales.

IV.2.2 Principe

La matière grasse, additionnée d' α -cholestanol comme étalon interne, est saponifiée avec de l'hydroxyde de potassium en solution éthanolique. L'insaponifiable est extrait avec de l'éther éthylique. La fraction stérolique est séparée de l'extrait insaponifiable par chromatographie sur couche mince de silice. La bande des stérols est grattée, mise en suspension dans un ballon et puis filtrée. Après évaporation du solvant sous azote, les stérols sont par la suite transformés en triméthylsilyléthers puis analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

IV.2.3 Mode opératoire

On pèse 2,5g d'huile dans un ballon de 250 ml. On lui ajoute 25 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium (1N dans l'éthanol). On porte le ballon à ébullition sous reflux pendant 30 min jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Puis, on y ajoute 25 ml d'eau distillée pour stopper la réaction. L'extraction de l'insaponifiable est effectuée à l'aide de 75 ml d'hexane ou d'éther de pétrole. La phase organique subit une série de lavage avec 15 ml de mélange (eau/ éthanol 95°) (90/10) dans une ampoule à décanter. La phase hexanique est transvasée, par le haut de l'ampoule, dans un ballon de 100ml. Après évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif, on récupère l'insaponifiable. L'insaponifiable, dilué par 300 μ l d'hexane ou d'éther de pétrole, est ensuite filtré. L'insaponifiable est séparé par un C.C.M préparatif de gel de silice. La Phase mobile est : 80 ml d'hexane + 20 ml

d'acétate d'éthyle. La Révélation de la C.C.M est faite par le mélange du fluorescène et de l'alcool (0,5 g de fluorescène dans 1L d'éthanol). Après cela, nous grattons la bande des stérols et nous la metons dans un ballon contenant 10 ml de chloroforme.

Ensuite, le ballon est chauffé sur une plaque pendant quelques secondes, puis filtré dans un tube pour éliminer la silice. Après évaporation du solvant, les stérols sont transformés en dérivés silylés (TMS) à l'aide d'un mélange de pyridine, hexaméthylidisilazane (HMDS) et de triméthylchlorosilane (TMCS) ((9/1/1), (v/v/v)). La pyridine est évaporée à sec et les dérivés silylés sont dilués par 60 ml d'heptane ou d'hexane. Les stérols (TMS) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur une colonne apolaire (Chroma pack) (30m × 0,32mm, DI : 0.25 µm, phase : CPSIL8CB).

Le chromatographe VARIAN CP-3800 est équipé d'un injecteur diviseur type 1079 (T : 300°C) et d'un FID (T : 300°C). Le gaz vecteur est l'hélium (flow : 1.5 ml/min). L'analyse est réalisée en programmation isotherme à 270°C pendant 30 min sur une colonne capillaire (VF-5ht (30 m × 0,25 mm, DI DF=0.1)).

V Analyses en chromatographie liquide haute performance

Les triglycérides ou triacylglycérols (TG) sont des glycérides qui représentent la partie majoritaire de l'huile d'olive. Ils sont composés d'une molécule de glycérol dont les 3 fonctions alcools sont estérifiées par 3 acides gras semblables ou différents.

Les triacylglycérols purifiés par chromatographie sur couche mince de gel de silice sont fractionnés par un chromatographe HPLC.

Le chromatographe utilisé dans cette étude est de marque Shimadzu CBM 20A équipée d'une colonne C18 en phase reverse et phase de transfert ODS C18 dont la phase stationnaire est apolaire (250 m x 5 mm de diamètre intérieur, diamètre des particules 5 µm). La colonne est placée dans une cuve où circule une eau dont la température est maintenue constante à 15 °C grâce à un cryostat (LKB, Suisse). La

phase éluante est un mélange polaire de deux solvants acétone/acétonitrile (63.6 /36.4 V/V) à un débit de 1 ml/mn, en mode isocratique.

VI Analyse physico-chimique de l'huile d'olive par l'angle de contact

Suite aux caractérisations comme celles réalisées dans ce travail, nous avons avancé une idée originale qui consiste à comparer le comportement des différentes huiles d'olive déposées sur une surface inerte : le verre. Ce comportement se base sur le concept de mouillabilité et il est mesuré par l'utilisation de la méthode de l'angle de contact.

VI.1 Définition

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec la surface de celui-ci. Elle permet de mesurer **l'énergie de surface** du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide.

On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface grâce à l'angle de contact.

VI.2 Principe

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ).

Il est spécifique pour n'importe quel système donné et est déterminé par les interactions à travers les trois interfaces gazeuses, liquides et solides.

VI.3 Mode opératoire

VI.3.1 Nettoyage et préparation des surfaces

Les morceaux de verre sont désinfectés par de l'éthanol à 70% pendant 15 min, rincés six fois avec de l'eau distillée et stérilisés dans de petites boîtes de pétri par autoclavage à 120°C pendant 20 min puis séchés.

VI.3.2 Mesures d'angle de contact (CAM)

Des mesures d'angle de contact ont été effectuées en utilisant un goniomètre (GBX instruments, France) dédié à l'analyse fine des surfaces. Une goutte d'huile d'olive a été déposée sur une surface en verre sèche. Trois mesures d'angle de contact ont été faites pour chaque surface. Les analyses ont été effectuées à la température ambiante.

VII Mesure de la viscosité

VII.1 Dispositif expérimental pour la mesure de viscosité

La caractérisation rhéologique des huiles a été exécutée en utilisant un rhéomètre de rotation d'un taux de cisaillement imposé (RM180). Cette unité se compose fondamentalement de deux cylindres concentriques faisant, entre eux, un petit espace annulaire (vide) qui contient le fluide d'essai dont la viscosité doit être déterminée. Le cylindre intérieur (plomb) est conduit à la vitesse de rotation constante par le moteur à courant continu, alors que l'externe (tube) est rigidement couplé à un chef de mesure qui le maintient au repos.

Les mesures de la viscosité sont effectuées à la température de 20°C.

VIII Étude statistique

VIII.1 Traitement des résultats des analyses chimiques

Les résultats présentés sont les moyennes des analyses réalisées en double ou en triple. Ces résultats sont présentés sous forme de moyenne \pm écart-type. Les écarts types de nos résultats sont calculés par le logiciel EXCEL 2007. Le seuil de la différence significative a été fixé à 5% dans l'analyse statistique de Student.

VIII.2 Traitement des résultats des analyses physico-chimiques

L'analyse statistique est réalisée par la procédure GLM du logiciel SAS. La comparaison multiple des moyennes ainsi que leur classement est réalisée par le Test de Duncan chaque fois que l'analyse de variance révèle des différences significatives (**Duncan 1955 ; Dagnelie 1975**).

Par ailleurs, l'analyse de corrélation entre les différents paramètres physico-chimiques a été réalisée par le Test de Pearson.

Partie-III :
Résultats & Discussions

Chapitre-I

*Chapitre-I : Caractérisation physico-chimiques et lipidiques
des huiles d'olive : Etude comparative des différentes localités
de la région Tadla Azilal*

I Introduction

L'olivier est le principal système agricole producteur d'huile dans la région Tadla Azilal (Maroc). En effet, la production oléicole de la campagne 2010-2011 a atteint 156.719 tonnes. A Béni Mellal, l'oléiculture constitue un des piliers de l'économie rurale et où la production d'olives est destinée principalement à l'extraction d'huile. Dans cette région, la Picholine marocaine est la variété la plus utilisée. Elle représente 84% de la superficie cultivée (**DPA/MAPM 2012**).

Dans ce premier chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part, à l'évaluation de la qualité de l'huile d'olive de la Picholine marocaine cultivée dans la région Tadla Azilal et triturée par un seul système d'extraction en se basant d'une part sur des analyses physicochimiques concernant l'acidité libre, l'indice de peroxydes et la mesure des valeurs standards d'absorption UV et d'autre part, sur la détermination de la structure triglycéridique et la teneur de la fraction phénolique et stérolique des huiles étudiées.

Le travail a été réalisé sur des échantillons d'huiles d'olives sélectionnés dans les zones suivantes : Ksiba (KS), Bradia (BR), Béni Mellal (BM), Souk Sebt (SS) et Fquih Ben Salah (FBS) (**figure-17**).

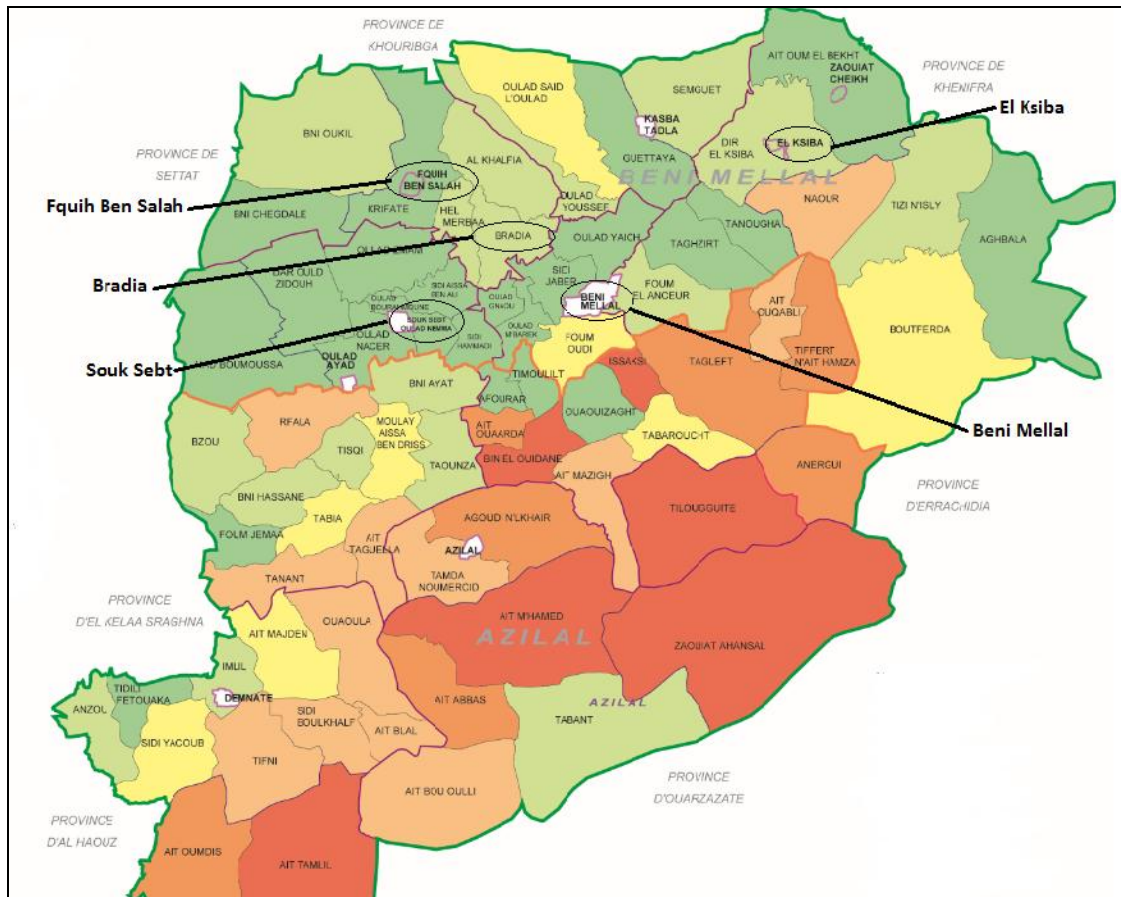


Figure 17 : Localisation des zones d'échantillonnage

II Détermination des paramètres analytiques

La qualité de l'huile d'olive est définie comme étant l'ensemble des caractéristiques chimiques, physiques et sensorielles permettant de classer une huile en différentes catégories conformément aux définitions et aux normes commerciales adoptées par le Conseil Oléicole International (COI 2011). Du point de vue réglementaire, le COI a défini la qualité de l'huile d'olive en se basant sur certains paramètres et indicateurs, parmi lesquels nous trouvons principalement : le degré d'acidité (exprimé en pourcentage d'acide oléique), l'indice de peroxydes (exprimé en milliéquivalents d'oxygène par kg d'huile) et les valeurs d'extinctions spécifiques des absorbances dans l'UV à 232nm et à 270nm.

Toutes les analyses ont été réalisées en trois fois dans un même intervalle de temps et la moyenne de ces trois analyses ainsi que les écart-types sont présentés dans les différents tableaux de données.

Les résultats des analyses des paramètres analytiques des huiles des différentes zones étudiées sont regroupés dans le **tableau-7**.

Tableau 7 : Moyennes et écarts-types des paramètres analytiques de l'huile d'olive des différentes zones étudiées dans la région de Tadla Azilal

	Acidité (%)	Indice de peroxydes (még O₂/kg)	K232	K270	ΔK
BR	0,99 (0,02)	16,88 (0,02)	1 (0,2)	0,14 (0,03)	0,003 (0,003)
BM	0,7 (0,04)	13,15 (0,84)	1,89 (0,11)	0,21 (0,01)	0 (0)
SS	1,29 (0,39)	12,07 (1,16)	1,75 (0,04)	0,24 (0,03)	0,002 (0,0005)
FBS	1,14 (0,33)	18,66 (0,05)	1,62 (0,01)	0,20 (0,05)	0 (0)
KS	1,14 (0,16)	13,75 (0,89)	1,54 (0,01)	0,18 (0,02)	0 (0)

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt et FBS : Fquih Ben Salah.

II.1 L'acidité

L'acidité libre est un facteur de qualité de l'huile d'olive, il renseigne sur l'altération de celle-ci par hydrolyse de certains composés (**Bentekaya & Hassouna 2005**). C'est un moyen simple et efficace pour l'évaluation qualitative et la classification par catégorie commerciale des huiles d'olive (**Gutierrez & al 2000**).

D'après le tableau 7, le pourcentage de l'acidité libre des huiles de différentes zones étudiées se situe entre 0,7 et 1,29. Nous remarquons qu'il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs d'acidités des différents échantillons étudiés. Ces pourcentages d'acidité restent dans les limites établies par le Conseil Oléicole International (**COI 2011**). Ces valeurs sont semblables à celles rapportées

par Tanouti et al (**Tanouti & al 2010**) qui ont montré que l'acidité libre reste en dessous de 0,8% pour des échantillons d'huiles d'olive du Maroc oriental. Par contre, elles sont moins élevées que celles rapportées par Benabid et ces collaborateurs (**Benabid & al 2008**) qui ont obtenus des valeurs entre 0,7 et 9,26 % dans des huiles d'olive de différentes régions oléicoles d'Algérie.

En ce qui concerne l'indice d'acidité et selon la norme commerciale du Conseil Oléicole International, nous pouvons classer les échantillons des huiles Marocaines étudiées dans la catégorie « des huiles vierges » (acidité libre $\leq 2,0$) à l'exception des échantillons de l'huile d'olive de la zone de BM qui est classée dans la catégorie « des huiles extra vierges » puisque la teneur en acides gras libres ne dépasse pas 0,8% (**figure-18**).

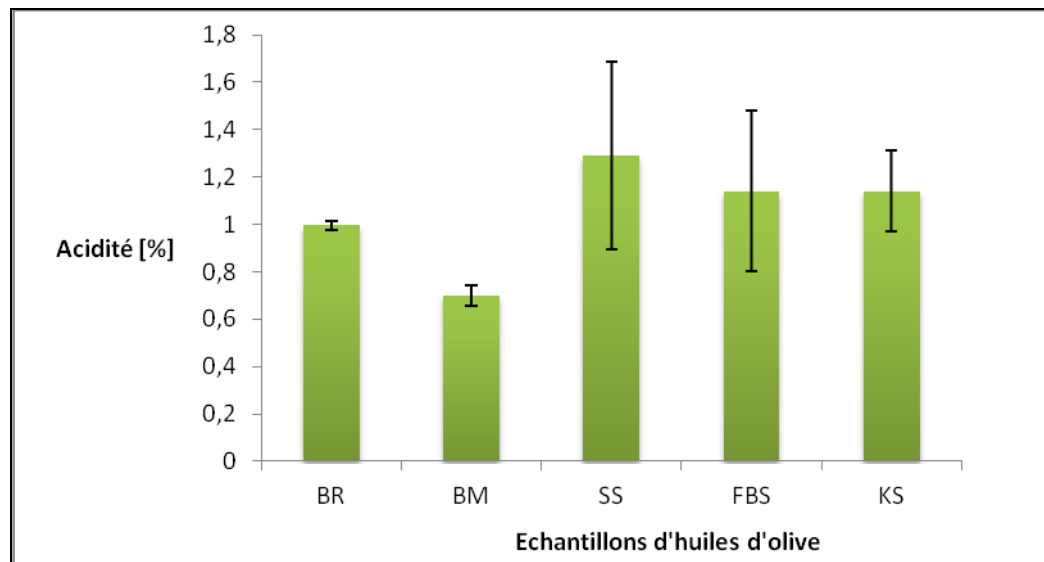


Figure 18 : Comparaison des indices d'acidité d'huiles d'olive des différentes zones étudiées.

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt et FBS : Fquih Ben Salah.

Sachant que tous les échantillons sont de la même variété ("Picholine Marocaine") et ont subi le même procédé d'extraction, l'huile d'olive de la zone BM est d'une qualité extra vierge, ce qui pourrait s'expliquer probablement par le respect des bonnes pratiques technologiques durant toutes les étapes de la production et également par le temps de stockage des olives avant la trituration (**Tanouti & al 2011**).

Un niveau d'acidité libre élevé peut être dû à l'état de maturité avancé du fruit ou au stockage inadéquat des olives avant la trituration par l'action des lipases sur les triglycérides de l'huile d'olives qui les hydrolysent et provoquent l'augmentation de la teneur en acides gras libres. D'une manière générale, si l'huile est fraîchement extraite à partir des fruits sains et selon les bonnes pratiques de trituration, elle présenterait une très faible acidité (**Chimi 2001**).

II.2 L'indice de peroxydes

Le deuxième paramètre analytique étudié est l'indice de peroxydes. Cet indice sert à évaluer l'état d'oxydation d'une l'huile. La figure 22 illustre la variation de l'indice de peroxydes des différents échantillons étudiés exprimé en milliéquivalents d'oxygène active par kilogramme d'huile (még O₂/kg d'huile).

L'examen de l'indice de peroxydes des huiles étudiées (**figure-19**) a permis de montrer qu'elles ont des valeurs allant de 12,07% (SS) à 18,66% (FBS). Les valeurs obtenues sont semblables pour tous les échantillons à l'exception de celles de FBS (Fkih Ben Salah) et BR (Bradia) qui sont légèrement supérieures. Ces valeurs restent inférieures à la limite établie par la norme commerciale du Conseil Oléicole International pour les huiles d'olives vierge et vierge extra (≤ 20 még O₂/kg d'huile). Ces résultats sont plus élevés que ceux rapportés par Salvador et al (**Salvador & al 2003**) qui ont obtenus des valeurs entre 7,8 et 12,9% dans des huiles d'olives de différentes régions oléicoles au centre de la France. En ce qui concerne les huiles d'olives produites au Maroc oriental, elles ont présenté des teneurs en peroxydes qui varient de 7 à 15,4 még O₂/ kg d'huile (**Tanouti & al 2010**).

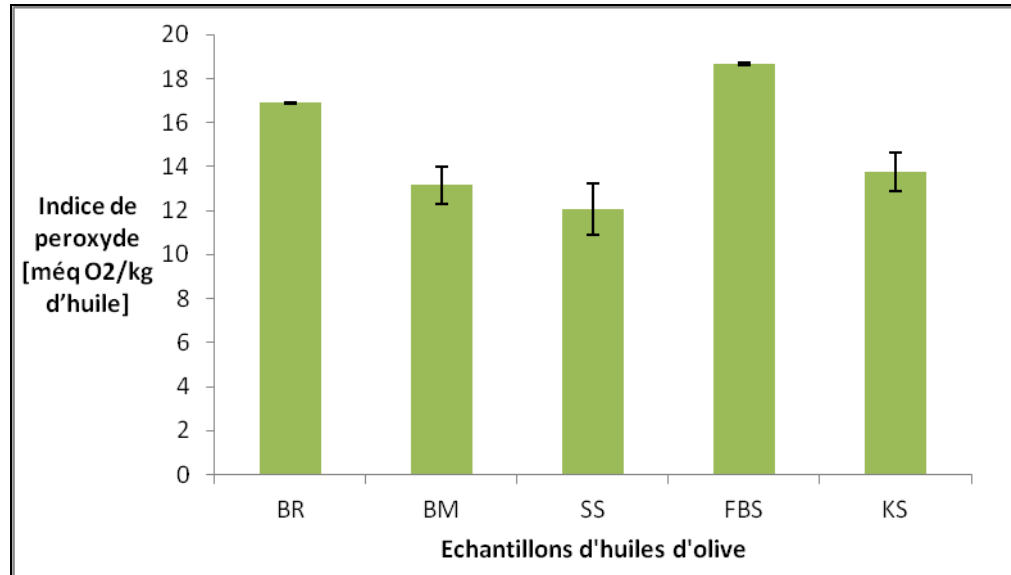


Figure 19 : Comparaison des indices de peroxydes d'huiles d'olive des différentes zones étudiées.

