

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Biotechnologies Végétale et Microbienne, Biodiversité et Environnement
Structure de Recherche : Laboratoire de Microbiologie et de Biologie Moléculaire
Discipline : Biologie
Spécialité : Sciences Biologiques et Agro-alimentaires

Présentée et Soutenue le : 05/10/2024
par :

EL HADDAD Youssra

Recherche des marqueurs physico-chimiques pour l'authentification et le contrôle qualité de l'huile d'argane

Devant le JURY :

Souad EL HAJJAJI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Présidente / Rapportrice
Tarik OUCHBANI	MCH, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Leila MEDRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapportrice/ Examinatrice
Ferdaous BOUGHATTAS	MCF, Institut polytechnique UniLasalle - Beauvais	Examinatrice
Hicham ZAROUAL	Dr, C.F.C. Engineering S.A.R.L	Expert
Abdelkarim FILALI-MALTOUF	PES, Expert, Académie Hassan II des Sciences et Techniques de Rabat	Co-Encadrant
Bouchra BELKADI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2024 - 25

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Biotechnologies Végétale et Microbienne, Biodiversité et Environnement
Structure de Recherche : Laboratoire de Microbiologie et de Biologie Moléculaire
Discipline : Biologie
Spécialité : Sciences Biologiques et Agro-alimentaires

Présentée et Soutenue le : 05/10/2024
par :

EL HADDAD Youssra

Recherche des marqueurs physico-chimiques pour l'authentification et le contrôle qualité de l'huile d'argane

Devant le JURY :

Souad EL HAJJAJI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Présidente / Rapportrice
Tarik OUCHBANI	MCH, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Leila MEDRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapportrice/ Examinateur
Ferdaous BOUGHATTAS	MCF, Institut polytechnique UniLasalle - Beauvais	Examinateur
Hicham ZAROUAL	Dr, C.F.C. Engineering S.A.R.L	Expert
Abdelkarim FILALI-MALTOUF	PES, Expert, Académie Hassan II des Sciences et Techniques de Rabat	Co-Encadrant
Bouchra BELKADI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2024 - 25

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes parents, pour leur affection et leur amour profond. Puissent-ils trouver dans ce travail le fruit de leurs efforts et de leurs sacrifices, ainsi que le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon éternel attachement. Que Dieu les préserve en bonne santé.

Mes adorables frères et sœurs, pour leur présence et leur inspiration constante. Merci pour tous les moments partagés et pour le soutien indéfectible que vous m'avez toujours offert.

Mon mari, pour son soutien inconditionnel et sa patience. Tu as été mon confident et mon plus grand supporter. Merci pour ta compréhension, pour avoir cru en moi même lorsque je doutais. Ton amour et ta patience m'ont donné la force de persévérer. Je t'adore !

Mon cher ami Hicham Zaroual, pour son soutien et sa compréhension face à mes sautes d'humeur. Merci pour les nombreuses heures passées à discuter, à réviser et à m'encourager. Ton amitié est un véritable trésor.

Mon cher Professeur Filali-Maltouf Abdelkarim, pour vos encouragements, votre confiance et votre soutien constants.

Tous ceux qui me sont chers.

Qu'ils trouvent ici la preuve de ma profonde estime et mon immense amour...

Youssra ✍

AVANT-PROPOS

Ce projet doctoral a été mené au sein du laboratoire de Microbiologie et Biologie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Rabat, ainsi qu'au sein de l'équipe 9 « Relation structure-fonction au service de la formulation raisonnée des aliments et ingrédients » de l'Unité Mixte de Recherche Transfrontalière BioEcoAgro de l'Institut Charles Viollette (ICV) site-Artois (Ex-équipe Qualité et Sécurité des Aliments QSA de l'ICV). Il a été supervisé pendant trois ans académiques, de 2018-2019 à 2020-2021, par le Professeur **Abdelkarim FILALI-MALTOUF**, et pendant trois ans de 2021-2022 à 2023-2024, par le Professeur Bouchra BELKADI. Ma profonde gratitude va avant tout à l'Université d'Artois d'avoir cru en ce projet et de m'avoir financé durant 9 mois et ce dans le cadre du programme ERASMUS+.

Au terme de ce travail, il m'est particulièrement agréable de remercier et d'exprimer ma reconnaissance envers un grand nombre de personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

Je remercie profondément Monsieur **Abdelkarim FILALI-MALTOUF**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Rabat, retraité et Membre Correspondant Honoraire à l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, lorsqu'il était encore directeur du LMBM. Je vous remercie pour vos conseils prodigués, votre aide précieuse et votre disponibilité. Mes vives reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de votre expérience et de votre rigueur scientifique et professionnelle. Merci pour les nombreuses discussions scientifiques constructives autour de mon sujet de thèse qui m'ont été précieuses pour l'avancement de mon travail. Je vous remercie pour tous les efforts que vous avez fournis pour me permettre de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Veuillez cher professeur bien trouver et accepter mes sincères remerciements pour votre temps, votre bienveillance, gentillesse et surtout votre engagement quasi paternel à mes côtés tout au long de ces années.