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt et FBS : Fquih Ben Salah.

La détermination de l'indice de peroxydes des huiles d'olives permet d'évaluer le niveau d'oxydation primaire de l'huile par l'oxygène. L'action directe de l'oxygène et l'action indirecte des autres facteurs qui permettent à l'oxygène de se fixer sur les acides gras entraînent l'oxydation de l'huile (**Bentekaya & Hassouna 2005**). Cette réaction se déroule en plusieurs étapes et comprend les réactions d'initiation, de propagation et de terminaison. Au cours de la phase d'initiation, l'absorption de l'oxygène est faible. Au cours de la phase de propagation, l'absorption de l'oxygène s'intensifie et les réactions d'oxydation primaire s'accroissent à travers des mécanismes radicalaires en chaîne. Dès que cette phase de propagation a démarré, les réactions d'oxydation secondaire se déclenchent et les radicaux libres se scindent pour former des composés non radicalaires qui affectent la qualité de l'huile et représentent la cause principale de l'altération de son goût et de son odeur (**Cheftel & cheftel 1992; Ranalli 1989**).

II.3 L'extinction spécifique

Suite aux analyses des absorptions à K232 et à K270 de nos échantillons, nous constatons que les extinctions spécifiques à 270nm et à 232nm des huiles

étudiées ont des valeurs inférieures aux limites supérieures fixées par la norme commerciale du Conseil Oléicole International (COI 2011) et au dessous desquelles ces huiles se classent dans la catégorie d'huile d'olives vierge extra ($K_{270}/K_{268} \leq 0,22$ et $K_{232} \leq 2,50$) (Figure-20).

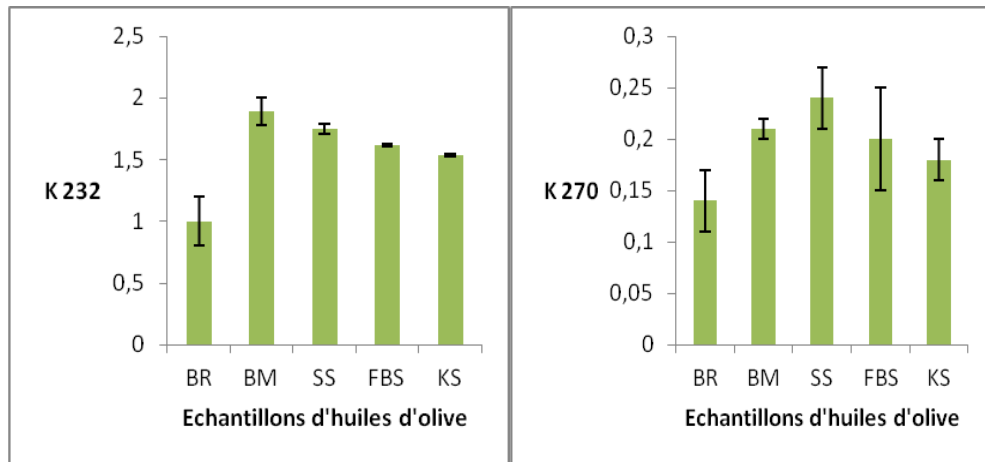


Figure 20 : Comparaison des extinctions spécifiques d'huiles d'olive des différentes zones étudiées.

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt et FBS : Fquih Ben Salah.

Pour les deux extinctions spécifiques (K232 et K270), tous les échantillons étudiés présentent des valeurs assez proches, sauf l'huile d'olive BR (Bradia) qui présente la valeur la plus basse témoignant ainsi de sa bonne qualité.

L'extinction spécifique des huiles dans l'ultraviolet constitue un paramètre important de leur qualité. En effet, à 232 nm, elle permet d'évaluer la présence de produits primaires d'oxydation des acides gras (hydroperoxydes linoléiques...), alors qu'à 270 nm, les produits secondaires d'oxydation des acides gras (alcools, cétones,...) sont détectés (Tchiegang & al 2005). De nombreuses recherches ont montré que l'origine géographique n'a aucune influence significative sur ce paramètre analytique qui est fondamentalement affecté par des facteurs endommageant les fruits tels que l'attaque par les mouches, le matériel de la récolte, le transport et le stockage des olives (Ranalli & Angerosa 1996 ; Kiritsakis 1998).

III Composition en polyphénols totaux

Les huiles d'olives sont connues pour leur teneur élevée en composés phénoliques par rapport aux autres huiles végétales raffinées. Ces composés contribuent à la saveur globale complexe de l'huile d'olive (Kiritsakis 1998) et lui fournissent des effets antioxydants (Del Carlo & al 2004) et sont, en grande partie, responsables de sa longue durée de conservation (Servili & Montedoro 2002).

La **figure-21** montre la variation des teneurs en polyphénols totaux des différents échantillons étudiés exprimées en mg d'acide gallique par kilogramme d'huile (mg/Kg).

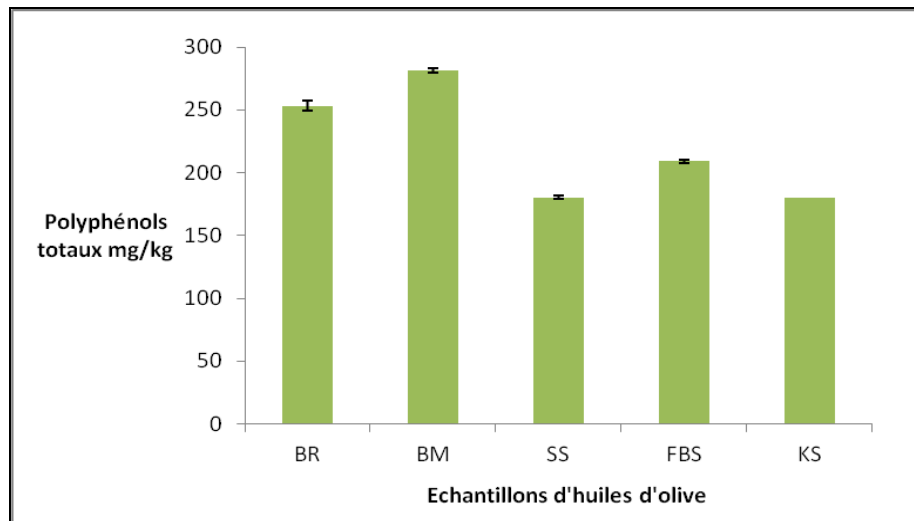


Figure 21 Comparaison des teneurs en polyphénols totaux des huiles d'olive des différentes zones étudiées.

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt et FBS : Fquih Ben Salah.

Pour les échantillons étudiés, les teneurs en polyphénols totaux varient de 179,9 (pour KS) à 281,35 mg/kg d'huile d'olives (pour BM). Les valeurs correspondant à l'huile d'olive des échantillons BM (Béni Mellal) et BR (Bradia) sont relativement supérieures à celles des autres échantillons. Cette variation peut s'expliquer par plusieurs facteurs à savoir la maturité des olives, le stockage avant la trituration des olives, la méthode de fabrication et la variation de la région de production (effet du terroir).

Les quantités de phénols présentes dans les huiles d'olives qui ont été rapportées dans la littérature sont très variables. Par ailleurs, selon la durée de broyage et le contact avec l'air, l'huile se trouve appauvrie en polyphénols totaux et en o-diphénols responsables de l'activité antioxydante; ces composés relativement hydrosolubles passent partiellement dans les margines (**chimi 2006**). Mais généralement, la concentration en phénols dans l'huile d'olives varie entre 800 mg/kg et 1g/kg (**Visioli & Galli 1992**). Ces concentrations sont supérieures à 500 mg/kg obtenues dans l'étude réalisée par Montedero et ces collaborateurs (**Montedero & al 1992**). D'autres études ont obtenue des concentrations en polyphénols qui varient entre 100 et 800 mg/Kg (**Maestro-duran & al 1994**). De plus, Owen et ces collaborateurs ont rapporté des teneurs en phénols de 232 mg/kg pour l'huile d'olives vierge extra et de 62 mg/kg pour l'huile raffinée (**Owen & al 2000**). Les résultats que nous avons obtenus dans cette étude pour tous les échantillons sont du même ordre de grandeur par rapport à ceux rapportés par la littérature. Donc, nous pouvons dire que la qualité de l'huile d'olive de ces différents échantillons est préservée puisque les polyphénols sont responsables de la plupart des effets bénéfiques de cet aliment.

IV Composition en acides gras des huiles d'olive

Les acides gras contenus dans l'huile d'olive sont majoritairement insaturés représentés par l'acide oléique, l'acide linoléique et une faible concentration de l'acide linoléique. Quant aux acides gras saturés, ils sont minoritaires et représentés par l'acide palmitique et l'acide stéarique (**Lecerf 2011**).

Les acides gras monoinsaturés ont une grande importance en raison de leurs implications nutritionnelles et leurs effets bénéfiques sur la stabilité oxydative des huiles (**Martinez & Mañas 2001 ; Aguilera & al 2000 ; Beltrán & al 2000 ; Aparicio & al 1999 ; Gutiérrez & al 1999**).

D'après les résultats du **tableau-8**, nous constatons que toutes les valeurs des acides gras obtenues sont conformes à celles du Conseil Oléicole International (**COI 2011**).

La composition moyenne des acides gras des huiles d'olive analysées est variable. En effet, les teneurs en acide oléique (C18 :1) se situent entre 67,42% et 71,96% alors que celles de l'acide linoléique (C18 :2) sont entre 13,87% et 16,31%.

Ces deux acides gras sont prédominants dans les échantillons analysés. Ensuite, nous trouvons l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0) avec des teneurs de l'ordre de 8,81% à 10,84 % et de 2,22% à 2,81 % respectivement. Nous n'avons pas observé de différences importantes entre les différents échantillons étudiés pour ces acides gras.

En ce qui concerne l'acide linoléique (C18 :3), l'acide arachidique (C20 :0) et l'acide palmitoléique (C16 :1), ils sont minoritaires avec des teneurs de l'ordre de (0,98% à 1,21%), (0,29% à 0,37%) et (0,68% à 0,95%) respectivement.

D'après le **tableau-8** et la **figure-22**, nous remarquons que l'acide oléique est le composant principal de ces huiles. De nombreuses études ont rapporté des propriétés biologiques intéressantes pour cet acide telles que l'amélioration du métabolisme glucidique, la diminution des valeurs de la pression artérielle et la réduction des risques des maladies cardiovasculaires (**Waterman & Lockwood 2007 ; Costa 2002 ; Mustad & Kris-Etherton 2000 ; Garg & al 1988 ; Campbel & al 1994 ; Rasmussen & al 1993 ; Parillo & al 1992**).

Le pourcentage de l'acide linoléique paraît plus important que les autres acides gras insaturés. Les variations observées du contenu de l'acide linoléique (16.31% pour BR, 15.4% pour FBS et 13.87% pour KS) sont probablement liées aux conditions environnementales pendant le développement et la maturité du fruit (**Lavee & Wodner 1995**). En plus, le retard de la cueillette tend à augmenter le contenu des acides gras insaturés, particulièrement linoléique, au profit de l'acide palmitique (**Schiratti 1999 ; Osman & al 1994**).

Pour les teneurs en acide palmitique et acide stéarique, nous n'avons pas constaté une grande différence entre les échantillons des différentes zones de la région de Tadla Azilal. Leurs teneurs restent semblables aux valeurs rapportées par la littérature.

Tableau 8 : Comparaison de la composition en acides gras des huiles d'olive (%) issues des différentes zones de la région de Tadla Azilal

	Acides gras saturés (%)			Acides gras monoinsaturés (%)		Acides gras polyinsaturés (%)		Σ AGS (%)	Σ AGM (%)	Σ AGP (%)
	Palmitique C16 :0	Stéarique C18 :0	Arachidique C20 :0	Palmitoléique C16 :1	Oléique C18 :1	Linoléique C18 :2	Linoléique C18 :3			
BR	10,67	2,63	0,29	0,95	67,42	16,31	1,19	13,6	68,71	17,5
	0,13	0,007	0,88	0,02	0,6	0,05	0,92	0,9	0,6	0,99
BM	10,84	2,22	0,29	0,83	69,17	14,9	1,21	13,35	70,34	16,11
	0,54	0,04	0,014	0,1	0,008	0,01	0,23	0,6	0,1	0,22
SS	9,04	2,81	0,37	0,68	71,18	14,34	1,02	12,22	72,24	15,36
	0,03	0,52	0,6	0,006	0,01	0,11	0,25	0,88	0,01	0,34
FBS	9,93	2,77	0,32	0,77	69,97	15,4	1,06	12,26	71,1	16,46
	0,93	0,014	0,23	0,95	0,16	0,08	0,009	1,3	0,99	0,08
KS	8,81	2,74	0,32	0,76	71,96	13,87	0,98	11,87	73,12	14,85
	0,25	0,03	0,03	0,22	0,009	0,2	0,04	0,25	0,22	0,2

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt, FBS : Fkih Ben Salah, AGS : acides gras saturés, AGM : acides gras monoinsaturés et AGP : acides gras polyinsaturés.

L'acide linoléique est le moins important. Sa teneur peut servir pour la détection de l'adultération des huiles d'olives par d'autres huiles riches en acide linoléique à savoir l'huile de colza (**Ollivier 2003**).

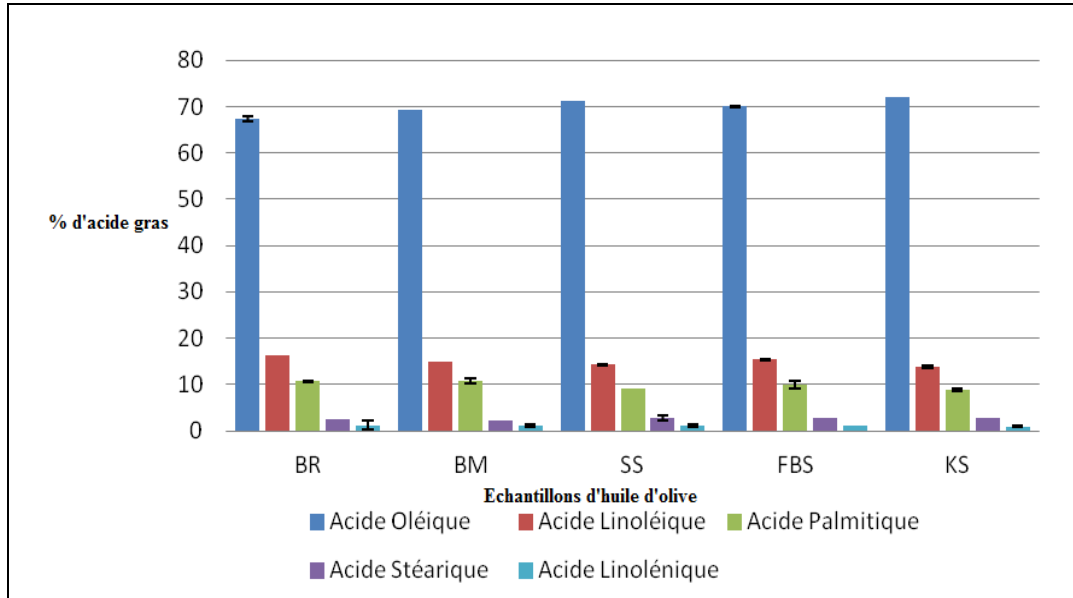


Figure 22 : Distribution des acides gras (en %) dans l'huile d'olive des différentes zones étudiées.

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt et FBS : Fquih Ben Salah.

Les résultats de la littérature concernant la caractérisation quantitative des acides gras de l'huile d'olive, ont prouvé qu'elle diffère d'une huile d'olive à l'autre. En effet, Tanouti et ces collaborateurs (**Tanouti & al 2011**) ont signalé que l'huile d'olive produite dans la région orientale du Maroc contient environ 76.5 % d'acide oléique, 13.5% d'acide palmitique et 9.36% d'acide linoléique. En outre, Salvador et ces collaborateurs (**Salvador & al 2003**) ont signalé que l'huile d'olive du cultivar de Cornicabra (France) contient environ 80% d'acide oléique, 10% d'acide palmitique et 4% d'acide linoléique.

Cependant, Buccini et ces collaborateurs (**Buccini & al 2006**) ont rapporté des résultats différents et ont mentionné que les pourcentages de ces acides gras dans les échantillons d'huiles d'olive Italiens étaient 38.74 pour l'acide oléique, 21.35 pour l'acide palmitique et 19.6 pour l'acide linoléique. Bianchia et ces collaborateurs (**Bianchia & al 2001**) et Bucci et ces collaborateurs (**Bucci & al 2002**) ont expliqué

cette différence par le fait que leurs teneurs sont affectées par la région productrice et la variété d'olive. En plus, Zarrouk et ces collaborateurs (**Zarrouk & al 1996**) et Abaza et ces collaborateurs (**Abaza & al 2003**) ont estimé que la composition en acides gras de l'olive change en fonction des étapes de développement et de la maturation du fruit.

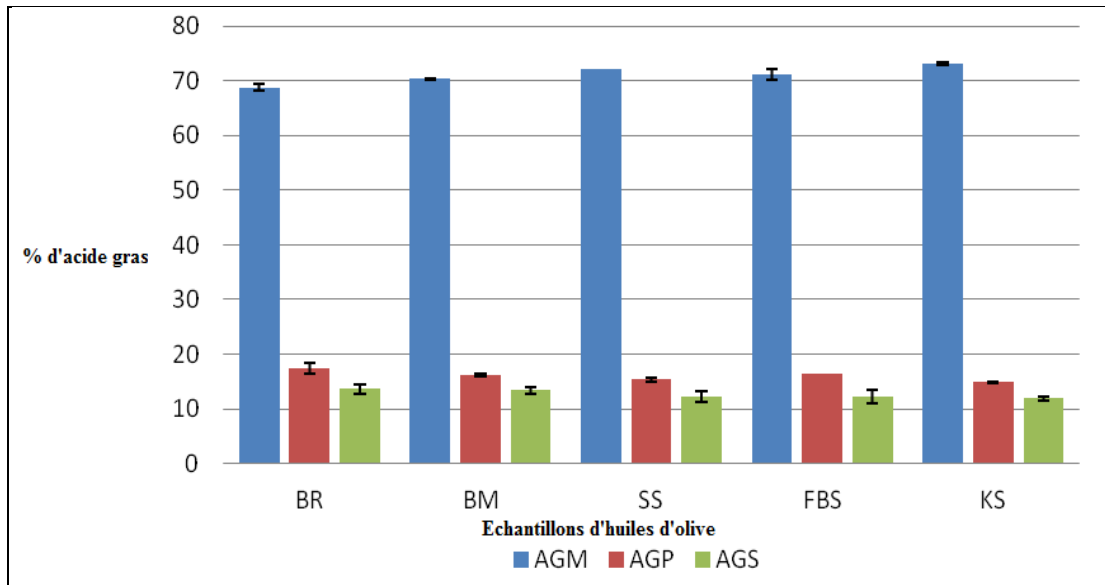


Figure 23 : La distribution des acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés dans les huiles d'olive des différentes localités de la région Tadla Azilal.

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt, FBS : Fkih Ben Salah, AGS : acides gras saturés, AGM : acides gras monoinsaturés et AGP : acides gras polyinsaturés.