J'aimerais également exprimer mes remerciements les plus profonds à ma directrice de thèse Mme **Bouchra BELKADI** professeur à la Faculté des Sciences de Rabat pour sa bienveillance, son soutien et son aide à l'élaboration et le suivi de ce projet malgré ses nombreuses occupations. Je vous remercie pour vos encouragements, vos conseils et vos qualités pédagogiques et scientifiques. Ce fut et ça reste un réel plaisir de travailler à vos côtés.

Je remercie également Mme **Souad EL HAJJAJI**, Vice-doyenne de la recherche et de la coopération à la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa bienveillance et pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de rapporter mes travaux de recherche et de présider le jury de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Madame **Leila MEDRAOUI**, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, ainsi qu'à Monsieur **Tarik OUCHBANI**, professeur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan-II, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime également mes remerciements à Mme **Ferdaous BOUGHATTAS**, Maître de Conférences à l'institut polytechnique UniLaSalle Beauvais, d'avoir acceptée d'être l'examinatrice de mon travail de thèse. Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à cette thèse, le temps qu'elle a consacré à sa lecture, ainsi que pour ses suggestions et remarques judicieuses.

Mes remerciements les plus chaleureux au Dr **Hicham ZAROUAL**, pour son co-encadrement, son précieux apport et son implication dans la correction et l'amélioration de la qualité de mes publications scientifiques, malgré ses nombreuses occupations. Je suis également reconnaissante pour son soutien constant qui a grandement contribué à la réussite de cette thèse.

J'aimerais exprimer ma gratitude à Monsieur **Romdhane KAROUI**, Professeur à l'Institut Charles Violette (Université d'Artois), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour ses nombreux conseils et suggestions tant scientifiques que techniques.

Bien que cette thèse soit essentiellement un travail individuel, sa réalisation n'aurait pas été possible sans le soutien de mes collègues et en particulier Dr **Asma BEZZEZI**.

Enfin, j'aimerais exprimer ma gratitude à tous les chercheurs et spécialistes, trop nombreux pour les citer, qui ont pris le temps de discuter de mon thème de recherche. Chacun de ces échanges m'a aidé à faire avancer mon travail.

RÉSUMÉ

Dans le secteur de l'huile d'argane, la qualité et l'authenticité du produit, particulièrement l'huile d'argane, sont des critères de plus en plus pris en compte par les consommateurs. Un travail théorique pour comprendre la qualité de l'huile d'argane en étudiant le secteur, les techniques de conservation de l'huile d'argane, les réactions biochimiques et chimiques post récolte, les procédés d'extraction de l'huile d'argane, l'entreposage et les méthodes d'analyse de la qualité et de l'authenticité. La première partie de cette thèse a étudié la qualité et l'authenticité de 100 échantillons d'huile d'argane extra vierge (HAEV) collectés durant la campagne (2020) selon leur origine géographique (Chtouka Ait-Baha, Essaouira, Sidi-Ifni, Taroudant et Tiznit al). Les spectres de fluorescence, du moyen infrarouge (MIR), du proche infrarouge (PIR) et d'ultraviolet-visible (UV-visible) ont permis de discriminer les huiles selon leur origines géographique (100%, 92,33%, 99% et 98.67% respectivement). La deuxième partie a évalué le potentiel des méthodes spectrales à détecter la falsification de l'HAEV marocaine avec d'autres huiles végétales moins chères à des pourcentages qui varient de 1 et 50%. Une excellente prédiction du niveau de falsification ($R^2 = 0,99$; RPD = 9,43) avec une grande précision (RMSEP = 3,05%) a été obtenue grâce à la régression de moindres carrés partiels (PLSR) appliquée aux données de fluorescence. Des résultats similaires ont été obtenus avec les spectroscopies MIR, PIR et UV-visible. La troisième partie a étudié le suivie de la qualité de 20 échantillons sur 12 mois dans différents types d'emballage. L'analyse factorielle discriminante (AFD) appliquée aux spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430, 290 et 270 nm a permis de discriminer les échantillons selon leur durée d'entreposage et d'emballage avec une bonne classification de 96% et 86.67%, respectivement. Ces résultats ont été confirmés par la prédiction de la durée de stockage des HAEV. En effet, les spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430 nm a permis une excellente prédiction en appliquant la PLSR avec ($R^2 = 0.96$), la régression sur composantes principales (PCR) et la régression en machine à vecteurs de support (SVMR) avec ($R^2 = 0.92$). L'ensemble des résultats obtenus démontrent que les spectroscopies de fluorescence, MIR, PIR et UV-visible, combinées avec la chimiométrie, présentent un fort potentiel pour le développement de tests rapides et non destructifs pour évaluer la qualité et l'authenticité de l'HAEV marocaine.

Mots-clés : Huile d'argane extra vierge, fluorescence, infrarouge, ultraviolet-visible, qualité, falsification, authenticité, stockage, chimiométrie.

ABSTRACT

In the argane oil sector, product quality and authenticity, particularly of argane oil, are increasingly important criteria for consumers. This theoretical work aims to understand the quality of argane oil by studying the sector, conservation techniques, post-harvest biochemical and chemical reactions, extraction processes, storage, and methods for analyzing quality and authenticity. The first part of this thesis studied the quality and authenticity of 100 samples of extra virgin argane oil (EVAO) collected during the 2020 season according to their geographical origin (Chtouka Ait-Baha, Essaouira, Sidi-Ifni, Taroudant, and Tiznit). Fluorescence, mid-infrared (MIR), near-infrared (NIR), and ultraviolet-visible (UV-visible) spectra were used to discriminate oils based on their geographical origins (100%, 92.33%, 99%, and 98.67%, respectively). The second part evaluated the potential of spectral methods to detect the adulteration of Moroccan EVAO with cheaper vegetable oils in percentages ranging from 1% to 50%. Excellent prediction of the level of adulteration ($R^2 = 0.99$; RPD = 9.43) with high precision (RMSEP = 3.05%) was achieved through partial least squares regression (PLSR) applied to fluorescence data. Similar results were obtained with MIR, NIR, and UV-visible spectroscopies. The third part studied the quality monitoring of 20 samples over 12 months in different types of packaging. Discriminant factor analysis (DFA) applied to emission spectra acquired after excitation at 430, 290, and 270 nm allowed for the discrimination of samples based on their storage duration and packaging with good classification rates of 96% and 86.67%, respectively. These results were confirmed by predicting the storage duration of EVAO. Emission spectra acquired after excitation at 430 nm allowed for excellent prediction using PLSR ($R^2 = 0.96$), principal component regression (PCR), and support vector machine regression (SVMR) ($R^2 = 0.92$). Overall, the results demonstrate that fluorescence, MIR, NIR, and UV-visible spectroscopies, combined with chemometrics, have strong potential for developing rapid and non-destructive tests to assess the quality and authenticity of Moroccan EVAO.

Keywords: Extra virgin argane oil, quality, authenticity, falsification, fluorescence, infrared, ultraviolet-visible, storage, chemometrics.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACP	: Analyse en composantes principales	KNN	: Classification en k- plus proche voisins
AD-PLS	: Analyse discriminante par les moindres carrés partiels	MIR	: Moyen infrarouge
AD-OPLS	: Analyse discriminante des moindres carrés partiels orthogonaux	MSC	: Correction multiplicative par dispersion
AFD	: Analyse factorielle discriminante	PIR	: Proche infrarouge
ANOVA	: Analyse de variance	PLSR	: Régression des moindres carrés partiels
AOP	: Appellation d'origine protégée	R²	: Coefficient de détermination
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse	PCR	: Régression en composante principale
CPG-DIF	: Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme	RMSEP	: Erreur quadratique moyenne de la prédiction
CPG-SM	: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	SDOQ	: Signes distinctifs d'origine et de qualité
CPLHP	: Chromatographie en phase liquide à haute performance	SFF	: Spectroscopie de fluorescence frontale
CPLHP - DDLE	: Chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur à dispersion de lumière évaporative	SIMCA	: Modélisation indépendante douce par analogie de classe
HAV	: Huile d'argane vierge	SM	: Spectroscopie de masse
HAEV	: Huile d'argane extra vierge	SVM	: Machines à vecteurs de support
IGP	: Indication géographique protégée	SVMR	: Régression en machines à vecteurs de support
IP	: Indice de peroxyde	UV-Visible	: Ultraviolet - Visible
IR	: Infrarouge		

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Quelques exemples de l'utilisation des méthodes chromatographiques pour la détermination de la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane	17
Tableau 2 : Fluorophores intrinsèques présents dans l'huile d'argane avec leur maximum de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission	20
Tableau 3: Fréquences de vibration des principaux groupes fonctionnels et les modes de vibration dans le PIR (Houlali et al., 2014).....	25
Tableau 4: Fréquences de vibration des principaux groupes fonctionnels et les modes de vibration associés aux maxima des spectres MIR (Dobson, 2001).....	27
Tableau 5: Quelques exemples de l'utilisation de la spectroscopie dans le MIR pour l'authentification et l'évaluation de la qualité de l'huile d'argane.....	29