Les taux d'acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés des différents échantillons ont été également évalués (**Figure-23**). Nous avons observé que l'huile d'olive de Bradia (BR) est la plus riche en acides gras saturés (13.6), essentiellement en raison de son contenu plus élevé en acide palmitique, alors que l'huile d'olive de KS a la valeur la plus basse des acides gras saturés (11.87). Les autres échantillons présentent des valeurs intermédiaires qui se situent entre ces deux mesures. Cependant, en ce qui concerne cette catégorie d'acides gras, nous pouvons dire que ces échantillons ne présentent pas de variations importantes entre eux. Pour les teneurs en acides gras monoinsaturés, l'huile d'olive de Ksiba (KS) présente le pourcentage le plus élevé (73.12) dû à son contenu élevé en acide oléique. Tandis que

l'huile d'olive de *Bradia* (BR) est riche en acides gras polyinsaturés (17.5) en raison de son contenu élevé en acide linoléique. Il n'y a pas non plus de variations importantes entre les différents échantillons pour ces acides gras mono et polyinsaturés.

V Composition en triacylglycérols des huiles d'olive

Afin de déterminer la composition en triacylglycérols (TAG) exprimée en % de triacylglycérols totaux, nous avons opté pour une analyse par HPLC qui a conduit aux résultats du **tableau-9**. Nos résultats indiquent que la composition moyenne des TAG des huiles d'olive analysées est variable. Ainsi, les TAG prédominants sont : OOO (33,22% à 39,06%), LOO (21.37% à 20.19%) et POO (18.72% à 16.67%). Les autres TAG comme : LOP (8.34% à 6.37%), SOO (4.41% à 3.38%), POP (2.46% à 1.66%), LLO (2.05% à 1.79%), LnOO (1.23% à 0.82%) et SOP (0.83% à 0.71%) sont minoritaires.

En outre, les résultats de ce tableau ressortent que les principaux TAG se présentent dans l'ordre décroissant suivant : OOO > LOO > POO > LOP. Ceci indique que les teneurs en acides gras de l'huile d'olive pourraient prévoir la composition en TAG.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus dans la littérature par Ollivier et al (**Ollivier & al 2006**) qui ont rapporté que les principaux TAG des huiles d'olive françaises sont les suivant : OOO (45.36%), POO (21.69%) et LOO (12.05%). D'autres études ont rapporté les résultats suivants : OOO (46.43%) > POO (18.14%) > LOO (12.34%) (**Jakab & al 2000**).

Tableau 9 : Comparaison de la composition des triacylglycérols (en % d'AG) des huiles d'olive des différentes zones étudiées de la région Tadla Azilal.

	BR	BM	SS	FBS	KS
LLO %	1.91 (0,32)	2.05 (0,08)	1.84 (0,02)	1.88 (1,05)	1.79 (0,65)
LnOO %	1.23 (0,58)	1.12 (0,64)	0.87 (0,54)	1 (0,03)	0.82 (0,06)
LOO %	20.79 (0,20)	20.19 (1,30)	20.83 (0,65)	21.37 (0,24)	20.56 (0,09)
LOP %	8.34 (0,46)	8.1 (0,45)	6.43 (0,07)	7.06 (1,02)	6.37 (1,55)
OOO %	33.22 (1,92)	34.24 (1,59)	38.24 (0,61)	36.26 (1,08)	39.06 (0,12)
POO %	18.47 (0,13)	18.72 (0,79)	17.47 (0,48)	17.29 (0,19)	16.67 (0,45)
POP %	2.46 (0,55)	2.53 (0,22)	1.89 (1,19)	1.95 (0,08)	1.66 (0,9)
SOO %	3.8 (0,08)	3.38 (0,07)	4.23 (0,09)	4.32 (0,65)	4.41 (0,02)
SOP %	0.81 (0,70)	0.71 (0,50)	0.79 (0,03)	0.83 (0,03)	0.76 (0,01)

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt, FBS : Fkih Ben Salah, AGS : acides gras saturés, *L* : linoléique ; *Ln* : Linoléinique ; *O* : oléique ; *P* : palmitique ; *A* : arachidique et *S* : stéarique.

VI Composition en stérols des huiles d'olive

Les stérols sont des constituants importants dans les huiles végétales et ils sont largement utilisés pour vérifier l'authenticité des huiles végétales (**Haddada & al 2008**). Les résultats de cette étude ont montré que les échantillons d'huiles d'olive des différentes zones de la région Tadla Azilal présentent de petites variations de leurs teneurs en stérols (**Tableau-10**).

Le β -Sitostérol présente les proportions les plus élevées des stérols dans les huiles étudiées avec des valeurs de l'ordre de 85%, suivi par le $\Delta 5$ -Avénastérol (7%) et campestérol (3%). Ces trois stérols caractérisent l'huile d'olive vierge et sont situés dans la pulpe d'olive (**Cornforth 2002**). Des quantités faibles de cholestérol, stigmastérol, $\Delta 7$ -Stigmastérol et $\Delta 7$ -Avénastérol ont été également détectées dans

tous les échantillons analysés. Ces résultats sont en accord avec les données déjà publiées sur l'huile d'olive issue des autres pays (Alves & al 2005 ; Rivera Del Alamo & al 2004 ; Sánchez & al 2004).

Tableau 10 : Comparaison de la composition en Stérols (en %) des huiles d'olive des différentes zones de la région Tadla Azilal.

	BR	BM	SS	FBS	KS
Cholestérol (%)	0.13 (0,09)	0.11 (0,02)	0.13 (0,1)	0.16 (0,1)	0.1 (0,08)
Campésterol (%)	3.23 (0,3)	2.89 (0,5)	3.6 (0,8)	3.12 (1,32)	3.39 (0,5)
Stigmastérol (%)	0.9 (0,1)	0.77 (0,09)	1.37 (0,5)	1.11 (0,6)	1.29 (0,23)
β-Sitostérol (%)	86.21 (0,07)	87.83 (0,6)	84.01 (0,0)	85.4 (0,9)	85.69 (0,3)
Δ5-Avéna- stérol (%)	6.88 (0,4)	5.75 (1,3)	7.72 (0,7)	7.85 (0,0)	7.24 (0,08)
Δ7- Stigmastérol (%)	0.14 (0,02)	0.1 (0,03)	0.36 (0,22)	0.12 (0,08)	0.42 (0,1)
Δ7- Avéna- stérol (%)	0.37 (0,13)	0.25 (0,12)	0.29 (0,08)	0.17 (0,07)	0.27 (0,09)

Avec KS : Ksiba, BR : Bradia, BM : Béni Mellal, SS : Souk Sebt, FBS : Fkih Ben Salah.

Selon nos résultats du tableau 14, les huiles d'olive étudiées sont caractérisées par de fortes teneurs en β -Sitostérol (plus que 87% des stérols totaux). Le plus haut pourcentage de β -Sitostérol est observé pour l'huile d'olive de BM (87.83%), alors que celle de SS présente le pourcentage le plus bas (84.01%). Ces valeurs sont semblables à celles rapportées pour d'autres variétés d'huile d'olive (Pardo & al 2007 ; Rivera Del Alamo & al 2004). Les aspects sanitaires du β -sitostérol ont été rapportés dans plusieurs études qui ont montré que le β -sitostérol empêche la croissance du cancer du colon (Awad & al 2000 ; Awad & al 1996).

En ce qui concerne le contenu en Δ 5-Avéna-sterol, l'huile d'olive de FBS a montré la valeur la plus élevée (7.85%), tandis que l'échantillon de BM a présenté la valeur la plus basse (5.75%). Généralement pendant la maturation, le contenu de β -Sitostérol diminue, alors que celui de Δ 5-Avéna-sterol augmente. D'autres auteurs ont

obtenu un résultat similaire et ont rapporté également que la teneur en β -Sitostérol est minimale et que celle de Δ 5-Avénaostérol est maximale quand les olives sont récoltées à leur optimum de maturation (**Koutsaftakis & al 1999**).

Concernant le contenu de campestérol, tous les échantillons d'huile d'olive analysés ont montré de basses concentrations, s'échelonnant de 2.89% (BM) à 3.6% (SS). Le contenu de campestérol est au-dessous du seuil établi par les règlements d'UE (4%) pour toutes les huiles d'olive étudiées, indiquant une particularité de cette variété d'olive. Cette faible teneur en campestérol par rapport aux autres huiles végétales comme l'huile de soja (19% à 23%) ou de tournesol (7% à 15%) (**CODEX 2003**) peut servir de marqueur pour détecter l'adultération de l'huile d'olive par d'autres huiles végétales.

VII Conclusion

L'étude comparative des caractéristiques physico-chimiques des huiles d'olive de la région Tadla Azilal a montré qu'elles possèdent une qualité de l'huile d'olives vierge à extra vierge en se référant à la norme commerciale du Conseil Oléicole International. L'huile d'olive de la zone de BM présente toutefois les meilleurs critères de qualité. En effet, cette huile a montré les valeurs d'acidité libre, de K232 et K270 et d'indice de peroxydes les plus faibles. De plus, ses taux de polyphénols totaux (281,35 mg/kg) sont plus élevés par rapport aux autres régions d'olive.

A travers cette étude, nous avons démontré que l'acidité libre et la teneur en polyphénols totaux sont influencées par la zone de culture même si le système d'extraction et la variété sont les mêmes.

En ce qui concerne l'étude de la composition lipidique de nos échantillons, elle a révélé que la composition moyenne en acides gras des huiles d'olive analysées est variable. Ainsi, l'acide oléique et l'acide linoléique sont prédominants, tandis que les autres acides gras restent minoritaires dans les échantillons analysés.

En outre, les principaux TAG se sont présentés dans l'ordre décroissant suivant : OOO > LOO > POO > LOP. Ceci pourrait indiquer que les teneurs en acides gras de l'huile d'olive sont capables de prévoir la composition en TAG car les

pourcentages des principaux acides gras déterminés dans les huiles d'olive de la région de Tadla Azilal étaient dans l'ordre décroissant suivant : Acide oléique > Acide linoléique > Acide palmitique.

En ce qui concerne la composition en stérols, les huiles d'olive étudiées sont caractérisées par une forte teneur en β -Sitostérol dont les teneurs atteignent plus que 87% des stérols totaux et une très faible teneur en campestérol par rapport aux autres huiles végétales comme le soja. Ceci pourrait servir de marqueur pour détecter l'adultération de l'huile d'olive par d'autres huiles végétales.

Ainsi, nous pouvons dire que ce travail a contribué à une meilleure connaissance de la qualité de l'huile d'olive de la région Tadla Azilal et à l'établissement d'une base de données pour son identification et authentification.

Chapitre-II

Chapitre -II : Etude comparative des huiles d'olive de différentes régions Marocaines par leurs propriétés physico-chimiques

I Introduction

L'olivier étant une plante emblématique de la Méditerranée. En effet, il n'est pas étonnant que la plupart de la superficie mondiale dédiée à cette culture se trouve, justement, dans le Bassin méditerranéen. C'est ici que se concentrent 95 % de la production et 85 % de la consommation mondiale (Mili 2006). Comme pour la plupart des pays méditerranéens, l'olivier constitue au Maroc la principale essence fruitière qui reste en rapide extension et elle est concentrée dans 3 secteurs : les provinces du sud (31% Haouz de Marrakech, Tadla, région côtière entre Safi et Essaouira), dans le Rif (28%, Taounate, Chefchaouen) et au centre (22% entre Fès et Taza). La picholine marocaine est la variété la plus dominante au Maroc (DPV/MAPM 2012).

Ce chapitre rapporte nos résultats sur la caractérisation physico-chimique des huiles marocaines des localités géographiques suivantes : Tétouan (Tet), El Kélâa (EK), Zaouite Chikh (Zch), Agadir (AG), Béni Mellal (BM) et Sidi Aissa (SA) (Figure-24).

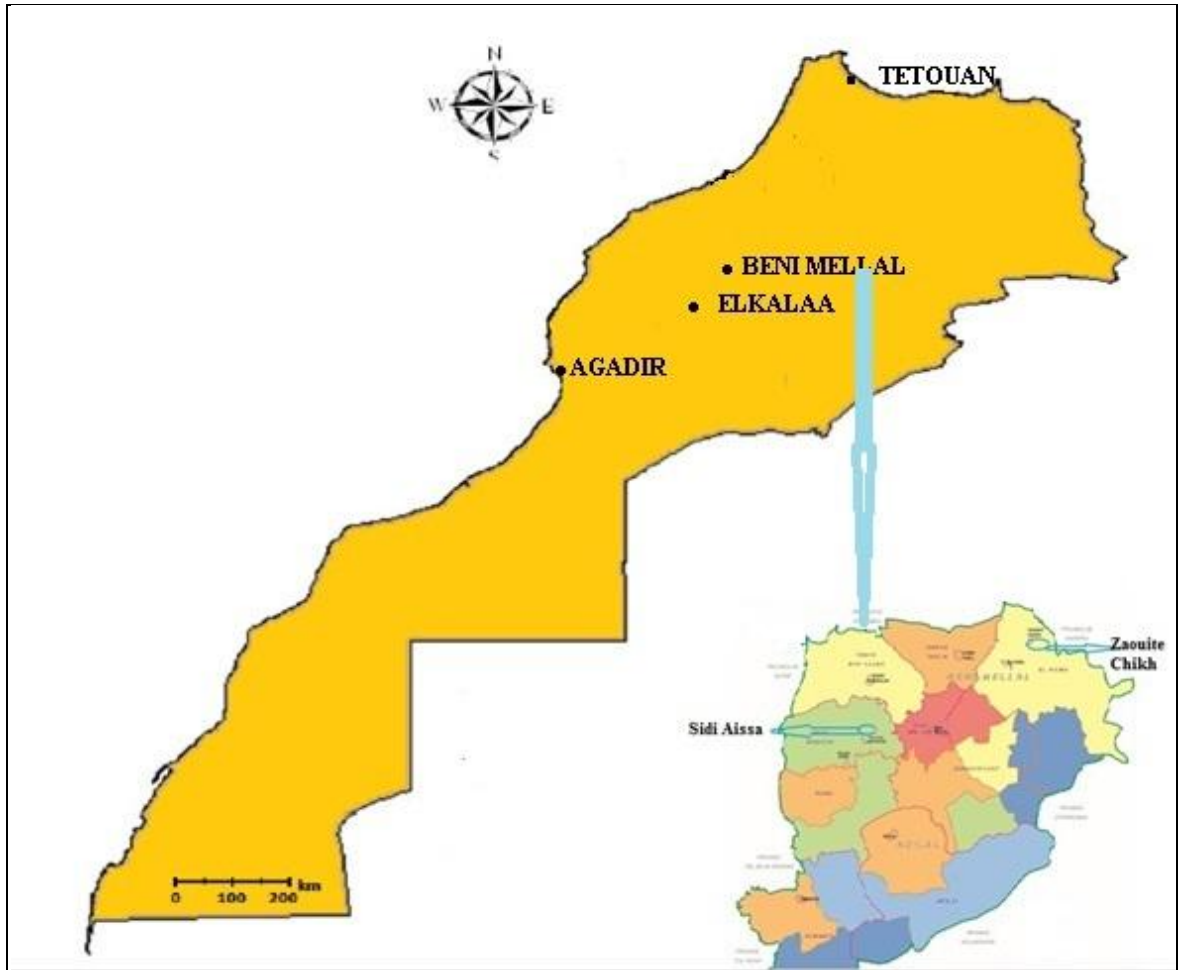


Figure 24 : Localisation des zones oléicoles des différentes régions qui ont été utilisées dans cette étude.

Les analyses ont porté sur la mesure de l'acidité libre, l'indice de peroxydes, la viscosité et l'évaluation de la teneur en phénols des huiles d'olive étudiées.

L'étude statistique a concerné l'analyse de la variabilité des paramètres analytiques étudiés selon les régions. La variabilité des différents paramètres est étudiée par une analyse de variance à un facteur (région) qui permet de détecter les différences entre les régions étudiées (Zch, Ek, Tet, SA, AG, BM).

L'analyse statistique est réalisée par la procédure GLM du logiciel SAS. La comparaison multiple des moyennes ainsi que leur classement est réalisée par le Test de Duncan chaque fois que l'analyse de variance révèle des différences significatives (Dagnelie 1975 ; Duncan 1955).

II Effet de l'origine géographique sur les caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des huiles d'olive marocaines sont déterminées à travers plusieurs paramètres : la viscosité, l'acidité et l'indice de peroxydes. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le **tableau-11**.

Tableau 11 : Variation des paramètres physico-chimiques selon les régions étudiées.

	Indice de peroxydes (még d'O₂/kg)	Acidité (%)	Polyphénols totaux (mg/kg)	Viscosité (Pa. S)
Zch	13,750 ^a	0,167 ^c	197,967 ^b	0,231 ^a
EK	13,125 ^a	0,372 ^{bc}	314,920 ^a	0,225 ^a
Tet	15,536 ^a	0,695 ^a	314,214 ^a	0,225 ^a
SA	20,178 ^a	0,165 ^c	172,500 ^b	0,228 ^a
AG	19,875 ^a	0,451 ^b	169,650 ^b	0,224 ^a
BM	18,125 ^a	0,228 ^{bc}	383,230 ^a	0,226 ^a

Avec Tet : Tétouan, EK : El Kélâa, Zch : Zaouite Chikh, AG : Agadir, BM : Béni Mellal et SA : Sidi Aissa.

Moyennes (abcd) : les moyennes affectées de lettres différentes, pour le même paramètre, sont significativement différentes au seuil de 5%.

L'examen du **tableau-11** montre que les huiles d'olive étudiées ne présentent pas de différence significative vis-à-vis de l'indice de peroxydes et de la viscosité quelles que soient leurs origines géographiques. Il n'y a donc aucune influence de l'origine géographique sur l'indice de peroxyde et la viscosité. Souvent, les bonnes pratiques d'hygiène et de fabrication ont un impact positif sur les teneurs en peroxydes après l'extraction. Ceci signifie que ces huiles ont été extraites en respectant les bonnes pratiques d'hygiène et de fabrication.

En ce qui concerne les autres paramètres physico-chimiques, à savoir l'acidité et la teneur en polyphénols totaux, nous avons observé une variation significative de ces paramètres selon l'origine géographique.

II.1 Détermination de l'acidité

L'acidité libre permet à la fois la classification des huiles et le renseignement sur leur état d'altération. L'hydrolyse des triglycérides présents dans l'huile d'olive libère les acides gras dont le dosage permet de se faire une idée sur l'état d'avancement de la dégradation de l'huile.

Les résultats de l'analyse de ce paramètre sont présentés sur la **figure-25** qui montre une vision globale de la variation de l'acidité suivant la région géographique des huiles étudiées.

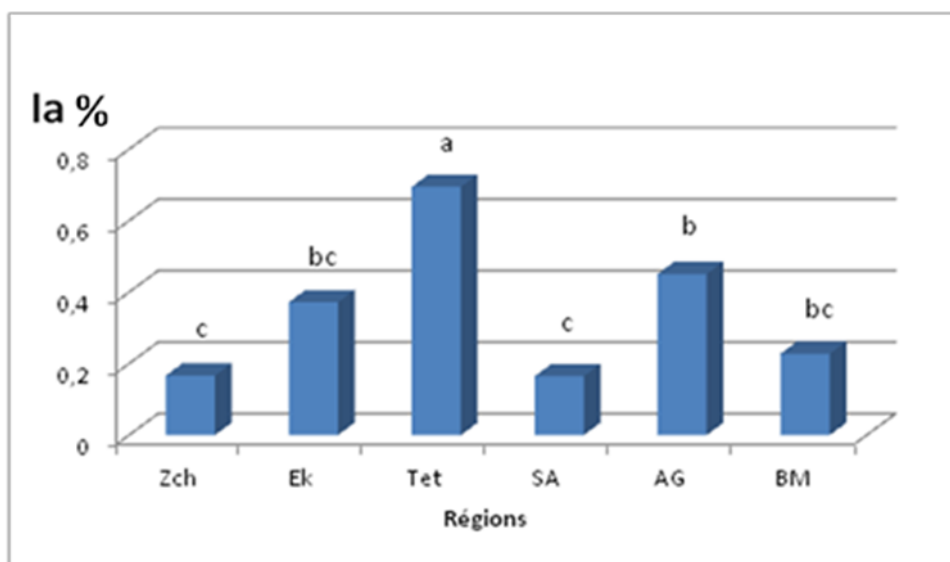


Figure 25 : Variation de l'acidité (Ia en %) des huiles d'olive selon les régions : Comparaison des moyennes par le test de Duncan.

Avec Tet : Tétouan, EK : El Kélâa, Zch : Zaouite Chikh, AG : Agadir, BM : Béni Mellal et SA : Sidi Aissa. L'attribution de la même lettre à deux valeurs signifie que la différence n'est pas significative au seuil de 5%.

L'examen de la **figure-25** montre que les huiles d'olive étudiées Zch, EK, Tet, SA, AG et BM peuvent se classer dans la catégorie « huile d'olive vierge extra » puisque la teneur en acides gras libres des échantillons analysés reste en dessous de

0,8% (COI 2011). Ces résultats sont en harmonie avec ceux rapportés par Ouni et ces collaborateurs (Ouni & al 2011a) pour les huiles de la variété Oueslati Tunisienne et par Mania et ces collaborateurs (Mania, 2008) pour les huiles de six variétés introduites en Tunisie (Chemlali, Chemchali, Sigoise, Arbiquina, Coratina, Koroneiki).

Par ailleurs, selon les résultats de cette figure, nous constatons que l'huile d'olive de la région de Tétouan a l'acidité la plus élevée (0,69%), alors que celle de Zaouite Chikh a l'acidité la moins élevée (0,16%). Les autres régions présentent des valeurs intermédiaires avec l'existence de plusieurs groupes dont les valeurs sont significativement différentes au seuil de 5%.

Plusieurs facteurs peuvent affecter défavorablement la qualité d'une huile d'olive. En effet, des anomalies pendant le processus de la biosynthèse des activités microbiennes et des conditions ambiantes sont toutes liées à la formation de l'huile à une acidité élevée (Boskou 1996). En plus, la meurtrissure du fruit, en raison de sa chute de l'arbre, crée des conditions favorables pour le contact des enzymes du fruit avec les substrats et le développement de l'acidité lipolytique.

II.2 Détermination de la teneur en polyphénols totaux

L'huile d'olive est la seule huile végétale qui contient des quantités appréciables de polyphénols agissant en tant que substances antioxydantes et conférant à l'huile une plus grande stabilité contre l'oxydation pendant le stockage (Argenson 1999). La figure-26 prouve que le contenu en polyphénols totaux des échantillons d'huiles d'olive étudiés varie selon la zone de production. En effet, l'huile d'olive de Béni Mellal (BM) présente le contenu le plus élevé en polyphénols totaux (383,23 mg/kg), tandis que l'huile d'Agadir (AG) montre la valeur la plus basse (169,65 mg/kg). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Ouni et ces collaborateurs (Ouni & al 2011b) qui ont observé des différences considérablement significatives du contenu des polyphénols totaux des huiles d'olive selon les secteurs géographiques (de 859,81 mg/kg à 334,81 mg/kg). Il est à noter aussi l'apparition de deux groupes significativement différents au seuil de 5% (a et b). Le groupe a qui comprend les huiles d'origine BM, Ek et Tét et le groupe b qui correspond celles d'origine Zch, SA et AG.

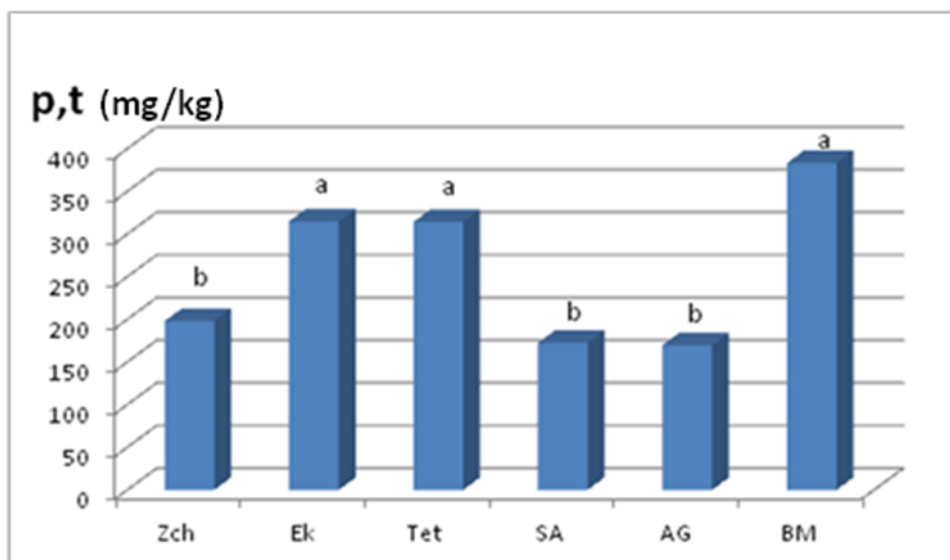


Figure 26 : Variation de la teneur en Polyphénols totaux (p,t)(mg/kg d'huile) des huiles d'olive étudiées : Comparaison des moyennes par le test de Duncan.

Avec Tet : Tétouan, EK : El Kélâa, Zch : Zaouite Chikh, AG : Agadir, BM : Béni Mellal et SA : Sidi Aissa. L'attribution de la même lettre à deux valeurs signifie que la différence n'est pas significative au seuil de 5%.

Généralement, les contenus des polyphénols totaux rapportés par différents auteurs montrent une grande variabilité (50 à 1000 mg/kg) (Boskou 1996) due à différents facteurs à savoir le climat, la variété, le processus d'extraction et les conditions de stockage (Gutiérrez & al 1999 ; Alessandri 1997 ; García & al 1996 ; Parlati & al 1994 ; Tous & Romero 1994 ;).

III Conclusion

Le présent travail contribue à combler le besoin en terme de caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive de la variété Picholine marocaine en fonction des différentes zones géographiques du Maroc, particulièrement Tétouan (Tét), El Kélâa (EK), Zaouite Chikh (Zch), Agadir (AG), Béni Mellal (BM) et Sidi Aissa (SA).

En effet, nos résultats indiquent bien que toutes les huiles d'olive étudiées et quelle que soit leur origine géographique, ne présentent pas de différences significatives vis-à-vis de l'indice de peroxydes et de la viscosité. Ainsi, nous

n'avons observé aucune influence de l'origine géographique sur l'indice de peroxydes ou la viscosité. Par contre pour les autres paramètres physico-chimiques à savoir l'acidité et la teneur en polyphénols totaux, nous avons observé une variation significative de ces huiles selon l'origine géographique.

Nous pouvons dire que ce travail a participé à une meilleure connaissance de la qualité de l'huile d'olive Marocaine et à l'établissement d'une base de données pour son identification et authentification. Cependant, les analyses utilisées ici sont longues et nécessitent l'utilisation de réactifs onéreux, c'est pour cela que nous avons pensé à développer une méthode rapide et peu coûteuse pour la classification et la caractérisation des huiles d'olive Marocaines : l'analyse par l'angle de contact.

Chapitre-III

Chapitre-III : Proposition d'une nouvelle méthode de caractérisation des huiles d'olive basée sur leur comportement physique.

I Introduction

Grâce à ses vertus nutritionnelles, son goût unique, son contenu élevé en acide oléique et ses propriétés thérapeutiques (**Galli & Visioli 1999**), l'huile d'olive est un produit important dans le régime alimentaire méditerranéen. Dernièrement, l'attention a été concentrée sur l'authentification de l'huile d'olive par les profils de certains composés volatils (**Vichi & al 2007**), les acides gras libres (**D'Imperio & al 2007**), les stérols (**Alves & al 2005**), les rapports d'isotope stable, la teneur en minéraux et également par l'application de la chimométrie à des données spectroscopiques (**Runcio & al 2008; Ollivier & al 2006**).

Le secteur des huiles d'olive représente l'un des secteurs les plus déficitaires en termes de caractérisation biochimiques. En effet, il y a un important besoin en méthodes analytiques courantes, rapides et simples pour le contrôle de la qualité de l'huile d'olive. Un certain nombre de ces méthodes ont été récemment développées. Ainsi, plusieurs auteurs ont étudiés la combinaison entre les méthodes de spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse chimométrique pour distinguer des huiles d'olive marocaines de différentes origines et/ou extraites selon différents processus (**Elbir & al 2014a ; Elbir & al 2014b ; De Luca & al 2011**). En outre, l'application de ce modèle final a prouvé la capacité des techniques chimométriques appliquées sur des données de FTIR à dégager une classification des huiles d'olive marocaines. Cependant, cette technique est coûteuse, demande une technicité et elle ne peut être utilisée que par des opérateurs qualifiés.

Le présent travail présente une autre approche, la caractérisation physique des huiles d'olive de différentes régions du Maroc par une technique macroscopique basée sur l'évaluation du caractère "hydrophobe" des huiles étudiées. Ce caractère est déterminé par la mesure de l'angle de contact des huiles sur une surface inerte; le

verre. Ce dernier est choisis par l'homogénéité et la simplicité de la composition chimique et physique de sa surface.

En effet, La proposition de cette technique a été inspirée d'un travail de Narayan Prabhu et al (**Narayan Prabhu & al 2009**). Dans ce travail les auteurs utilisaient l'angle de contact pour comparer les pouvoirs lubrifiants des différentes huiles végétales par la mesure de la cinétique d'étalement de ces huiles sur l'acier inoxydable.

D'ailleurs, au cours de ces dernières décennies, l'étude des interactions solides / liquides est devenue incontournable dans de nombreux secteurs industriels tels que celui de l'automobile, du béton, du verre, des gisements pétroliers, d'imprimerie (**Libessart 2006 ; Palasantzas & De Hosson 2001 ; Djelal 1991 ; Chapuis 1974**). Elles ont des influences sur la vie quotidienne, particulièrement en biologie et en chimie et donc en pharmaceutique et agroalimentaire (**Ashokkumara & al 2012 ; Pereda & al 2012 ; Benyahya 1996**). La plupart des procédés comme la floculation, la filtration et bien sûr la dispersion dépendent des interactions solides / liquides. Ces interactions sont principalement contrôlées par la tension superficielle des deux phases ; ces phases vont dicter le type d'interaction.

D'un point de vue fondamental la tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre. C'est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux (**Lavielle 1990**) (**Figure- 27**). Cette tension provient du fait que les molécules, en limite de séparation, ne sont pas soumises aux mêmes forces de Van der Waals de la part de toutes leurs voisines. C'est la résultante des forces s'exerçant sur une molécule de la surface et dirigée vers l'extérieur d'un liquide.

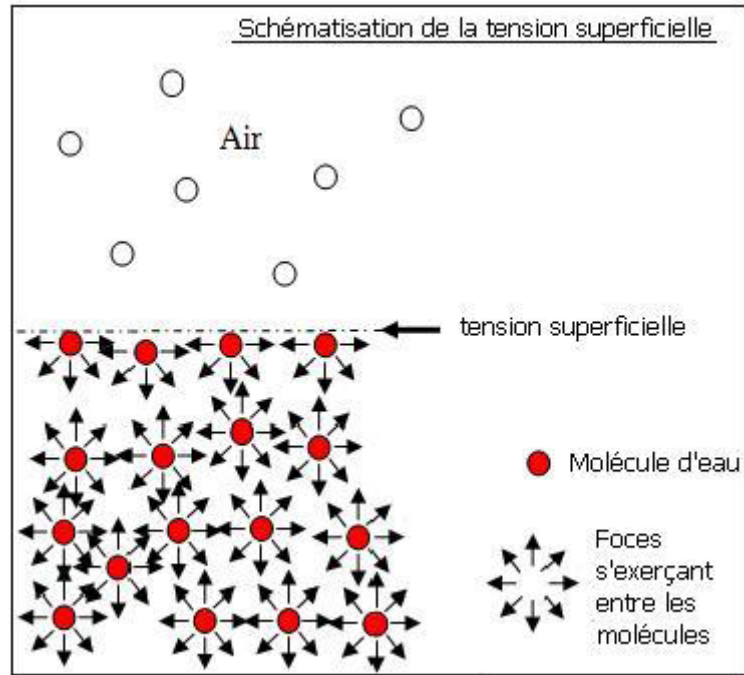


Figure 27 La tension superficielle d'un liquide

Par ailleurs, l'étalement de la goutte de l'huile d'olive mesuré par l'angle de contact reflète relativement la tension superficielle des huiles étudiées.

Ainsi, dans ce chapitre nous allons exposer nos résultats sur la caractérisation physique des huiles marocaines des localités géographiques suivantes par l'angle de contact : Tétouan (Tet), El Kélâa (EK), Zaouite Chikh (Zch), Agadir (AG), Béni Mellal (BM) et Sidi Aissa (SA) (**Figure-24**).

L'étude statistique a concerné l'analyse de la variabilité du caractère "hydrophobe", défini par la mesure de l'angle de contact, selon les régions par une analyse de variance à un facteur (région) qui permet de détecter les différences entre les régions étudiées (Zch, Ek, Tet, SA, AG, BM).

L'analyse statistique est réalisée par la procédure GLM du logiciel SAS. La comparaison multiple des moyennes ainsi que leur classement est réalisée par le Test de Duncan chaque fois que l'analyse de variance révèle des différences significatives (**Dagnelie 1975 ; Duncan 1955**).

Par ailleurs, une analyse de corrélation (Test de Pearson) a été réalisée dans le but de quantifier la relation qui peut exister entre le caractère "hydrophobe" et les paramètres étudiés dans le deuxième chapitre.

II Détermination du caractère "hydrophobe" des huiles d'olive

Des mesures de l'angle de contact ont été effectuées en utilisant un goniomètre (GBX, France) (**Busscher & al 1984**). Il est constitué d'une camera, d'une source lumineuse, d'un écran de visualisation, d'un plateau et d'un piston motorisé. La goutte de l'huile formée par la seringue est déposée sur le verre. Après contact de la goutte de l'huile avec le verre, une photo se déclenche, la mesure de l'angle se fait à l'aide d'un logiciel et d'un système d'acquisition.

Pour la caractérisation de la surface du verre, trois mesures de l'angle de contact ont été faites en utilisant de l'eau. L'angle de contact mesuré avec de l'eau reflète l'hydrophobicité. En effet, un grand angle de contact en utilisant l'eau indique que la surface est hydrophobe et inversement. Ainsi, les mesures de l'angle de contact en utilisant l'eau montrent que la surface du verre est relativement hydrophile ($\theta_w = 36,9$). La **figure-28** présente la comparaison du caractère "hydrophobe" des huiles d'olive des différentes régions étudiées.

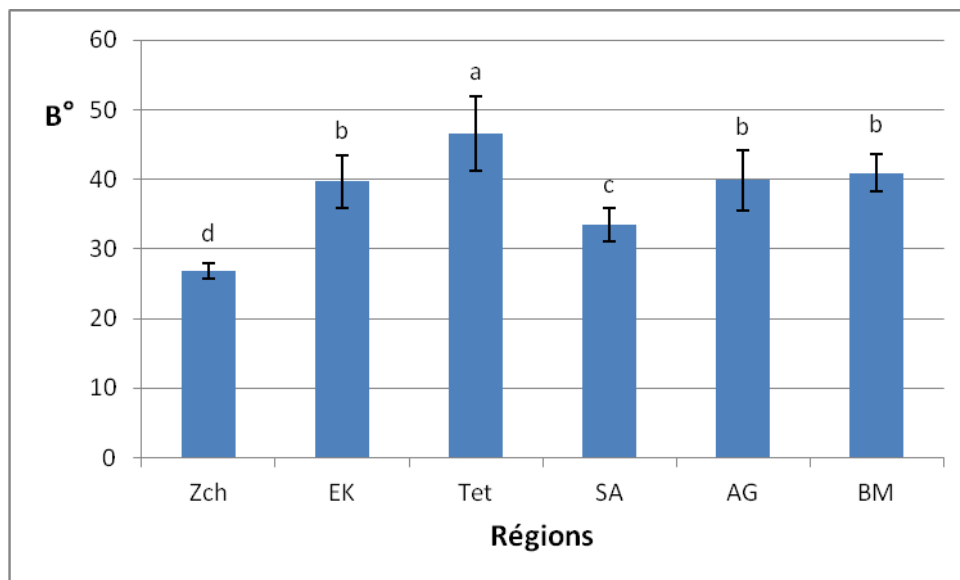


Figure 28 : Variation du caractère "hydrophobe" (B°) des huiles d'olive selon les régions : Comparaison des moyennes par le test de Duncan.

Avec Tet : Tétouan, EK : El Kélâa, Zch : Zaouite Chikh, AG : Agadir, BM : Béni Mellal et SA : Sidi Aissa. L'attribution de la même lettre à deux valeurs signifie que la différence n'est pas significative au seuil de 5%

Sachant que la surface du verre a un caractère qui est relativement hydrophile (**Hamadi & al 2005**), le comportement de l'huile d'olive sur le verre est qualifié de caractère "hydrophobe". Ainsi, plus l'étalement de l'huile d'olive sur le verre est important moins le caractère "hydrophobe" est important.

En effet, l'analyse du caractère "hydrophobe" de nos échantillons (**Figure-29**) permet de constater l'apparition de plusieurs groupes (a, b, c et d) et que la région de Tétouan montre la valeur la plus élevée (44,61), tandis que l'huile d'olive de la région de Zaouite Chikh présente la valeur la plus faible (26,80).

Par ailleurs, l'huile d'olive de la région de Tétouan est l'huile la plus "hydrophobe" et celle de la région de Zaouite Chikh est la moins "hydrophobe". Cette variation est probablement due à des différences dans la composition des huiles étudiées.

Généralement, quand une petite goutte liquide est déposée sur un solide, deux situations peuvent se produire: la goutte s'étale complètement sur le solide où elle s'étale partiellement (**Jackman & al 1998**). En fait, cet étalement dépend de la nature du support et des conditions opératoires (**Chappuis 1974**) et aussi du pouvoir mouillant de chaque liquide. D'ailleurs, un angle de contact faible définit un "pouvoir mouillant" élevé (**Palasantzas & al 2001**).

Sur la base de cet indice on peut classer les huiles d'olives étudiées selon leurs "pouvoir mouillant". Alors, l'huile d'olive de la région de Zaouite Chikh a le "pouvoir mouillant" le plus élevé par rapport aux autres régions étudiées.

III Corrélation entre les différents paramètres physico-chimiques étudiés

En vue de vérifier la possibilité d'employer des paramètres non conventionnels comme le caractère "hydrophobe" (déterminé par l'angle de contact) pour la caractérisation et la classification des huiles d'olive marocaines, nous avons procédé à des corrélations entre ce caractère, les paramètres analytiques courants (l'acidité, l'indice de peroxydes et la viscosité) et quelques composants mineurs intéressants des huiles d'olive (les polyphénols). Le **tableau-12** illustre les résultats de ces corrélations.

Tableau 12 : Corrélation entre les paramètres physico-chimique B, V, Ip, Ia, et pt des huiles des différentes régions étudiées.

Paramètres	Caractère hydrophobe	Viscosité (Pa.S)	Indice de peroxydes (még d'O ₂ /Kg)	Acidité	polyphénols totaux (mg/kg)
	(B°)			(%)	
B°	1.000				
r	0.0	-0.304	-0.131	0.627	0.484
p		0.076	0.452	< 0.0001	0.003
s		N.S	N.S	***	**
V (Pa.S)		1.000			
r		0.0	-0.017	-0.199	-0.145
p			0.919	0.251	0.407
s			N.S	N.S	N.S
Ip (még d'O ₂ /Kg)					
r			1.000	-0.184	-0.056
p			0.0	0.289	0.751
s				N.S	N.S
Ia (%)				1.000	0.085
r				0.0	0.625
p					N.S
s					
Pt (mg/kg)					1.000
r					0.0
p					
s					

Avec B : Caractère hydrophobe (angle de contact), V : viscosité, Ip : indice de peroxydes, Ia : indice d'acidité et pt : polyphénols totaux. r : coefficient de corrélation. p : probabilité. s : signification. (N.S), (**), (***) : coefficients de corrélation respectivement non significatifs et significatifs à 1% et à 1%

D'après le **tableau-12**, nous remarquons que le caractère "hydrophobe" des huiles d'olive étudiées est sensiblement corrélé positivement avec l'acidité et la teneur en polyphénols totaux. Par contre, on a observé des corrélations non significatives entre le caractère "hydrophobe" et les autres paramètres étudiés à savoir l'indice de peroxydes et la viscosité.

La **figure-29** et la **figure-30** présentent respectivement la corrélation entre le caractère "hydrophobe" (B°) et l'acidité (%) d'une part et d'autre part entre le

caractère "hydrophobe" (B°) et la teneur en polyphénols totaux (mg/kg) des huiles d'olive étudiées.