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Photo de l'arganier.....	7
Figure 2 : a) <i>Arganeia spinosa</i> L. var. mutica et b) <i>A. spinosa</i> L. var. Apiculata.....	8
Figure 3: Processus de production de l'huile d'argane (El Orche Aimen 2021).....	9
Figure 4: A : Dépulpage des fruits, B : Concassage des noix, C : Torréfaction traditionnelle	10
Figure 5: D : Trituration ; E : Malaxage ; F : Pressage manuel	10
Figure 6: A : Dépulpeuse ; B : Torréfacteur à gaz ; C : Presseuse de pâte	11
Figure 7: Réaction de la lipase sur les triglycérides.....	13
Figure 8: Réaction d'auto-oxydation des acides gras.....	13
Figure 9: Diagramme de Jablonski illustrant le phénomène de fluorescence (Lakowicz 2006)	19
Figure 10: Fluorescence à angle droit et à angle frontal (Abbas 2012)	21
Figure 11: Spectrofluorimètre Fluoromax 4 – HORIBA	21
Figure 12: Illustration des : (a) domaine du rayonnement et (b) zones de vibration des molécules (Servant 2011).....	23
Figure 13: Différents modes de vibration des atomes du groupe CH ₂ (Servant 2011).....	24
Figure 14: Spectromètre portatif proche infrarouge Stellarnet Inc	24
Figure 15: Spectromètre infrarouge IRTracer 100 – Shimadzu	26
Figure 16: Système de spectroscopie infrarouge à multiples réflexions atténuées (Karoui et al. 2004).....	26
Figure 17: Spectroscopie Ultra-violet-2600.....	30
Figure 18: Schéma récapitulatif de la stratégie expérimentale de la première partie	87
Figure 19 : Spectres d'émission des chlorophylles acquis après excitation à 430 nm.....	89
Figure 20 : Spectres d'émission des tocophérols acquis après excitation à 290 nm.....	90
Figure 21 : Spectres d'émission des polyphénols acquis après excitation à 270 nm.....	91
Figure 22: Carte ACP réalisée sur les données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles	91
Figure 23: Carte AFD réalisée sur les 5 premières composantes principales calculées à partir des données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles.....	92
Figure 24: Spectres du proche infrarouge	94
Figure 25 : Spectres du moyen infrarouge	96
Figure 26: Carte AFD réalisée sur les données des spectres du MIR	97
Figure 27: Carte ACP réalisée sur les données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles	99
Figure 28: AFD réalisée sur les 5 premières composantes principales calculées à partir des données normées des spectres d'UV-visible en fonction de l'origine géographique	100
Figure 29: Schéma récapitulatif de la stratégie expérimentale de la deuxième partie	102
Figure 30: Spectres d'émission des chlorophylles acquis sur les huiles pures après excitation à 430 nm.....	104
Figure 31: Spectres d'émission des chlorophylles acquis sur les HAEV falsifiées avec l'huile de colza après excitation à 430 nm.....	105
Figure 32: Carte AFD réalisée sur les données concaténées des spectres des chlorophylles, des tocophérols et des polyphénols en fonction du type d'huile de falsification	106

Figure 33 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d'adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres de fluorescence acquis sur les échantillons après excitation à 430.....	107
Figure 34 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d'adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres du PIR.....	109
Figure 35: Carte AFD réalisée sur les données des spectres normés du MIR en fonction du type d'huile de falsification.....	111
Figure 36 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d'adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres du MIR.....	112
Figure 37 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d'adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres d'UV-visible	114
Figure 38 : Schéma récapitulatif de la stratégie expérimentale de la deuxième partie	148
Figure 39 : Carte AFD réalisée sur les données concaténées des spectres des chlorophylles, des tocophérols et des polyphénols acquis sur l'huiles d'argan extra vierge marocaine selon la durée de stockage	150
Figure 40 : Modèles de prédiction de la durée d'entreposage des huiles d'argane extra vierges marocaines après application de : (a) PLSR, (b) PCR et (c) SVMR sur les spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430 nm.....	152

VALORISATION DES TRAVAUX

Publications publiées dans des revues à comité de lecture

- ✓ El Haddad Youssra. Abdelkarim Filali-Maltouf. Bouchra Belkadi. Abderrahim Ferradous. Romdhane Karoui. Hicham Zaroual (2023) Comparative study of the potentiality of front-face fluorescence, near and mid-infrared spectroscopies to authenticate extra virgin argane oil using different chemometric tools. *European Food Research and Technology*, DOI: [10.1007/s00217-023-04260-7](https://doi.org/10.1007/s00217-023-04260-7)
- ✓ El Haddad Youssra. Abdelkarim Filali-Maltouf. Bouchra Belkadi. Romdhane Karoui. Hicham Zaroual (2023) Moroccan extra virgin argane oil authentication by using ultraviolet-visible and front face fluorescence spectroscopies combined with different descriptive and predictive chemometric tools. *European Food Research and Technology*, DOI: [10.1007/s00217-023-04364-0](https://doi.org/10.1007/s00217-023-04364-0)

Projet de publication:

- ✓ Front face fluorescence spectroscopies coupled with descriptive and predictive chemometric tools for the monitoring of extra virgin argane oil during storage up to 12 months in different packaging types and conditions (en cours de soumission)
- ✓ Application of new emerging techniques in combination with classical methods for the determination of the quality and authenticity of argane oil: a review (soumis)

Communications orales:

- ✓ Front face fluorescence spectroscopy enable rapid differentiation of Moroccan extra virgin argane oils with respect to their geographic origin. Deuxième édition des doctoriales du Centre des études doctorales Sciences et Technologies à l'université Mohammed V, Faculté des Sciences, du 15 au 20 Mai 2023, Rabat, Maroc.