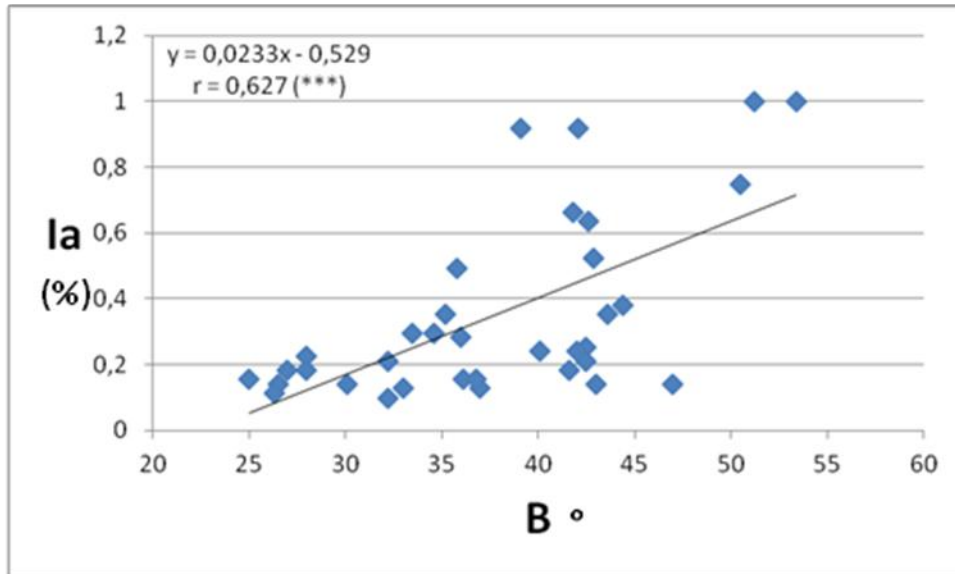


Figure 29 : Corrélation entre le caractère hydrophobe (B°) et l'acidité (I_a en %) des huiles d'olive étudiées.

Avec ***: Coefficient de corrélation significatif à 1%

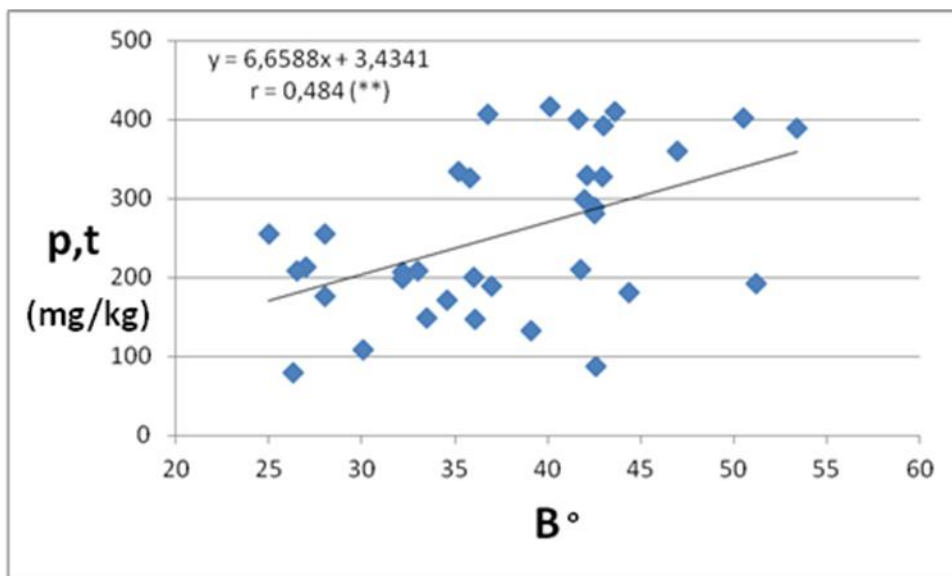


Figure 30 : Corrélation entre le caractère hydrophobe (B°) et le contenu en polyphénols totaux (pt) (mg/kg) des huiles d'olive étudiées.

Avec ** : Coefficient de corrélation significatif à 1%.

D'après la **figure-29** et la **figure-30** on observe une corrélation plus importante du caractère "hydrophobe" et la teneur en polyphénols totaux ($r = 0,484$) par rapport à la corrélation entre le caractère "hydrophobe" et l'acidité ($r = 0,627$). Par conséquent, ce caractère "hydrophobe" peut servir d'indicateur au sujet de l'acidité et de la composition en polyphénols totaux.

IV Conclusion

L'étude du caractère "hydrophobe" des huiles d'olive des différentes zones géographiques du Maroc, particulièrement Tétouan (Tét), El Kélâa (EK), Zaouite Chikh (Zch), Agadir (AG), Béni Mellal (BM) et Sidi Aissa (SA) est réalisée à l'aide de la technique de l'angle de contact.

D'après cette étude, nos résultats indiquent clairement que toutes les huiles d'olive étudiées présentent une variation significative du caractère "hydrophobe" selon l'origine géographique. D'ailleurs, l'huile d'olive de la région de Tétouan est l'huile la plus "hydrophobe" et celle de la région de Zaouite Chikh est la moins "hydrophobe". Ainsi, les résultats de cette étude fournissent des perspectives prometteuses pour l'usage d'un système peu coûteux et rapide pour caractérisation d'huiles basées sur leur caractère physique.

En plus l'étalement des huiles dépend du "pouvoir mouillant" de chaque huile. Ainsi, nos résultats montrent que les huiles d'olive étudiées présentent une variation significative du caractère " pouvoir mouillant " selon l'origine géographique. De ce fait, l'huile d'olive de la région de Zaouite Chikh a le "pouvoir mouillant" le plus élevé par rapport aux autres régions étudiées.

En ce qui concerne la possibilité d'employer des paramètres non conventionnels comme le caractère "hydrophobe" pour la caractérisation et la classification des huiles, nos résultats montrent bien que le caractère "hydrophobe" de l'huile d'olive est sensiblement corrélé positivement avec l'acidité et la teneur en polyphénols totaux. Par conséquent, il peut servir d'indicateur au sujet de l'acidité et de la composition en polyphénols totaux.

Finalement, nous pouvons conclure que la mesure par l'angle de contact peut être considérée comme étant une méthode d'analyse rapide pour des fins

d'authentification, notamment pour garantir l'originalité des huiles alimentaires fonctionnelles. Une telle méthode analytique et simple se fait dans un temps assez court, avec un coût moindre et garanti des résultats dont la précision est acceptable.

Nos travaux nous paraissent importants et nous encouragent à approfondir l'étude d'interaction solide /liquide en s'orientant vers l'étude du comportement des différentes huiles d'olive vis-à-vis des différentes surfaces (l'acier inoxydable, la peau, le bois...). Cela peut se faire en continuité avec nos recherches sur la valorisation des huiles d'olive Marocaines. Ces résultats méritent d'être exploités davantage sur d'autres huiles et d'autres surfaces ayant un intérêt médical ou industriel en utilisant d'autres approches plus performantes.

Chapitre-IV

Chapitre-IV: Étude comparative de la stabilité de l'huile d'olive de la Picholine marocaine et de l'Arbéquine

I Introduction

La production d'olives et leur transformation en huile ont un impact socio-économique très important au Maroc. Il est donc impératif pour le Maroc, du point de vue économique, de garantir des conditions optimales pour obtenir des huiles de haute qualité. Cependant, à l'instar d'autres huiles végétales, les huiles d'olive peuvent rancir en fonction du temps. Ce rancissement est dû à l'oxydation des acides gras insaturés. Malgré que l'huile d'olive soit riche en antioxydants, ces derniers diminuent avec le temps.

L'oxydation provient de 4 facteurs principaux : la lumière, l'air, la chaleur et le contact avec certains métaux. Donc, à chaque fois que l'huile d'olive est en présence de l'un de ces facteurs, elle dépense une partie de ses antioxydants pour sa propre résistance afin de lutter contre l'oxydation qui altère d'abord son goût puis sa qualité sanitaire.

Au niveau de la région Tadla Azilal, le profil variétal est très dominé par la variété dite "Picholine Marocaine". Dans les dernières années, nous constatons l'implantation d'une variété importée de la France dite "Arbéquine" mais qui reste, également, très rare dans la région.

Afin de comparer la stabilité de ces deux variétés, nous avons mené une étude sur des échantillons d'huile d'olive issue du fruit des deux variétés "Picholine Marocaine" et "Arbéquine" récoltés durant la campagne oléicole 2011 sur le site Ouled Ayad et Sidi Issa respectivement (Béni Mellal).

Pour se faire, nous avons exposé nos échantillons à la lumière d'une lampe UV-365 nm située à une distance de 15 cm. Les analyses ont été effectuées après chaque 30 minutes d'exposition à la lumière UV.

L'évaluation de l'état d'oxydation de l'huile d'olive est mesurée par l'acidité, l'indice de peroxydes et les coefficients d'extinction K232 et K270. Nous avons également cherché l'effet de stockage sur la dégradation des micronutriments polyphénoliques ainsi que la possibilité d'évaluer l'état d'oxydation de l'huile par mesure de l'angle de contact (caractère "hydrophobe").

II Evolution de l'acidité

L'acidité déterminée est exprimée en pourcentage d'acide oléique. Elle renseigne sur l'altération de l'huile d'olive par hydrolyse (**Choe & Min 2006**). La mesure de l'acidité à l'état initial montre que l'huile d'olive de la Picholine marocaine présente de faibles teneurs en acidité par rapport à l'Arbéquine (**Figure-31**).

Après différents temps d'exposition à la lumière UV, nous avons noté qu'il y a une augmentation de l'acidité pour les huiles des deux variétés d'olive. Le taux d'acidité de l'huile issue de l'Arbéquine a été presque doublé au cours de la période d'exposition en passant de 0,81 à 1,26%, mais elle a gardé l'étiquette d'une huile vierge (Acidité $\leq 2,0$).

Pour l'huile de la picholine, qui a initialement montré une acidité faible, elle a enregistré des valeurs allant de 0,64 à 1,1%. Il est à noter que cette huile a perdu son étiquette d'extra vierge pour passer à une huile vierge après 150 min d'exposition.

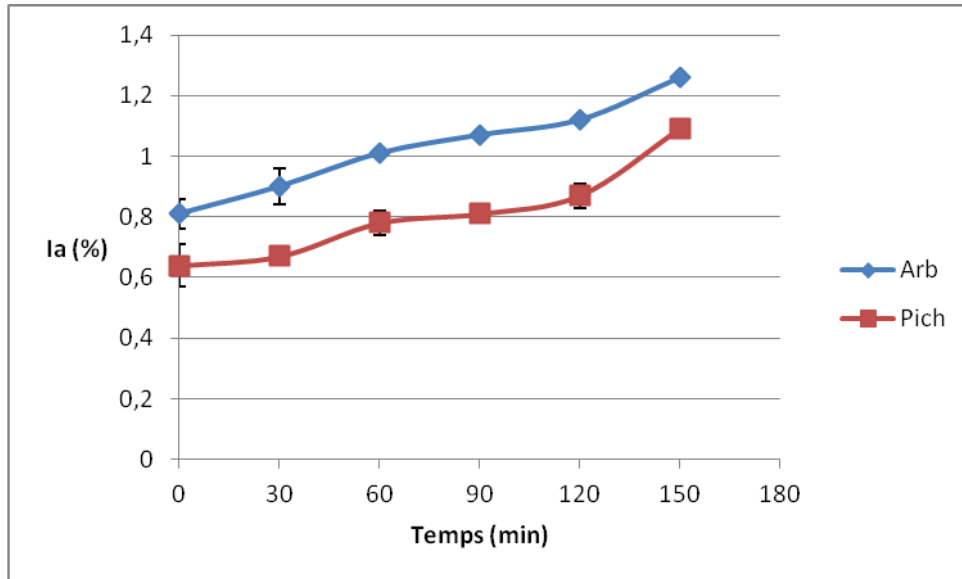


Figure 31 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'acidité de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar).

Pour conclure, cette étude sur la comparaison de l'acidité a montré que pour les deux types d'huiles d'olive, l'évolution de l'acidité en fonction du temps est presque identique.

III Evolution de l'indice de peroxydes

L'indice de peroxydes constitue un important paramètre de qualité pour les huiles alimentaires (COI 2009). Il renseigne sur les premières étapes d'une détérioration oxydative. La température et la lumière sont deux facteurs bien connus de promotion globale de formation de peroxydes (Choe & Min 2006). À cet égard, les huiles étudiées ont été analysées et les résultats sont présentés sur la **figure- 32**.

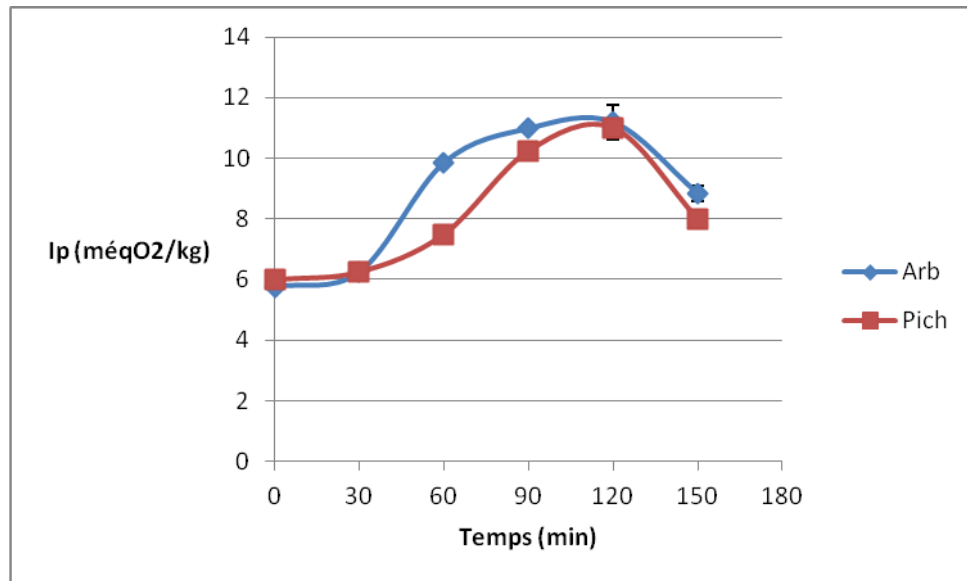


Figure 32 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'indice de peroxydes de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar)

La valeur initiale de l'indice de peroxydes de nos échantillons est relativement élevée. Elle est de 5,75 méq O₂/Kg pour l'huile de l'Arbéquine et de 6 méq O₂/Kg pour l'huile de la Picholine. Ceci explique que l'oxydation primaire a déjà commencé.

L'examen des résultats relatifs à l'évolution de l'indice de peroxydes durant 150 min de traitement a permis de montrer qu'il y a une augmentation de cette indice en fonction du temps d'exposition à la lumière UV (sauf pour le point 150 min). Ceci montre que la lumière a une influence négative sur la stabilité de l'huile d'olive. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Rahmani (**Rahmani 2007**) qui a signalé que l'auto-oxydation de l'huile d'olive évolue en 3 périodes (induction, oxydation active et accélération des réactions secondaires) et que ces périodes sont influencées par les facteurs pro oxygènes (lumière, température, traces de métaux).

Généralement, les valeurs de l'indice de peroxydes des huiles des deux variétés sont restées inférieures à la limite établie par la norme commerciale du conseil oléicole international (≤ 20 méq O₂/Kg).

Il est à noter aussi que l'échantillon d'Arbéquine présente des valeurs d'indice de peroxydes légèrement supérieures à celles de la Picholine Marocaine et que pour les deux échantillons, le profil de cette indice est semblable : courbe en cloche présentant un maximum obtenu à 120 min avec l'obtention d'une corrélation en

fonction du temps. A 150 min, nous constatons que l'indice de peroxydes diminue pour les deux échantillons. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour confirmer et comprendre cette diminution.

IV Evolution de l'absorption E232 et E270

Le spectre UV fournit des informations sur l'état d'oxydation des huiles. En effet, les produits d'oxydation des huiles possèdent des spectres caractéristiques dans l'ultra violet, de cette manière les hydro peroxydes linoléiques et les acides gras oxydés (diènes) résultant de la décomposition des peroxydes présentent une bande d'absorption au voisinage de E232 nm (**Wolff 1991 ; Tchiégang & al 2004 ; Grigoriadou & al 2002**) tandis que les produits secondaires d'oxydation présentent une bande d'absorption au voisinage de E270 nm (**Velasco & Dobarganes 2002 ; Shiel & al 2004**).

Les mesures des caractéristiques initiales des huiles d'olive ont montré que l'huile de l'Arbéquine présentait de faibles valeurs pour les coefficients d'extinction K232 et K270 par rapport à la Picholine Marocaine.

Après différents temps d'exposition à la lumière UV-365 nm, nous avons remarqué une légère augmentation des coefficients d'extinction K270 et K232 pour l'huile de l'Arbéquine, alors qu'ils restent pratiquement inchangés pour la Picholine Marocaine (**Figures-33 et 34**). Ceci pourrait signifier que l'huile d'olive d'Arbéquine est relativement plus sensible à l'oxydation que celle issue de la Picholine Marocaine.

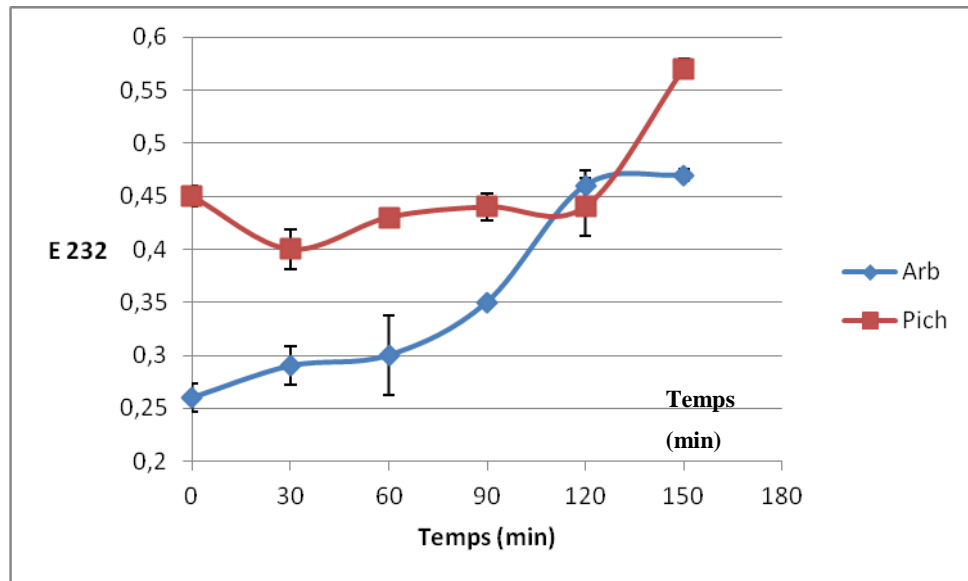


Figure 33 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'extinction spécifique K270 de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar).

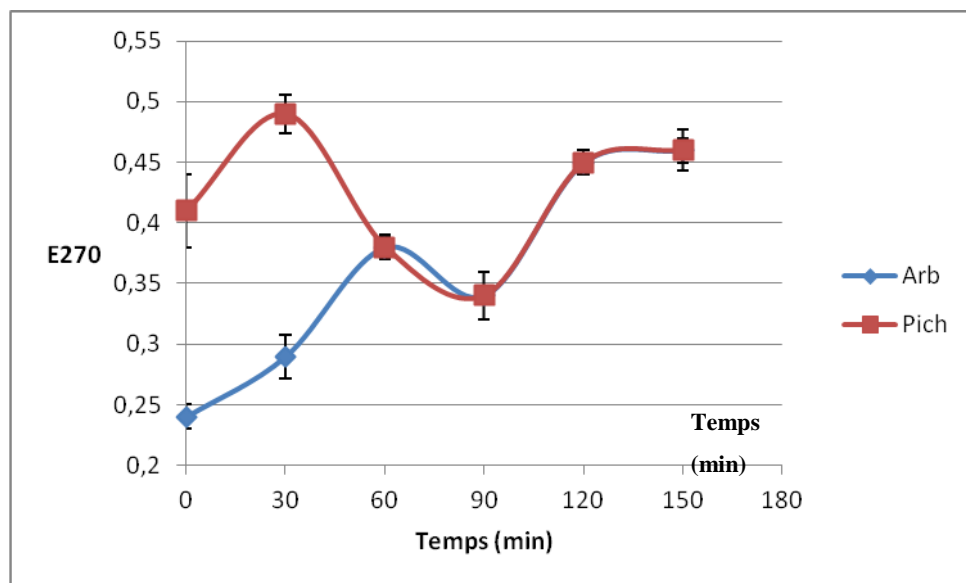


Figure 34 : Effet de la lumière UV-365 nm sur l'extinction spécifique K232 de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar).