Communications affichées:

- ✓ Mid infrared spectroscopy enable rapid differentiation of Moroccan extra virgin argane oils with respect to their geographic origin. 7ème édition de Congrès International de l'arganier, 10-12 Mai 2024, Essaouira, Maroc.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACES	I
AVANT-PROPOS	II
RÉSUMÉ	IV
ABSTRACT	V
LISTE DES ABRÉVIATIONS	VI
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES	VIII
VALORISATION DES TRAVAUX	X
TABLE DES MATIÈRES	XI
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre 1 : Arganier et huile d'argane	7
I. Généralités sur l'Arganier	7
II. Extraction de l'huile d'argane	9
1. Extraction traditionnelle	10
2. Extraction par presse mécanique	11
Chapitre 2 : Méthodes d'évaluation de la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane	12
I. Méthodes classiques	12
1. Analyse sensorielle	12
2. Analyses chimiques	13
2.1. Acidité libre.....	13
2.2. Indice de peroxyde	13
2.3. Spectrophotométrie dans l'ultraviolet.....	14
2.4. Teneurs en polyphénols et pigments	14
2.5. Intérêt des analyses chimiques à déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane.....	14
3. Analyses chromatographiques	15
II. Méthodes spectroscopiques	18
1. Spectroscopie de fluorescence.....	18
1.1. Principe	18
1.2. Fluorophores intrinsèques et extrinsèques	20
1.3. Modes de mesure.....	20
1.4. Intérêt de la spectroscopie de fluorescence à déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane.....	22

2.	Spectroscopie infrarouge	22
2.1.	Proche infrarouge	24
2.2.	Spectroscopie dans le moyen infrarouge.....	26
3.	Spectroscopie d’ultraviolet-visible	30
3.1.	Principe et instrumentation.....	30
3.2.	Intérêt de l’utilisation de la spectroscopie d’ultraviolet-visible à déterminer la qualité et l’authenticité de l’huile d’argane.....	30
III.	Synthèse.....	31
Chapitre 3 : Analyses multidimensionnelles des données		32
I.	Prétraitement des données	32
1.	Méthodes descriptives	33
1.1.	Analyse en composantes principales.....	33
2.	Méthodes prédictives.....	33
2.1.	Analyse factorielle discriminante.....	33
2.2.	Régression de moindres carrés partiels	34
2.3.	Régression sur composantes principales	35
2.4.	Régression en machine à vecteurs de support ou séparateur à vaste marge.....	35
II.	Synthèse	36
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....		37
OBJECTIFS ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE		83
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		85
PARTIE 1 : Reconnaissance de l’origine géographique de l’huile d’argane extra vierge marocaine aux moyens des méthodes spectroscopiques		86
Introduction Générale.....		86
Chapitre 1 : Potentiel de la spectroscopie de fluorescence à authentifier l’huile d’argane extra vierge marocaine.....		88
I.	Résumé schématique	88
II.	Introduction	88
III.	Résultats et discussions	88
1.	Composition chimique des échantillons	88
2.	Évolution des données spectrales	89
IV.	Conclusion.....	92
Chapitre 2 : Potentiel de la spectroscopie dans le proche infrarouge à authentifier l’huile d’argane extra vierge marocaine.....		93
I.	Résumé schématique	93
II.	Introduction	93
III.	Résultats et discussions	93

IV.	Conclusion.....	94
Chapitre 3 : Potentiel de la spectroscopie dans le moyen infrarouge à authentifier l'huile d'argane extra vierge marocaine..... 95		
I.	Résumé schématique	95
II.	Introduction	95
III.	Résultats et discussions	95
IV.	Conclusion.....	97
Chapitre 4 : Potentiel de la spectroscopie d'ultraviolet-visible à authentifier l'huile d'argane extra vierge marocaine..... 98		
I.	Résumé schématique	98
II.	Introduction	98
III.	Résultats et discussions	98
IV.	Conclusion.....	100
PARTIE 2 : Potentialités des méthodes spectroscopiques à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères ... 101		
Introduction Générale.....		101
Chapitre 1 : Potentialités de la spectroscopie de fluorescence à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères 103		
I.	Résumé schématique	103
II.	Introduction	103
III.	Résultats et discussions	103
IV.	Conclusion.....	107
Chapitre 2 : Potentialités de la spectroscopie dans le PIR à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères 108		
I.	Résumé schématique	108
II.	Introduction	108
III.	Résultats et discussions	108
IV.	Conclusion.....	109
Chapitre 3 : Potentialités de la spectroscopie dans le MIR à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères 110		
I.	Résumé schématique	110
II.	Introduction	110
III.	Résultats et discussions	110
IV.	Conclusion.....	112
Chapitre 4 : Potentialités de la spectroscopie de l'ultra-violet visible à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères 113		

I. Résumé schématique	113
II. Introduction	113
III. Résultats et discussions	113
IV. Conclusion.....	114
ARTICLE 1.....	115
ARTICLE 2.....	133
PARTIE 3 : Potentialité des méthodes spectroscopiques à suivre le vieillissement de l'huile d'argane extra vierge marocaine	147
Introduction Générale	147
Chapitre 1 : Potentialités de la spectroscopie de fluorescence à suivre le vieillissement de l'huile d'argane extra vierge marocaine.....	149
I. Résumé schématique	149
II. Introduction	149
III. Résultats et discussions	149
IV. Conclusion.....	152
ARTICLE 3.....	153
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	182
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	189



INTRODUCTION GÉNÉRALE



L'arganier (*Argania spinosa* L.) est un arbre emblématique endémique du Maroc, où il prospère dans les conditions arides et semi-arides du sud-ouest du pays, principalement dans les régions de Chyadma, Souss et Massa. Cet arbre résistant joue un rôle vital dans l'écosystème local en offrant un habitat à une variété d'espèces végétales et animales, tout en contribuant à la lutte contre l'érosion et à la préservation de la biodiversité (Charrouf et Guillaume 2008).