V Evolution de la dégradation des polyphénols totaux dans l'huile d'olive en fonction du temps d'exposition à la lumière UV

A l'aide de la courbe d'étalonnage par l'acide gallique, nous avons calculé la quantité de phénols totaux présente dans les deux variétés de l'huile d'olive (en équivalents d'acide gallique) en fonction du temps d'exposition à la lumière UV. La **figure-35** montre les résultats obtenus.

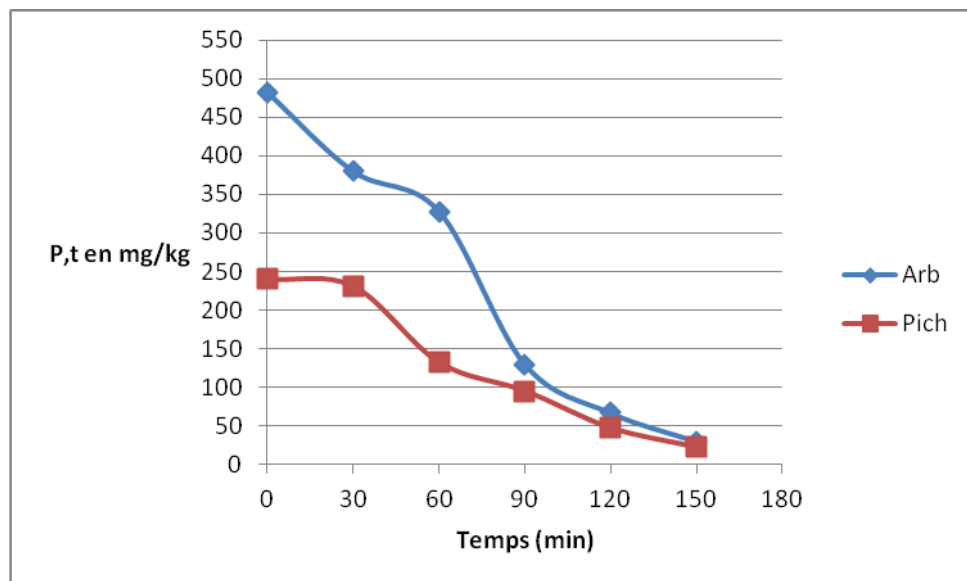


Figure 35 : Effet de la lumière UV-365 nm sur la concentration en polyphénols totaux (P,t) des huiles d'olive issues des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar) (écart type est inférieur à 2%).

D'après la **figure-35** nous constatons que la teneur initiale en composés phénoliques est plus importante pour l'huile d'olive d'Arbéquine (482 mg/kg) que celle de la Picholine Marocaine (240 mg/kg). Ces teneurs diminuent rapidement en fonction du temps d'exposition à la lumière UV pour les deux variétés pour atteindre des valeurs faibles de l'ordre de 22 mg/kg au bout de 150 min. Nous remarquons une forte diminution de la concentration des polyphénols pour l'Arbéquine par rapport à la Picholine Marocaine pour les temps d'exposition allant jusqu'à 90 min. Au delà de 90 min d'exposition, l'évolution de la diminution des taux en polyphénols est lente et similaire pour les deux variétés.

VI Evolution du comportement physiques de l'huile d'olive sur une surface inerte par la méthode de l'angle de contact

Nous avons déterminé aussi le caractère "hydrophobe" des huiles d'olive des deux variétés étudiées par la méthode de l'angle de contact. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure-36**. Ils montrent une légère diminution du caractère "hydrophobe" de l'huile d'olive des deux variétés en fonction du temps d'exposition à la lumière de la lampe UV-365 nm pour des valeurs allant jusqu'à 120 min.

Après 90 min, nous remarquons une certaine stabilité du caractère "hydrophobe" pour les deux variétés. Cette légère diminution du caractère "hydrophobe" de ces huiles pourrait s'expliquer par la dégradation (oxydation par la lumière UV) de composés hydrophobes comme les acides gras insaturés et les polyphénols.

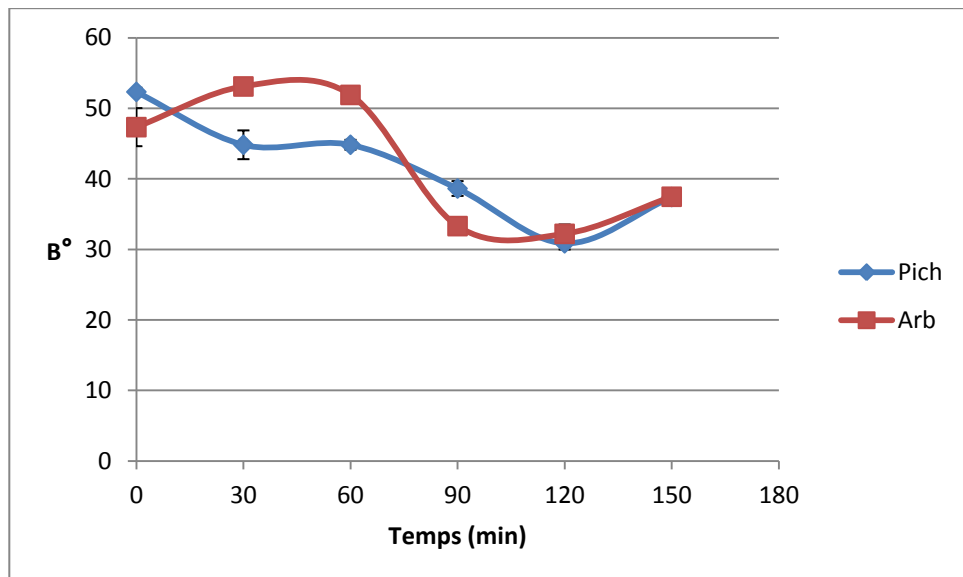


Figure 36: Détermination du caractère "hydrophobe" (par angle de contact) de l'huile d'olive issue des deux variétés Picholine Marocaine (Pich) et Arbéquine (Ar) en fonction du temps d'exposition à la lumière de la lampe UV-365 nm

VII Conclusion

Les effets de la lumière UV-365nm sur l'évolution de la stabilité des huiles d'olive des deux variétés la "Picholine marocaine" et "l'Arbéquine" ont été étudiés. Ainsi, l'évolution de l'acidité des deux types d'huile d'olive en fonction du temps est presque identique. Toutefois, l'huile d'olive de la variété "Picholine marocaine" a perdu son étiquette d'extra vierge pour passer à une huile vierge après 150 min d'exposition contrairement à celle de la variété "Arbéquine" qui a gardé l'étiquette d'une huile vierge (Acidité $\leq 2,0$).

En ce qui concerne l'évolution de l'indice de peroxydes, Il est à noter qu'il y a une augmentation de cet indice en fonction du temps d'exposition à la lumière UV. Pourtant, les valeurs de l'indice de peroxydes des huiles des deux variétés sont restées inférieures à la limite établie par la norme commerciale du conseil oléicole international (≤ 20 méq O₂/Kg).

Nous avons également étudié la stabilité de l'huile d'olive des deux variétés par mesure des coefficients d'extinction K232 et K270. Ainsi, nous avons remarqué une légère augmentation des coefficients pour l'huile de l'Arbiquine, alors qu'ils restent inchangés pour la Picholine marocaine.

Pour ce qui concerne l'évolution de la teneur en polyphénols totaux, nous avons observé une forte diminution de la concentration des polyphénoles pour l'Arbéquine par rapport à la Picholine Marocaine pour les temps d'exposition allant jusqu'à 90 min. Au delà de 90 min d'exposition, l'évolution de la diminution des taux en polyphénols est lente et similaire pour les deux variétés. Par ailleurs, la lumière accélère la photoxydation des huiles des deux variétés en réduisant significativement leurs teneurs en polyphénols totaux dès les 30min de stockage.

Nous avons déterminé aussi le caractère "hydrophobe" des huiles d'olive des deux variétés étudiées par mesure de l'angle de contact. Les résultats montrent une légère diminution du caractère "hydrophobe" de l'huile d'olive des deux variétés en fonction du temps d'exposition à la lumière de la lampe UV-365 nm.

Finalement, on peut conclure que l'huile d'olive de la variété Arbéquine a présenté initialement les meilleures caractéristiques. Toutefois, au cours du stockage sous la lumière UV, elle a montré une plus faible résistance à l'altération par rapport

à la Picholine marocaine. Ces résultats confirment la bonne stabilité oxydative de l'huile d'olive de la Picholine marocaine par rapport à celle de l'Arbéquine.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude était dans un premier temps de caractériser les huiles d'olive marocaines, notamment celles de la région Tadla Azilal. Puis, dans un deuxième temps, nous avons cherché la possibilité de développer des méthodes de caractérisation et de classification rapides et faciles à mettre en œuvre, comme l'angle de contact, pour rendre possible les analyses en quelques minutes. Enfin, nous avons effectué une étude comparative sur la stabilité des huiles de deux variétés " la Picholine Marocaine " et "l'Arbéquine ".

Dans la première partie de ce travail, nous avons mené une étude comparative des différents paramètres physico-chimiques des huiles d'olive de quelques zones de la région Tadla Azilal. Les premiers résultats de cette étude ont indiqué que la composition chimique de ces huiles est assez variable.

En ce qui concerne l'étude des paramètres de qualité des huiles d'olives de la région Tadla Azilal à savoir l'acidité, l'indice de peroxydes et les extinctions spécifiques K232 et 270, elle a montré qu'elles possèdent des caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive vierge à extra vierge en se référant à la norme commerciale du Conseil Oléicole International. L'huile d'olive de Béni Mellal (BM) a présenté toutefois les meilleurs critères de qualité. En effet, cette huile a montré les valeurs d'acidité libre, de K232 et K270 et d'indice de peroxydes les plus faibles. De plus, ses taux de polyphénols totaux (281,35 mg/kg) sont plus élevés par rapport aux autres huiles.

En outre, nous avons démontré que l'acidité libre et la teneur en polyphénols totaux sont fortement influencées par la zone de culture malgré que le système d'extraction et la variété sont les mêmes.

Pour valoriser d'avantage ces huiles d'olive de notre région et leur donner une valeur ajoutée, nous avons effectué d'autres types d'analyses comme la détermination des compositions en acide gras, en stérols et en triglycérides.

Ainsi, l'analyse de la fraction lipidique de nos échantillons a révélé que la composition moyenne des acides gras des huiles d'olive analysées est variable. En

effet, l'analyse de ces huiles a montré que l'acide oléique et l'acide linoléique sont prédominants, tandis que les autres acides gras restent minoritaires.

En outre, pour la composition en triacylglycérols (TAG), nous avons trouvé que les principaux TAG de ces huiles se sont présentés dans l'ordre décroissant suivant : OOO > LOO > POO > LOP. Ceci explique que les teneurs en acides gras de l'huile d'olive peuvent renseigner sur la composition en TAG. En effet, les pourcentages des principaux acides gras des huiles d'olive de la région Tadla Azilal déterminés étaient selon l'ordre décroissant suivant : Acide oléique > Acide linoléique > acide Palmitique.

En ce qui concerne la composition en stérols, les huiles d'olive étudiées se sont caractérisées par une forte teneur en β -Sitostérol (plus que 87% des stérols totaux) et une très faible teneur en campestérol par rapport aux autres huiles végétales comme l'huile de soja ; ce qui pourrait servir de marqueur pour détecter l'adultération de l'huile d'olive par d'autres huiles végétales.

Pour ce qui concerne la caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive de la variété Picholine marocaine en fonction des différentes zones géographiques du Maroc, particulièrement Tétouan (Tét), El Kélâa (EK), Zaouite Chikh (Zch), Agadir (AG), Béni Mellal (BM) et Sidi Aissa (SA), nos résultats indiquent bien que toutes les huiles d'olive étudiées et quelle que soit leur origine géographique, ne présentent pas de différences significatives vis-à-vis de l'indice de peroxydes et de la viscosité. Par contre pour les autres paramètres physico-chimiques à savoir l'acidité et la teneur en polyphénols totaux, nous avons observé une variation significative de ces huiles selon l'origine géographique.

Par ailleurs, nous avons pu développer une méthode rapide et peu coûteuse pour la classification et la caractérisation des huiles d'olive Marocaines : l'analyse par l'angle de contact. D'après cette étude, nos résultats indiquent clairement que toutes les huiles d'olive étudiées présentent une variation significative du caractère "hydrophobe" selon l'origine géographique.

L'étude des coefficients de corrélation des différents paramètres de qualité et le caractère "hydrophobe" montre bien que le caractère "hydrophobe" de l'huile d'olive est sensiblement corrélé positivement avec l'acidité et la teneur en

polyphénols totaux. Par conséquent, il peut servir d'indicateur au sujet de l'acidité et de la composition en polyphénols totaux.

Pour ce qui est de l'étude comparative de la stabilité oxydative de l'huile d'olive des deux variétés cultivées dans la région de Tadla Azilal : « La Picholine Marocaine » et « l'Arbéquine », nous avons montré que durant le temps d'exposition à la lumière UV, le caractère "hydrophobe" (par mesure de l'angle de contact) de l'huile d'olive des deux variétés s'est trouvé diminué.

En perspective, nous comptons:

- Déterminer l'influence de d'autres paramètres tels que les variétés botaniques, les conditions environnementales de culture, les procédés d'extraction et leurs effets sur la composition en arômes et la qualité sensorielle des huiles d'olive.
- Effectuer l'analyse des caractères organoleptiques représentatifs des différents terroirs.
- Rechercher d'autres paramètres permettant une meilleure authenticité et l'accroissement de la qualité des huiles en établissant des procédures adéquates pour la mise en place des panels de dégustation.

Enfin, il est à noter aussi que la mise en place d'un système de valorisation et de protection des dénominations géographiques et des spécialités traditionnelles des huiles d'olive est un facteur important pour notre pays. Cette appellation devrait désigner la dénomination du produit dont la production, la transformation et l'élaboration auront lieu dans une aire géographique déterminée et reconnue.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- Abaza L., Taamalli W., Ben Temime S., Daoud D., & Zarrouk M. (2005). Natural antioxidant composition as correlated to stability of some Tunisian virgin olive oils. *Riv. Ital. Dell Sost. Gr.* (XXXII) 12–17.
- Abaza L., Ben Temime S., M'Sallem M., Daoud D., Zarrouk M., & Cherif A. (2003). Etude comparative de la lipogenèse chez quelques variétés d'oliviers cultivées en Tunisie. *Riv. Ital. Dell Sost. Gr.* (80) 297-306.
- Aganchich B. (2008). Réponses physiologiques, biochimiques et agronomiques de l'olivier (*Olea europaea* L.) sous régime d'irrigation PRD "Partial Rootzone Drying" et RDI "Regulated Deficit Irrigation". Thèse de Doctorat National, Université Cadi Ayyad, Maroc.
- Aguilera M. C., Ramirez-Tortosa M. C., Mesa M. D., & Gil A. (2000). Do MUFA and PUFA have beneficial effects on development of cardiovascular disease? In S. G. Pandai (Ed.), *Recent research developments in lipids (Advances in Lipid Research)* Trivandrum (India): Transworld Research Network. 369–390.
- Alba J. (1997). Características de los aceites de oliva y subproductos de los sistemas de elaboración en España. *Grasa y Aceites.* 48 (5) 338-343.
- Alessandri S. (1997). Techniques agronomiques et caractéristiques de l'huile d'olive. In *Encyclopédie Mondiale de l'Olivier*, (Plaza and Janés, eds.), Conseil Oléicole International, Madrid, Espagne. 195–217.
- Alves M. R., Cunha S. C., Amaral J. S., Pereira J. A., & Oliveira M. B. (2005). Classification of PDO olive oils on the basis of their sterol composition by multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta.* (549) 166–178.
- Angerosa F., & Di Giovacchino L. (1996). Natural antioxidants of virgin olive oil obtained by two and three-phase centrifugal decanters. *Grasas y Aceites.* 47 (4) 247-254.
- Aparicio R., Albi T., Lanzon A., & Navas M. A. (1987). Sexia, un sistema experto para la identificación de aceites: base de datos de zonas olivareras. *Grasas y Aceites.* 38 (1) 9-14.
- Aparicio R., & Luna G. (2002). Characterization of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology.* (104) 614-627.
- Aparicio R., Albi T., Lanzon A., & Navas M. A. (1987). Sexia, un sistema experto par la identificación de aceites : bas de datos de zonas olivareras. *Grasas y Aceites.* 38 (1) 9-14.
- Aparicio R., Roda L., Albi M. A., & Gutiérrez F. (1999). Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *J. Agric. Food Chem.* (47) 4150–4155.
- Argenson C. (1999). Olive harvesting and storage. *Oléagineux Corps Gras Lipides.* (6) 80–83.

- Aruoma O. I., Deiana M., Jenner A., Halliwell B., Kaur H., Banni S., Corongiu F. P., Dessì M. A., & Aeschbach R. (1998). Effect of hydroxytyrosol found in extra virgin olive oil on oxidative DNA damage and on low-density lipoprotein oxidation. *J. Agric. Food Chem.* (46) 5181–5187.
- Ashokkumara S., Adler-Nissen J., & Møllerc P. (2012). Factors affecting the wettability of different surface materials with vegetable oil at high temperatures and its relation to cleanability. *Applied Surface Science.* (263) 86–94.
- Avellone G, Di Garbo V, Cordova R, Scalfidi L, Bompiani GD. (1998). Effects on Mediterranean diet on lipid, coagulative and fibrinolytic parameters in two randomly selected population samples in Western Sicily. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* (8) 287-96.
- Awad A. B., Chan K. C., Downie A. C. & Fink C. S. (2000). Peanuts as a source of β -sitosterol, a sterol with anticancer properties. *Nutrition and Cancer.* (36) 238–241.
- Awad A. B., Chen Y. C., Fink C. S., & Hennessey T. (1996). β -sitosterol inhibits HT-29 human cancer colon cell growth and alters membrane lipids. *Anticancer Research.* (16) 2797–2804.
- Bandelj D., Jakše J., & Javornik B. (2002). DNA Fingerprinting of olive varieties by microsatellite markers. *Food Technology Biotechnology.* (40) 185–190.
- Beltrán G. (2000). Influencia del proceso de maduración del fruto de *Olea europaea* L sobre las características físico-químicas de los aceites. Thèse de Doctorat National, Faculté de CC, Experimentales, Université de Jaén.
- Beltrán G., Jiménez A., Aguilera M. P., & Uceda M. (2000). Análisis mediante HPLC de la fracción fenólica del aceite de oliva virgen de la variedad Arbequina. Relación con la medida del amargor K225 y la estabilidad. *Grasas y Aceites.* (51) 320–324.
- Bentekaya I., & Hassouna M. (2005). Étude de la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge extra tunisienne au cours de son stockage. *OCL.* (12) 447-54.
- Benabid H., Naamoune H., Noçairi H., N. Rutledge D. (2008). Application of chemometric tools to compare Algerian olive oils produced in different locations. *Journal of food, agriculture & Environment.* (6) 43-51.
- Bendini A., Cerretani L., Carrasco-Pancorbo A., Gómez-Caravaca A. M., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., & Lercker G. (2007). Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade Alessandra. *Molecules.* (12) 1679–1719.
- Benyahia L. (1996). Relations entre les propriétés rhéologiques et physico-chimique des polymères et leurs propriétés adhésives - Application à la peau . Thèse de doctorat de Grenoble.
- Berrichi M. (2002). Oléiculture Marocaine: orientations et perspectives d'avenir. *H.T.E.* (122) 32-37.
- Berrichi M. (2004). Présentation du secteur oléicole national et la stratégie de son développement. Salon international de l'olivier « OLEA 2004 » Forum sur : La qualité des produits de l'olivier et l'environnement. Marrakech, 20-23 Mai.
- Besançon P. (2001). Mediterranean diet and health: current news and prospects. (John Libbey Eurotext). Ltd 2001.

- Besnard G., Baradat P., Breton C., Khadari B., Bervillé A. (2001). Olive Domestication from Structure of Oleasters and Cultivars using RAPDs and Mitochondrial RFLP. *Genetics, Selection, Evolution* 33 (Suppl. 1) 251–68.
- Bianchia G., Giansantea L., Shawb A. & Kellb D.B. (2001). Chemometric criteria for the characterization of Italian protected denomination of origin (DOP) olive oils from their metabolic profiles. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (103) 141–150.
- Bisignano G., Tomaino A., lo Cascio R., Crisafi G., Ucella N., & Saija A. (1999). On the in-vitro antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol. *J. Pharm. Pharmacol.* (31) 971-74.
- Blekas G., Psomiadou E., Tsimidou M., & Boskou D. (2002). On the importance of total polar phenols to hydroly the stability of greek virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol.* 104 (6) 340-34.
- Bocci F., Frega N. & Lercker G. (1992). Preliminary research on volatile extra virgin olive oil components. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse (Italy)*.
- Boskou D. (1996). *Olive Oil,; Chemistry and Technology*. American Oil Chemist's Society. Press: champaign, IL, USA. 52-83.
- Botía J. M., Ortuño A. Benavente-García O., Báidez A.G., Frías J., Marcos D., & Del Río J. A. (2001). Modulation of the biosynthesis of some phenolic compounds in *Olea europaea* L. fruits: Their influence on olive oil quality. *J. Agric. Food Chem.* 49 (1) 355-358.
- Brenes M., Garcia A., Garcia P., Rios JJ. & Garrido A. (1999). Phenolic compounds in Spanish olive oil. *J Agri. Food Chem.* (47) 3535-40.
- Brenes M., Aranzazu Gracia M. Carmen D., Joaquín V., & Concepción R. (2002). Influence of Thermal Treatments Simulating Cooking Processes on the Polyphenol Content in Virgin Olive Oil. *J. Agric. Food Chem.* (50) 5962-5967.
- Bruni U., Cortesi N., & Fiorino P. (1994). Influence of agricultural techniques, cultivation and origin area on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components. *Olivae.* (53) 28-34.
- Bucci R., Magri A. D., Magri A. L., Marini D., & Marini F. (2002). Chemical authentication of extra virgin oil varieties by supervised chemometric procedures. *J. Agric. Food Chem.* (50) 413–418.
- Buccini A., Antongiovanni M., Petacchi F., Mele M., Serra A., Secchiari P. & Benvenuti D. (2006). Effect of dietary fat quality on C18:1 fatty acids and conjugated linoleic acid production: an in vitro rumen fermentation study. *Anim. Feed Sci. Technol* (127) 268–282.
- Burton G. W.; & Ingold K.U. (1986). Vitamin E: application of the principles of physical organic chemistry to the exploration of its structure and function. *Accounts of Chemical Research* (19) 194–201.
- Burt S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology.* (94) 223–253
- Busscher H. J., Weerkamp A. H., van der Mei H. C., van Pelt A. W. J., de Jong H. P., & Arends J. (1984). Measurement of the surface free energy of bacterial cell surfaces and its relevance for adhesion. *Appl. Environ. Microbiol.* (48) 980-983.

- Calabrese G. (2002). Effets de l'huile d'olive vierge extra sur la santé. *Olivae* 2002.
- Campbell L.V., Marmot P. E., Dyer J. A., Borkman M., Storlien L. H. (1994). The high monounsaturated fat diet as a practical alternative for non-insulin-dependent diabetes mellitus. *Diabetes Care*. (17) 177-82.
- Canizares P., Martínez L., Paz R., Sáez C., Lobato J., & Rodrigo M. A. (2006). Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. (81) 1331–1337
- Catalano M. (1968). The Olive Oil Triglyceride Structures Obtained by Combined Chromatographic Techniques, *Riv. Ital. Sost. Grasse*. 45.
- CE (2568/1991). Commission Regulation on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Off J Eur Commun*. (248) 1-82.
- Cert A., Moreda W., & García-Moreno J. (1997). "Determinación de esteroides y alcoholes triterpénicos en aceite de oliva mediante separación de la fracción por cromatografía líquida de alta eficacia y análisis por cromatografía de gases", *Estandarización del método analítico. Grasas y Aceites*. (48) 207–218.
- Chappuis J. (1974). Contribution à l'étude du mouillage – Application aux problèmes de lubrification, Thèse de doctorat de Lyon.
- Chatti I. B., Limem I., Boubaker J., Skandrani I., Kilani S., Bhourri W., Ben Sghaier M., Nefatti A., Ben Mansour H., Ghedira K., & Chekir-Ghedira L. (2009). Phytochemical, Antibacterial, Antiproliferative, and Antioxidant Potentials and DNA Damage-Protecting Activity of *Acacia salicina* Extracts. *Journal of Medicinal Food*. (12) 675–683.
- Cheftel J. C., & Cheftel H. (1992). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Paris : Lavoisier. 1992 (Tec & doc).
- Chimi H. (2001). Qualité des huiles d'olive au Maroc : enquête nationale et analyse au laboratoire. *Bulletin Mensuel d'information du programme National de Transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA)*. (79) 1-3.
- Chimi H. (2006). Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité, *Bulletin Mensuel d'information du programme National de Transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA)*. (141) 1-4.
- Choe E., & Min D. B. (2006). Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Food Sci. And Food Saf*. 5 (4) 169–186.
- Cinquanta L., Esti M., & Notte E. L. (1997). Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *J. Am Oil Chem Soc*. (10) 1259-1264.
- CODEX Alimentarius Commission. (2003). Stan 33, 1981, revised 2.
- COI T. 20/Doc. N°15/Rév.1. (1996). Évaluation organoleptique de l'huile d'olive vierge. 1-10.
- COI T. 15/NC n° 3/Rév. 6. (2011). Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux l'huiles de grignons d'olive.
- COI T. 15/NC n° 3/Rév. 4. (2009). Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignons d'olive.
- COI/T.20/DOC. 24. (2011). Preparation of the fatty acid methyl esters from olive

oil and olive-pomace oil.

Combe N., & Rossignol-Castera A. (2010). Vegetable oils and frying. *Cahiers de nutrition et diététique*. (45) 44-51.

Cornforth J. W. (2002). Sterol biosynthesis: The early days. *Biochemical and Biophysical Research Communication*. (292) 1129–1138.

Costa F. (2002). Non-pharmacological treatment of hypertension in women; *journal of hypertension*. 20 (2) 57-61.

Covas M.I. (2007). Olive oil and the cardiovascular system. *Pharmacological research* (55) 175–186.

Criado M. N., Motilva M. J., Goni M., & Romero M.P. (2007). Comparative study of the effect of the maturation process of the olive fruit on the chlorophyll and carotenoid fractions of drupes and virgin oils from Arbequina and Farga cultivars. *Food chemistry*. (100) 748-755.

Cuvelier M. E., & Maillard M. N. (2012). Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oléagineux Corps Gras Lip*. 19 (2) 125-132.

D'imperio M., Dugo G., Alfa M., Mannina L., & Segre A. L. (2007). Statistical analysis on Sicilian olive oils. *Food Chemistry*. (102) 956–965.

Dagnelie P. (1975). *Théorie et méthodes statistiques – Applications agronomiques*. Les Presses Agronomiques de Gembloux. 463 pp.

Del Carlo M., Sacchetti G., Di Mattia C., Compagnone D., Mastrocola D., Liberatore L., & Cichelli A. (2004). Contribution of the phenolic fraction to the antioxidant and oxidative stability of olive oil. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. (52) 4072.

De Leonardis A., Macciola V., Lembo G., Aretini A., & Nag A. (2007). Studies on oxidative ydrolysable of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. *Food Chemistry*. (100) 998-1004

De Lorgeril M., Salen P., Martin J. L., Monjaud I., Delaye J., & Mamelle N. (1999). Mediterranean diet, traditional risk factors, and the rate of cardiovascular complications after myocardial infarction: final report of the Lyon Diet Heart Study. *Circulation*. 99 (6) 779-85.

De Luca M., Terouzi W., Ioele G., Kzaiber F., Oussama A., Oliverio F., Tauler R., & Ragno G. (2011). Derivative FTIR spectroscopy for cluster analysis and classification of morocco olive oils. (124) 1113-1118.

Dhifi W., Angerosa F., Serraiocco A., Oumar I. Hamrouni I., & Marzouk B. (2005). Virgin olive oil aroma : Characterization of some Tunisian cultivars. *Food Chemistry*. (93) 697-701.

Di Giovacchino L. (2000). Technological Aspects. In: *Handbook of olive oil: Analysis and properties*. Harwood, J. et Aparicio, R. Edition: An Aspen Publication, USA, 17-59.

Djelal C. (1991). *Analyse du phénomène de frottement des mélanges eau/argile concentrés contre des surfaces métalliques*, Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.

DPA. (2012). *Production oléicole définitif au titre de la campagne 2011/2012 et prévisionnel 2012/2013 de la région Tadla Azilal*. Direction provinciale de l'agriculture,

20p.

DPV/MAPM. (2012). Rapport principal. Description générale de l'oléiculture au Maroc. (2012). Direction de Production Végétale, Ministère de l'Agriculture et de la pêche maritime, Département de l'Agriculture.

DSS/ MAPM. (2013). Veille économique- Secteur oléicole Septembre 2013. Direction de la Stratégie et des Statistiques, Ministère de l'Agriculture, et de la Pêche Maritime.

Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M., (2008). Proposition de classement des sources végétales d'acides gras en fonction de leur profil nutritionnel. *Oléagineux Corps gras Lipides*. (15) 56-75.

Duncan D.B. (1955). Multiple range and multiple F tests. *Biometrics*. (11) 1-42.

Dupré A. (1869). *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier– Villars. Paris. 367-370.

EC. (2008). Characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Official Journal of European Union*. (178) 11–16.

Edwin N. Frankel. (2011). Nutritional and biological properties of extra virgin olive oil. *J. AGRIC .Food Chem*. 59 (3) 785-792.

EEC. (2003). Characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods. Regulation EEC/1989/2003. *Offic. J. Eur. Commun*. (295) 57–66.

Elbir M., Oukrich J., Moubarik A., Amhoud A., Fakir M., Berkani M., Naciri Bennani M., & Mbarki M., (2014a). Chemometric authentication of Moroccan Picholine virgin olive oil by automatic classification based on the composition of fatty acids and sterols. *J. Mater. Environ. Sci*. 5 (1) 101-110.

Elbir M., Amhoud A., Houllali I., Moubarik A., Hasib H., Jaouad A., & Mbarki M., (2014b). Caractérisation et classification des huiles d'olives monovariétales de deux régions au Maroc. *J. Mater. Environ. Sci*. 5 (2) 565-570.

Esti M., Cinquanta L., & La Notte E. (1998). Phenolic compounds in different olive varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (46) 32-35.

Fedeli E., (1977). Lipids of olives. *Progress in the chemistry of Fats and Other Lipids*, edited by R.T. Hilman, Academic Press, Oxford, 57-74.

Ferreiro L., & Aparicio R. (1992). Influencia de la altitud en la composición química de los aceites de oliva vírgenes de Andalucía. *Ecuacione/8*s matemáticas de clasificación. Grasas y Aceites*. 43(3) 149-156.

Fiorina M., & Nizzi F. (1991). The spread of olive farming. *Olivae*. (44) 9.

Forcadell M. L., Servili M., Comax M., Miguel X., De la Torre M. C. (1987). Determination du tyrosol et de l'hydroxytyrosol dans les Huiles Vierges d'olive. *Rev. Franc. Corps Gras*. (34) 547.

Galeano Diaz T., Durán Merás I., Sanchez Casas J., & Alexandre Franco M.F. (2005). Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods. *Food Control*. (16) 339-347.

Galli C., Visioli F. (1999). Antioxidant and other activities of phenolics in olives/olive oil, typical components of the hydrolysable diet. *Lipids* 34 (supplement), S23–

S26.

Gandul-Rojas B., & Mínguez-Mosquera M.I. (1996). Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (72) 31-39.

Garcia J. M., Yousfi K., Mateos R., Olmo M., & Cert A. (2001). Reduction of oil bitterness by heating of olive (*Olea europaea* fruits). *J. Agric. Food Chem.* (49) 4231-4235.

Garcia-Villalba R., Carrasco-Poncorbo A., Oliveras-Ferraro C., Vasquez-Martin A., Menéndez J. A., Segura-Carretero A., & Fernandez-Gutiérrez A. (2010). Characterisation and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils with anticancer properties by a rapid LC-ESI-TOF MS method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 51 (2) 416-429.

García J. M., Sella S., & Pérez-camino M.C. (1996). Influence of fruit ripening on olive oil quality. *J. Agric. Food Chem.* (44) 3516– 3520.

Gardner C. D., & Kraemer H. C. (1995). Monounsaturated versus polyunsaturated dietary fat and serum lipids. A meta-analysis. *Arterioscler Thromb Vasc Biol.* 15 (11) 1917-27.

Garg A., Bonanome A., Grundy S. M., Zhang Z. J., & Unger R. H. (1988). Comparison of highcarbohydrate diet with a high-monounsaturated-fat diet in patient with non-insulin dependent diabetes mellitus. *New Engl. J. Med.* (319) 829-34.

Gentilcore D., Chaikomin R., Jones K. L., Russo A., Feinle-Bisset C., Wishart J. M., Rayner C. K., Horowitz M. (2006). Effects of fat on gastric emptying of and the glycemic, insulin, and incretin responses to a carbohydrate meal in type 2 diabetes. *Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*. (91) 2062.

Gigliotti C., Daghetta A., & Sidoli A. (1993). Indagine conoscitiva sul contenuto trigliceridico di oli extra vergini di oliva di varia provenienza. *Rivista Italiana della Sostanza Grasse*. (LXX) 483-489.

Gimeno E., Castellote A. I., Lamuela-Raventós R. M., De la Torre M. C., & López-Sabater M.C. (2002). The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, tocopherol, and β -carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry*. (78) 207-211.

Gómez-Alonso S., Fregapane G., Salvador M.D. & Gordon M. H. (2003). Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying. *Journal of agricultural and food chemistry*. (51) 667–672.

Good R.J. (1960). Theory for estimation of surface interfacial energy. III. Estimation of surface energy of solids from contact angle data. *J. Phys. Chem.* (64) 561.

Grigoriadou K., Vasilakakis M., & Eleftheriou E. P. (2002). In vitro propagation of the Greek olive cultivar 'Chondrolia Chalkidikis'. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*. (71) 47-54.

Guilland J.C. (2003). Répartition des vitamines dans la nature. In: *Les vitamines dans les Industries Agro-Alimentaires*. Bourgeois, C. Eds: Tec et Doc. Lavoisier, Paris. 40-52.

Gutfinger T. (1981). Polyphenols in olive oils. *Journal of American Oil Chemists Society*. (58) 966.

- Gutiérrez F., Jimenez B., Ruiz A., & Albi MA. (1999). Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. *J. Agric. Food Chem.* (47) 121-127.
- Gutiérrez F., Varona I. & Albi M. A. (2000). Relation of acidity and sensory quality with sterol content of olive oil from stored fruit. *J. Agric. Food Chem.* (48) 1106–1110.
- Gutiérrez F., Arnaud, T. & Albi A. M. (1999). Influence of ecologic cultivation on virgin olive oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (76) 617–621.
- Haddada F. M., Krichène D., Manai H., Oueslati I., Daoud D., & Zarrouk M. (2008). Analytical evaluation of six monovarietal virgin olive oils from Northern Tunisia. *J. Lipid Sci. Technol.* (110) 905-913.
- Hamadi F., Latrache H., Mabrouki M., El Ghmari A., Outzourhit A., Ellouali M., & Chtaini A. (2005). Effect of pH on distribution and adhesion of *Staphylococcus aureus* to glass. *J Adhesion Sci Technol.* (19) 73–85.
- Hamdi H. K., & Castellon R. (2005). Oleuropein, a non-toxic olive iridoid, is an anti-tumor agent and cytoskeleton disruptor. *Biochemical and biophysical research communications.* (334) 769–778.
- Harwood J., & Aparicio R. (2000). *Handbook of olive oil – Analysis and properties*, An Aspen publication, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland, 1- 513.
- Hilali M. (2008). Contribution à la valorisation de l’arganier (*Argania spinosa* (L.,) *sapotaceae*) : Etude de la composition chimique de l’huile d’argane en fonction de son mode d’extraction et de son origine de production. Analyse multicritère pour la recherche d’adultération de l’huile d’argane. Etude des composés phénoliques de la pulpe du fruit de l’arganier. Thèse de Doctorat National. Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal.
- Hilman R.T., Academic Press, Oxford, 57-74.
- Hrncirik K., & Fritsche S. (2005). Relation between the endogenous antioxidant system and the quality of extra virgin olive oil under accelerated storage conditions. *J. Agric. Food. Chemistry.* (53) 2103–2110.
- ISO 661 : (2003). Corps gras d’origine animale et végétale. Préparation de l’échantillon pour essai.
- ISO 3960 : (2007). Corps gras d’origines animale et végétale –Détermination de l’indice de peroxyde –Détermination avec point d’arrêt iodométrique.
- ISO 3960 : (1996). Corps gras d’origine animale et végétale-Détermination de l’indice d’acidité et de l’acidité : 1996.
- Jackman R. J., Duffy D. C., Ostuni E., Willmore N. D., & Whitesides G. M. (1998). Fabricating large arrays of microwells with arbitrary dimensions and filling them using discontinuous dewetting, *Anal. Chem.* 70 (11) 2280-2287.
- Jacotot B. (2001). Intérêt nutritionnel de l’huile d’olive. *Olivae* 2001. (86) 27-9.
- Jakab A., Heberger K., & Forgacs E. (2000). Comparative analysis of different plant oils by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* (976) 255–263.
- Jouve AM. (2002). Cinquante ans d’agriculture marocaine. In : Blanc P, ed. *Du Maghreb au Proche-Orient, les défis de l’agriculture*. Paris : L’Harmattan, 2002. 51-71.

Judde A. (2004). Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. 11 (6) 414-418

Kalua C. M., Allen M. S., Bedgood Jr D. R., Bishop A. G., Prenzler P. D., & Robards K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*. (100) 273-286

Keys A. (1980). Seven countries: A multivariate analysis in death and coronary heart disease, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, USA.

Kiritsakis A.K. (1998). Composition of olive oil. In *Olive Oil from the tree to the table*. Second Edition. Food and Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, 006611, USA. 113-154.

Kiritsakis A. & Markakis P. (1987). Olive oil: a review. *Adv. Food Res.* (31) 453-482.

Kiritsakis A. K. (1998). Flavour components of olive oil. A review. *Journal of the American Oil Chemists Society*. (75) 673.

Koutsaftakis A., Kotsifaki F., & Stefanoudaki E. (1999). Effect of extraction system, stage of ripeness, and kneading temperature on the sterol composition of virgin olive oils. *JAOCS*. (76) 1477-1481.

Kratz M., Cullen P., Kannenberg F., Kassner A., Fobker M., Abuja P. M., Assmann G., Wahrburg U. (2002). Effects of dietary fatty acids on the composition and oxidizability of low-density lipoprotein. *Eur J Clin Nutr* . 56 (1) 72-81.

Kubow S. (1992). Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods. *Free radical biology and Medicine*. (12) 63-81

Laguerre M., Lopez-G I. L. J., Lecompte J., Pina M., & Villeneuve P. (2007). Outils d'évaluation in vitro de la capacité antioxydante. *Oléagineux Corps Gras Lipides*. 14 (5) 278-292.

Lavee S., & Wodner M. (1995). The effect of growing region, maturation and fruit handling on oil quality of cv. "Nabali" olives in West Bank Mountains", *Agr Med*. (125) 395-403.

Lavielle L. (1990). *Energie de surface des solides : Aspects théoriques et pratiques*, Centre de Recherches sur la Physico-chimie des Surfaces Solides.

Leardi R., & Paganuzzi V. (1987). Caratterizzazione dell'origine di oli di oliva extravergini mediante metodi chemiometrici applicati alla frazione sterolica. *Rivista Italiana dell Sostanza Grasse*. (LXIV) 131-136.

Lecerf J. M. (2011). Les huiles végétales particularités et utilités. *Médecine des maladies Métaboliques*. 5 (3) 257-262.

Legrand P., Bourre J. M., Descomps B., Durand G., & Renaud S. (2001). Lipides. In : *Martin (2001) Apports nutritionnels conseillés pour la population française*. Tec & Doc. 63-83.

Libessart L. (2006). Influence des composées chimiques des agents de démoulage sur l'interface coffrage/béton – Impact sur l'esthétique des parements en béton, Thèse de doctorat de l'université d'Artois à Béthune.