L'arganeraie est historiquement habitée par la population Amazigh, qui a forgé au fil des siècles un mode de vie étroitement lié à l'arganier. Il a permis la création de plusieurs emplois via la création de coopératives féminines qui pratiquent un travail fastidieux et manuel pour extraire l'huile d'argane avec minutie (la meule et les pierres). Ces femmes ont un savoir-faire ancestral qui a été transmis de mère à fille afin de préserver cette tradition et valoriser leur produit local. L'arganier permet une stabilité de la population ce qui limite l'exode rurale. Deux catégories d'huile d'argane existent : l'huile cosmétique provenant des amandes non torréfiées, et l'huile alimentaire extraite à partir des amandes torréfiées. Les propriétés physico-chimiques de ces deux types d'huile d'argane ont été bien étudiées (Matthäus et al. 2010) (Hilali et al. 2005). L'huile d'argane représente un produit international relativement nouveau, exportée uniquement par le Maroc. Les distributeurs en Europe et en Amérique du Nord redistribuent l'huile dans le monde entier sur les marchés étrangers en Amérique du Nord, en Europe et en Asie. En raison des propriétés uniques de l'huile d'argane, on peut supposer que les exportations augmenteront dans l'avenir (Zougagh et al. 2011).

L'huile d'argane est considérée comme l'une des huiles les plus utilisées pour la consommation alimentaire en raison de sa composition chimique équilibrée. L'huile d'argane possède de nombreuses activités pharmacologiques et des bienfaits pour la santé grâce à son profil de composition chimique. Cette huile est donc composée d'une fraction glycérique (99%) et d'une fraction insaponifiable. C'est une huile du groupe oléique-linoléique, composée à 80% d'acides gras insaturés. L'huile d'argane est plus insaturée et contient moins d'acide oléique (45%) ; sa faible teneur en acide linoléique instable, et sa forte teneur (35%) en acide linoléique, polyinsaturé, en font une huile de haute valeur alimentaire, aux propriétés hypocholestérolémiantes et anti-athérogènes.

La fraction insaponifiable (environ 1%) contient des carotènes (37,5%), des tocophérols (7,5%), des stérols et méthylstérols (20%), des alcools triterpéniques (20%) et des xanthophylles (6,5%). La couleur de l'huile d'argane est principalement attribuée aux caroténoïdes, en particulier aux xanthophylles. L'huile d'argane est particulièrement riche en

composés phénoliques et en tocophérols (620 mg/kg). Ces tocophérols en font une excellente source de vitamine E, bien connue pour ses propriétés eutrophiques qui contribuent au développement des organes. La richesse de l'huile d'argane en vitamine E entraîne la stimulation des activités enzymatiques cellulaires liées à la détoxification et aux défenses antioxydantes.

La traçabilité et le contrôle de la falsification de l'huile d'argane ont été l'objet de préoccupations des autorités marocaines afin de protéger les consommateurs et d'accroître la valeur économique de ces produits. C'est pourquoi, Le Maroc a mis en œuvre une nouvelle approche de contrôle des produits agricoles en mettant en place un système de labellisation pour les produits de haute qualité. La loi 25-06 a été adoptée dans le but de valoriser la diversité des produits alimentaires, de promouvoir leur promotion et d'informer les consommateurs. Ce cadre juridique permet la reconnaissance et la protection des produits à forte valeur ajoutée, facilitant ainsi leur accès aux marchés internationaux. Le système de labellisation, connu sous le nom de "Signes Distinctifs d'Origine et de Qualité" (SDOQ) pour les denrées alimentaires et les produits agricoles et halieutiques, comprend trois types de labels : l'appellation d'origine protégée (AOP), l'indication géographique protégée (IGP) et le label agricole (LA). L'huile d'argane du Maroc est un produit emblématique bénéficiant d'une Indication Géographique Protégée (IGP). Cette reconnaissance souligne son lien étroit avec son terroir d'origine et garantit sa qualité, son authenticité et ses caractéristiques spécifiques. L'IGP de l'huile d'argane protège les savoir-faire traditionnels associés à sa production, tout en valorisant le travail des communautés locales et en préservant l'environnement fragile de la région. Cette certification renforce également la confiance des consommateurs envers ce produit précieux, en les assurant de son origine et de sa qualité (Charrouf 2007). L'huile d'argane du Maroc est un produit emblématique bénéficiant d'une Indication Géographique Protégée (IGP). Cette reconnaissance souligne son lien étroit avec son terroir d'origine et garantit sa qualité, son authenticité et ses caractéristiques spécifiques. L'IGP de l'huile d'argane protège les savoir-faire traditionnels associés à sa production, tout en valorisant le travail des communautés locales et en préservant l'environnement fragile de la région. Cette certification renforce également la confiance des consommateurs envers ce produit précieux, en les assurant de son origine et de sa qualité. Dans ce contexte, l'authenticité des huiles d'argane ne devrait pas être axée exclusivement sur le contrôle de l'étiquetage, mais aussi sur la détermination de : i) son origine géographique, ii) sa qualité durant la transformation et iii) sa pureté après le procédé d'extraction.

Pour préserver la bonne réputation de l'huile d'argane marocaine, plusieurs recherches ont été menées en vue de son authentification en utilisant principalement des techniques

chimiques et chromatographiques. Par exemple Aithammou et al., (2019) ont utilisé des techniques chimiques comme l'acidité libre, l'indice de peroxyde (IP) et coefficient d'extinction à 270 nm (k_{270}), les chercheurs ont réussi à authentifier 40 échantillons d'HAEV provenant de 3 régions différents (Ida Ou Semlal, Admin et Smimou) en appliquant l'analyse de la variance (ANOVA) en fonction de leurs origines géographiques. Dans le même contexte, les travaux menés par Kharbach et al., (2017) ont réussi à authentifier 120 échantillons d'HAEV en appliquant l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse discriminante des moindres carrés partiels (AD-PLS) sur des ensembles de données chimiques acidité libre, IP, k_{270} et la chromatographie en phase liquide à haute performance (CPLHP) pour la détermination des tocophérols.

Par ailleurs, l'HAEV est toujours tentée d'être falsifiée avec autres huiles végétales (colza, soja, tournesol, etc.). C'est dans ce cadre, des méthodes chromatographiques ont été utilisées pour détecter l'adultération de l'huile d'argane par l'huile de tournesol, de soja et d'olive (Salghi, Armbruster, et Schwack 2014) et l'huile de colza, de tournesol, d'abricot, d'arachide, de noisette, de sésame et d'olive (Hilali et al. 2007).

Bien que les méthodes précédemment citées soient considérées comme officielles, elles sont coûteuses, lentes, polluantes et nécessitent des opérateurs hautement qualifiés. Par conséquent, les technologies basées sur l'utilisation des techniques spectroscopiques non-destructives sont de plus en plus demandées par les producteurs et les industriels. En effet, l'intérêt pour ces techniques ne cesse de croître, en raison de leur haute spécificité, commodité, réactivité, caractère non destructif, non invasif et économique (Valli et al. 2016).

Dans ce contexte, Kharbach et al., (2017) ont mené une étude sur l'huile d'argane labellisée IGP en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. En appliquant une série d'outils chimiométriques : l'ACP et analyse discriminante par les moindres carrés partiels (AD-PLS) sur les données spectrales, les auteurs ont réussi à élaborer des modèles fiables pour déterminer l'authenticité des huiles d'argane. Les résultats obtenus confirment ceux trouvés par Kharbach et al., (2018) qui ont réussi, grâce à l'utilisation l'ultraviolet-visible (UV-visible) couplée à la chimiométrie (ACP et AD-PLS) à authentifier les 150 échantillons HAEV collectées des 5 régions (Ait-Baha, Agadir, Essaouira, Taroudant et Tiznit) en fonction de leurs origines géographiques.

En ce qui concerne la falsification de l'huile d'argane, la spectroscopie de fluorescence couplée à l'ACP et la régression des moindres carrés partiels (PLSR) a permis de détecter la présence de l'huile d'olive dans l'huile d'argane avec 99% de bonne prédiction (Addou et al.

2016). Ces résultats confirment les travaux antérieurs de Oussama et al., (2012) qui ont réussi, en appliquant la PLSR ($R^2=0,99$), à détecter la présence de l'huile de tournesol et de soja dans l'huile d'argane, à un niveau jusqu'à 30 %.

Étant donné la restriction de la littérature sur l'utilisation des techniques spectrales pour déterminer l'authenticité et la qualité de l'huile d'argane marocaine, ce projet de doctorat vise à atteindre plusieurs objectifs :

- Le 1^{er} objectif était d'évaluer la potentialité des techniques spectrales à discriminer les échantillons d'huile d'argane extra vierge marocaine selon leurs origines géographiques.

- Le 2^{ème} objectif visait à déterminer les potentialités des techniques spectrales à détecter la falsification des HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères (arachide, noix, noisette, tournesol, raisin, colza, sésame, huile d'olive, et un mélange des huiles végétales précédentes).

- Le 3^{ème} objectif visait à déterminer les potentialités des techniques spectroscopiques à suivre la qualité des HAEV marocaines au cours de leur entreposage dans des conditions prédéfinies : 25 °C pendant 12 mois dans différents types d'emballage (verre transparent, verre teinté, plastique transparent et plastique teinté).