Lifshitz E. M. (1955). *Teoria molekoularmircil pritiagenia megdou.tverlimi telami*.

Zurnal Eksperimental nojiteoric Eskorfiziki. 29-84.

Lopez-Segura F., Velasco F., Lopez-Miranda J., Castro P., Lopez R., & Blanco A. (1996). Monounsaturated fatty acid-enriched diet decreases plasma plasminogen activator inhibitor type 1. *Arterioscler. Thromb. Vac. Biol.* (16) 82-88.

Loussert R., & Brousse G. (1978). *L'olivier, Techniques agricoles et production méditerranéenne*. G. P. Maisonneuvre et Larose, Paris, France. 464.

Loussert R. (1988). *L'oléiculture marocaine : situation actuelle et perspective d'avenir. L'économie de l'olivier*. Paris : CIHEAM. 79.

Luaces P., Pérez A. G., & Sanz C. (2003). Role of olive seed in the biogenesis of virgin olive oil aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (51) 4741-4745.

Mac-Oils. (2009). sixth framework programme priority 5 food quality and safety priority, call 4-c specific support action. Mapping and Comparing Oils. The scientific handbook.

Machlin L. G. (1980). *Vitamin E. A comprehensive treatise*, Marcel Dekker, New-York.

MADRPM. (2006). *L'oléiculture: Levier du développement agricole*. IV salon international de l'olivier « Olea 2006 » Marrakech. 25-28 Mai.

Maestro-Duran R., Leona-Cabello R., Ruiz-Gutierrez V., Fiestas P., Vasquez-Roncera A., & Grasas y Aceites. (1994). Glucósidos fenólicos amargos de las semillas del olivo (*Olea europaea*) = Bitter phenolic glucosides from seeds of olive (*Olea europaea*). 45 (5) 332.

Marmur M. (1983). Equilibrium and spreading of liquids on solid surfaces. *Adv Colloid Interface Sci.* 19 (1-2) 75–102.

Martin A. (2001). *Apports Nutritionnels Conseillés (ANC) pour la population française*. 3ème édition. Editions Tec &Doc.

Martínez de Victoria E., & Mañas M. (2001). El aceite de oliva en la dieta y salud humanas. In D. Barranco, R. Fernández-Escobar, & L. Rallo (Eds.), *El cultivo del olivo*. Madrid: MundiPrensa. 663–684.

Mensink R. P., Katan M. B. (1992). Effect of dietary fatty acids on serum lipids and lipoproteins. A meta-analysis of 27 trials. *ArteriosclerThromb* August. 12 (8) 911-9.

Mili S., (2006). Olive oil marketing on Non-traditional markets: prospects and strategies. *New Medit.* (5) 27.

Miles E. A., Zoubouli P., & Calder P. C. (2005). Differential anti-inflammatory effects of phenolic compounds from extra virgin olive oil identified in human whole blood cultures. *Nutrition.* (21) 389–394

Montedoro G., Servili M., Baldioli M., & Miniati E. (1992). Simple and Hydrolyzable phenolic compounds in virgin olive oil. 1. Their extraction, separation, and quantitative and semi quantitative evaluation by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* (40) 1571-1576.

Mordret f., coustille j. l., & lacoste f. (1997). *Quality controls and analysis of olive oil: physical and chemical methods*.

Morin O., & Pagès-Xatart-Parès X. (2012). *Huiles et corps gras végétaux :*

ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. OCL 2012. 19 (2) 63-75.

Muriana F. J. G., & Ruiz-Gutierrez V. (1989). Effects of n-6 and n-3 polyunsaturated fatty acids ingestion on rat liver membrane-associated enzymes and fluidity. *J. Nutr. Biochem.* (3) 659-663.

Mustad V. A., & Kris-Etherton A. (2000). Beyond cholesterol-lowering: deciphering the benefits of dietary intervention on cardiovascular disease. *Curr. Atheroscler. Rep.* (2) 461- 6.

Narayan Prabhu K., Fernades P., & Kumar G. (2009). Effect of substrate surface roughness on wetting behaviour of vegetable oils. *Materials and Design.* (30) 297–305.

Nefzaoui A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits », séminaire sur « l'économie de l'olivier ». Tunis, 20-22 janvier, *Science et Technique, Olivae* n° 19.

Norme AFNOR (1984). Corps gras–graines oléagineuses- produits dérivés, 4ème édition, Paris, 459.

Olivier A. S., (2001). Un arbre et une culture au cœur de la Méditerranée. *La Méditerranée.* Paris. Ed. Du Temps. 113–128.

Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., & Guérère M. (2006). Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions, and chemometrics. *Food Chem.* (97) 382-393.

Ollivier D., Pinatel C., Artaud J., Durbec J-P., Franceschi F., Richard M., Petit C., Guérère M., (2005). Caractérisation sensorielle et chimique d'huiles d'olive vierges de cinq AOC françaises. *Nouvel Olivier Mars-Avril.* 4-12.

Ollivier D. (2003). Recherche d'adultération dans les huiles végétales: application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (10) 315-320.

Osman M., Metzidakis I., Girasopoulos G., & Kiritsakis A. (1994). Quantitative changes in olive oil of fruits collected from trees grown at two altitudes. *Rivista Italiana Sostanze Grasse.* (LXXI) 187–189.

Ouni Y., Flamini G., Issaoui M., Ben Youssef N., Pier Luigi C., Hammami M., Douja D., & Zarrouk M. (2011a). Volatile compounds and compositional quality of virgin oil from Oueslati variety: Influence of geographical origin. *Food chem.* (124) 1770-1776.

Ouni Y., Taamalli A., Gómez-Caravaca A. M., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., & Zarrouk M. (2011b). Characterisation and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils according to their geographical origin by a rapid and resolute LC–ESI-TOF MS method. *Food chem.* (127) 1263-1267.

Owen R.W., Giacosa A., Hull W.E., Haubner R., Spiegelhalder B., & Bartsch H. (2000). The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil *European. Journal of Cancer.* (36) 1235- 1247.

Owen, R.W., Mer W., Giacosa A., Hull W. E., Spiegelha B., & Burtsch H. (2003). Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes. *Food and chemical toxicology.* (41) 703–717.

Palasantzas G., & De Hosson J. Th. (2001). Wetting on rough surfaces », *Acta*

Materialia. (49) 3533-3538.

Paquette G., Kupranycz D. B., & Van de Voort F. R. (1985). The mechanisms of lipid autoxidation. II. Non volatile secondary oxidation products= Mécanismes de l'autoxydation des lipides. II. Les produits secondaires d'oxydation non volatils. Canadian Institute of Food Science and Technology journal. (18) 197–206

Pardo J. E., Cuesta M. A., & Alvarruiz A. (2007). Evaluation of potential and real quality of virgin olive oil from the designation of origin “Aceite Campo de Montiel” (Ciudad Real, Spain). Food Chem. (100) 977–984.

Parillo M., Rivellese A. A., Ciardullo A. V., Capaldo B., Giaco A., & Genovese S. (1992). A high monounsaturated fat/low-carbohydrate diet improves peripheral insulin sensitivity in non-insulin-dependent diabetic patients. Metabolism. (41) 1373-78.

Parlati M. V., Perri E., Palopoli A., & Rizzuti B. (1994). Further observations on oil quality of Calabrian olive cultivars. Acta Hort. (356) 327–330.

Paull R. E., & Chen N. J., (2000). Heat treatment and fruit ripening. Postharvest. Biology and Technology. (21) 21-37.

Pelletier X., Belbraouet S., & Mirabel D. (1995). A diet moderately enriched in phytosterols lowers plasma cholesterol concentrations in normocholesterolemic humans. Ann Nutr Metab. (39) 291-295.

Pereda M., Amica G., & E. Marcovich N. (2012). Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. Carbohydrate Polymers. (87) 1318– 1325.

Pérez-Jiménez F., Lopez-Miranda J., Mata P. (2002). Protective effect of dietary monounsaturated fat on arteriosclerosis : beyond cholesterol. Atherosclerosis. (163) 385-98.

Pérez-Jiménez F., Castro P., Lopez-Miranda J., Paz-Rojas E., Blanco A., & Lopez-Segura F. (1999). Circulating levels of endothelial function are modulated by dietary, monounsaturated fat. Atherosclerosis. (145) 351-8.

Perona JS, Canizares J, Montero E, Sanchez-Dominguez JM, Catala A, Ruiz-Gutierrez V. (2004). Virgin olive oil reduces blood pressure in hypertensive elderly subjects. Clinical Nutrition. (2) 191-200.

Perona J. S., Cabello-Moruno R., & Ruiz-Gutierrez V. (2006). The role of virgin olive oil components in the modulation of endothelial function. The Journal of nutritional biochemistry .(17) 429–445

Polzonetti V., Egidi D., Vita A., Vincenzetti S., & Natalini P. (2004). Involvement of oleuropein in (some) digestive metabolic pathways. Food chem. (88) 11–15.

Psomiadou E., & Tsimidou M. (2002). Stability of virgin olive oil 1. Autoxidation studies. J. Agric. and Food Chem. (50) 716–721.

Psomiadou E., Karakostas K., Blekas G., Tsimidou M. Z., & Boskou D. (2003). Proposed Parameters for Monitoring Quality of Virgin Olive Oil (Koroneiki cv). Eur. J. Lipid. Sci. Technol. (105) 403-409.

Psomiadou E., Tsimidou M., Boskou D. (2000). α -Tocopherol Content of Greek Virgin Olive Oils. J. Agric. Food Chem. (48) 1770-1775.

Rahmani M. (2007). Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides.

Les technologies de laboratoire 18–21.

Ranalli A., & Martinelli N. (1995). Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold. Transformation yield. *Grasas y Aceites*. (46) 255-263.

Ranalli A., Ferrante M. L., De Mattia G., & Costantini N. (1999). Analytical evaluation of virgin olive oil of first and second extraction. *J. Agric. Food Chem.* 47 (2) 417-424.

Ranalli A. (1989). Aspects et problèmes se rattachant au stockage et à la conservation de l'huile d'olive. *Olivae*. (272) 11.

Ranalli A., & Angerosa F. (1996). Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. (73) 417-422.

Rasmussen O. W., Thomsen C., Hansen K. W., Vesterlund M., Winther E., Hermansen K. (1993). Effects on blood pressure, glucose, and lipid levels of a high-monounsaturated fat diet compared with a high-carbohydrate diet in non-insulin-dependent diabetic (NIDDM) subjects. *Diabetes Care*. (16) 1565-71.

Rivera del A Iamo R. M., Fregapane G., Aranda F., Gómez-Alonso S. & Salvador M. D. (2004). Sterol and alcohol composition of Cornicabra virgin olive oil: The campesterol content exceeds the upper limit of 4% established by EU regulations. *Food Chem.* (84) 533–537.

Romani A., Mulinacci N., Pinelli P., Vincieri F. F., & Cimato A. (1999). Polyphenolic content in five Tuecany cultivars of *Olea europaea* L. *J. Agric. Food Chem.* (47) 964-967.

Ruiz-Gutierrez V., Muriana F. J., Guerrero A., Cert A. M., Villar J. (1996). Plasma lipids, erythrocyte membrane lipids and blood pressure of hypertensive women after ingestion of dietary oleic acid from two different source. *J. Hypert.* (14) 1483-90.

Runcio A., Sorgona L., Mincione A., Santacaterina S., & Poiana M. (2008). Volatile compounds of virgin olive oil obtained from Italian cultivars grown in Calabria. Effect of processing methods, cultivar, stone removal, and antracnose attack. *Food Chem.* (106) 735–740.

Sacks F. M., & Katan M. (2002). Randomized clinical trials on the effects of dietary fat and carbohydrate on plasma lipoproteins and cardiovascular disease. *The American Journal of Medicine*. 113: 13-24 (S).

Salas J., Pastor M., Castro J., & Vega V. (1997). Influencia del riego sobre la composición y careterísticas organolépticas del aceite de oliva. *Grasas y Aceites*, 48 (2) 74-82.

Salvador M. D., Aranda F., & Gomez-Alonso S. (2003). Fregapane G. Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. *Food Chem.* (80) 359-366.

Salvador, M.D., Aranda, F., & Fregapane G. (2001). Influence of fruit ripening on Cornicabra virgin olive oil quality a study of four successive crop seasons. *Food Chem.* (73) 45–53.

Sánchez Casas J., Osorio Bueno E., Montañó García A. M., & Martínez Cano M. (2004). Sterol and erythrodiol+uvaol content of virgin olive oils from cultivars of Extremadura (Spain). *Food Chem.* (87) 225–230.

- Sander D. B., Addis P. B., Park S. W., & Smith D. E. (1989). Quantification of cholesterol oxidation products in a variety of foods. *Journal of Food Protection*. (52) 109–114.
- Schiratti G. (1999). Présentation de l'étude sur l'influence des variables environnementales, agronomiques et technologiques sur les caractéristiques et les niveaux des composants majeurs de l'huile d'olive extra vierge. *Olivae*. (79) 38–40.
- Serrano P., Yago M. D., Manas M., Calpena R., Mataix J., & Martinez-Victoria E. (1997). Influence of type of dietary fat (olive and sunflower oil) upon gastric acid secretion and release of gastrin, somatostatin, and peptide YY in man. *Digestive diseases and sciences*. (42) 626–633.
- Servili M., & Montedoro G. (2002). Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *European Journal Lipid Science and Technology*. (104) 602.
- Shahidi F., Wanasundara U.N. & Amarowicz R. (1994). Natural antioxidants from low-pungency mustard flour. *Food research international*. (27) 489–493.
- Shiel P.M., Sreerama Y. N., & Gopala Krishna A. G. (2004) Storage stability evaluation of some packed vegetable oil blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81 (12) 1125-1129.
- Silvers K.M., Woolley C.C., Hamilton F.C., Watts P.M. & Watson R.A. (2005). Randomised double-blind placebo-controlled trial of fish oil in the treatment of depression. Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids. (72) 211–218.
- Sirtori C. R., Tremoli E., Gatti E., Montanari G., Sirtori M., & Colli S. 1998. Controlled evaluation of fat intake in the Mediterranean diet : Comparative activities of olive oil and corn oil on plasma lipids and platelets in high-risk patients. *Am. J. Clin. Nutr.* (44) 635-42.
- SNIMA: Service de normalisation industrielle. (2003). Corps gras d'origine animale et végétale- Huiles d'argane. Spécifications, Norme Marocaine NM 08.5.090. Rabat (Morocco).
- Tanouti K., Serghini Caid H., Abid M., Mihamou A., Khiar M., Hachem M. E., Bahetta Y., & Elamrani A. (2011). Isly Huile d'Olive Vierge Analyse des Triglycérides et Composition en Acides Gras. *Les technologies de laboratoire*. (23) 58-63.
- Tanouti K., Elamrani A., Serghini Caid H., Khalid A., Bahetta Y., Benali A., Harkous M., & Khiar M. (2010). Caractérisation d'huiles d'olive produites dans des coopératives pilotes (Iakrarma et Kenine) au niveau du Maroc oriental. *Les technologies de laboratoire*. (5) 18-26.
- Tateo E., Brunelli N., Cucurachi S., & Ferillo A. (1993). New trends in the study of the merits and shortcomings of olive oil in organoleptic terms, in correlation with the GC/MS analysis of the aromas In *Food Flavours, Ingredients and Composition*, G Charalampous, editor, Elsevier Science publishers B V Amsterdam.
- Tawfik M. S., & Huyghebaert A. (1999). Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chem.* (64) 451–459.
- Tchiegang C., Dandjouma A., Kapseu C., & Parmentier M. (2005). Optimisation de l'extraction de l'huile par pressage des amandes de Ricinodendron heudelotii Pierre ex Pax. *J. Food Eng.* (68) 79.
- Tchiegang C., Ngo O. M., Dandjouma A., & Lapse C. (2004). Qualité et stabilité de l'huile extraite par pressage des amandes de ricinodendron heudelotti (Bail.) pierre ex pax

pendant La conservation a température ambiante. *J. Food Eng.* (62) 69-77.

Temme E. H., Mensink R.P., & Hornstra G. (1999). Effects of diets enriched in lauric, palmitic or oleic acids on blood coagulation and fibrinolysis. *Thromb. Haem.* (81) 259-63.

Terral J. F. (1997). La domestication de l'Olivier en Méditerranée nord -occidentale : approche morphométrique et implications paléoclimatiques. Thèse de doctorat national, Université de Montpellier II, France, 136 pages.

Thompson L.U., Seidl M. M., & Rickard S. E. (1996). Antitumorigenic effect of a mammalian lignan precursor from flaxseed. *Nutr. Cancer.* (26) 159-65.

Topallar H., Bayrak Y., & Işcan M. (1997). A kinetic study on the autoxidation of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* (74) 1323–1327

TOUS, J. and ROMERO, A. 1994. Cultivar and location effects on olive oil quality in Catalonia (Spain). *Acta Hortic.* (356) 323–326.

Tsimidou M. & Karakostas K. X., (1993). Geographical classification of Greek virgin olive oil by non-parametric multivariate evaluation of fatty acid composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* (62) 253-257.

Tsimidou M., Papadopoulos G., Boskou D. (1992). Phenolic compounds and stability of virgin olive oil. Part I. *Food Chem.* (45) 141-4.

Tuck K. L., & Hayball P. J. (2002). Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *Journal of Nutritional Biochemistry.* (13) 636-44.

Turpeinen A. M., & Mutanen M. (1999). Similar effects of diets high oleic or linoleic acids on coagulation and fibrinolytic factors in healthy humans. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* (9) 65-72.

Ulberth F., & Buchgraber M. (2000). Authenticity of fats and oils. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* (102) 687-694.

Uzzan A. (1984). Propriétés et emploi des huiles et graisses. Manuel d'alimentation humaine.

Van Oss C.J. (1996). Forces interfaciales en milieu aqueux. Masson, Paris.

Van Oss C. J., Chaudhury M. K., & Good R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem.* 88 (6) 927-941.

Veillet S. (2010). Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : entre tradition et innovation. Thèse. Université d'avignon et des pays de vaucluse, France, 160 pages.

Velasco J., & Dobarganes C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology.* (104) 661–676.

Verhuis E., Servili M., Baldioli M., Schols H. A., Voragen A. G. J., & Francesco G. (2001). Effect of enzyme treatment during mechanical extraction of olive oil on phenolic compounds and polysaccharides. *Journal of Agriculture and Food Chemistry.* 49 (3) 1218–1223.

Verleyen T. (2002). Stability of minor components during vegetable oil refining. *Applied biological sciences: Chemistry.* University of Gent. Gant. 277.

Vianco P. T., & Frear D. R. (1993). Issues in the replacement of lead-bearing

solders. *JOM*. (45) 14-19.

Vichi S., Pizzale L., Toffano E., Bortolomeazzi R., & Conte L. (2001). Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by assessment of free sterols and triacylglycerols. *Journal of AOAC International*. (84) 1534–1541.

Vichi S., Pizzale L., Conte L. S., Buxaderas S., & Lopez-Tamames E. (2007). The occurrence of volatile and semi-volatile aromatic hydrocarbons in virgine olive oils from north–eastern Italy. *Food Control*. (18) 1204–1210.

Villier A., Genot C. (2006). Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. Edition Médicales et Scientifiques France. (4) 1-7.

Vinha A. F., Ferreres F., Silva B. M., Valentão P., Pereira J. A., Seabra R.M., & Andrade, P.B. (2005). Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): Influences of cultivar and geographical origin. *Food Chem*. (89) 561-568.

Viola P. (1987). Olive oil and health, International Olive Oil Council, Madrid, Spain.

Visioli F., Galli C. (1992). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *J. Agric. Food Chem*. (40) 4292.

Visioli F., & Galli C. (2002). Biological properties of olive oil phytochemicals. *Critical reviews in food science and nutrition*. (42) 209–221.

Visioli F., & Galli C. (2001). Antiatherogenic components of olive oil. *Current atherosclerosis reports* .(3) 64–67

Waterman E., & Lockwood B. (2007). Active components and clinical applications of olive oil. *Altern Med Rev*. (12) 331-342.

Wolff J. P. (1968). Manuel d'analyse des corps gras. Paris : éd. Azoulay 1998.

Wolff J. P. (1991). Analyse et dosage des lipides. Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires. IV: analyse des constituants alimentaires. Lavoisier, Paris (France): Tec et Doc.

Zarrouk M., Marzouk B., Ben Milled D. et Cherif A. (1996). Accumulation de la matière grasse de l'olive et effet du sel sur sa composition. *Olivae*. (61) 41-46.