La **première section** de ce projet doctoral correspond à une synthèse bibliographique portant sur : i) les généralités sur l'arganier ; ii) les techniques d'extraction de l'huile d'argane ; et iii) les méthodes d'analyse appliquées pour déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane. La synthèse bibliographique de ce manuscrit résume également les travaux menés pour la caractérisation de l'huile d'argane aussi bien en utilisant les techniques classiques que les méthodes spectroscopiques. À la lumière de cette étude bibliographique, la démarche expérimentale (échantillonnage et les techniques à mettre en place pour déterminer la qualité et l'authenticité de l'HAV marocaine), et les objectifs constituant le fil conducteur de ce projet sont présentés.

La **deuxième section** de ce manuscrit est consacrée aux résultats et discussions qui est divisée en trois parties.

La 1^{ère} partie de cette section correspondait au 1^{er} objectif du projet doctoral qui consiste à déterminer l'origine géographique des échantillons d'HAEV marocaines au niveau moléculaire aux moyens des spectroscopies de fluorescence, dans le MIR, dans le PIR et d'UV-visible.

La 2^{ème} partie était consacré à tester les potentialités des spectroscopies de fluorescence, dans le MIR, dans le PIR et d'UV-visible à détecter la falsification des huiles d'HAEV

marocaines par d'autres huiles végétales moins chères (arachide, noix, noisette, tournesol, raisin, colza, sésame, huile d'olive, et un mélange des huiles végétales précédentes).

Enfin, La 3^{ème} partie s'intéressait au suivi des changements moléculaires de la qualité de l'HAEV au cours de leur conservation pendant 12 mois à température ambiante (25°C) dans différents types d'emballages (verre transparent, verre teinté, plastique transparent et plastique teinté).

Les objectifs de ces trois parties étaient de chercher des marqueurs d'authenticité et de qualité l'huile d'argane.

Pour réaliser ces objectifs, des outils chimiométriques tels que l'ACP, l'AFD, la PLSR, PCR et SVMR ont été employés.

La conclusion et perspectives constitue la troisième section et rassemble une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ainsi que les perspectives qui seraient à envisager pour la poursuite de ce projet doctoral.

Chapitre 1 : Arganier et huile d'argane

I. Généralités sur l'Arganier

L'arganier (*Argania spinosa* L.) est une espèce endémique du Maroc, appartenant à la famille des Sapotaceae. Il est principalement présent dans les régions arides et semi-arides du sud-ouest du Maroc, où il s'étend sur une superficie globale de 840 000 ha, comprenant la zone fertile de la vallée du Souss, les contreforts de l'Anti-Atlas et la zone côtière entre Essaouira et Agadir (Khallouki et al. 2017). Au-delà de cette localisation géographique, deux petites aires d'arganier sont répertoriées dans la haute vallée Grou au sud-est de Rabat et dans le piémont nord-ouest des Béni-Snassen, près d'Oujda (El Mousadik et Petit 1996).

L'arganier est un arbre épineux, pouvant atteindre une hauteur de 8 à 10 mètres, il supporte des températures allant de 3° à 50° C. Sa croissance est lente mais l'arganier est un arbre très résistant qui peut vivre de 150 à 200 ans (M'HIRIT s. d.). Sa silhouette est caractéristique : cime est très grande et étalée, dense et à contours arrondis, un tronc court, noueux, tourmenté, même souvent multiple et forme de plusieurs tiges entrelacées (**Figure 1**).



Figure 1: Photo de l'arganier

Les feuilles de l'Arganier sont petites, pratiquement persistantes, de couleur vert sombre sur la face inférieure. Les feuilles sont alternes et souvent regroupées en fascicules. La feuille présente une nervure médiane très nette et les nervures latérales très fines et ramifiées. Les feuilles sont sub-persistantes, l'arbre ne les perd ainsi que transitoirement, en cas de grande sécheresse. Les fleurs sont blanches à jaune verdâtre, hermaphrodites, gamopétales à tube très court et sont réunies en glomérules.

Le fruit de l'arganier est formé d'un péricarpe charnu ou pulpe qui enveloppe un noyau extrêmement dur, communément appelé noix d'argane, représentant environ un quart du poids

total du fruit frais. À l'intérieur de la noix se trouvent une à trois amandons, qui sont à la fois albumineux et huileux (Adlouni 2010). Il existe six types de fruits d'arganier distingués selon leur forme et leur dimension : fusiforme, ovale, ovale apiculée, goutte, arrondie et globuleuse. En fonction de la présence ou de l'absence d'épines, l'espèce comprend deux variétés, à savoir var. *mutica* (sans épines, c'est-à-dire variété lisse) et var. *apiculata* (avec épines, c'est-à-dire variété épineuse ; **Figure 2**). Au Maroc, *A. spinosa* var. *apiculata* pousse à Saffi et dans les plaines de Souss, Tindouf, Saquiat el Harmram Essouira, Agadir, et Beni znassen et *A. spinosa* var. *mutica* se trouve entre Berkane et Moulouya.

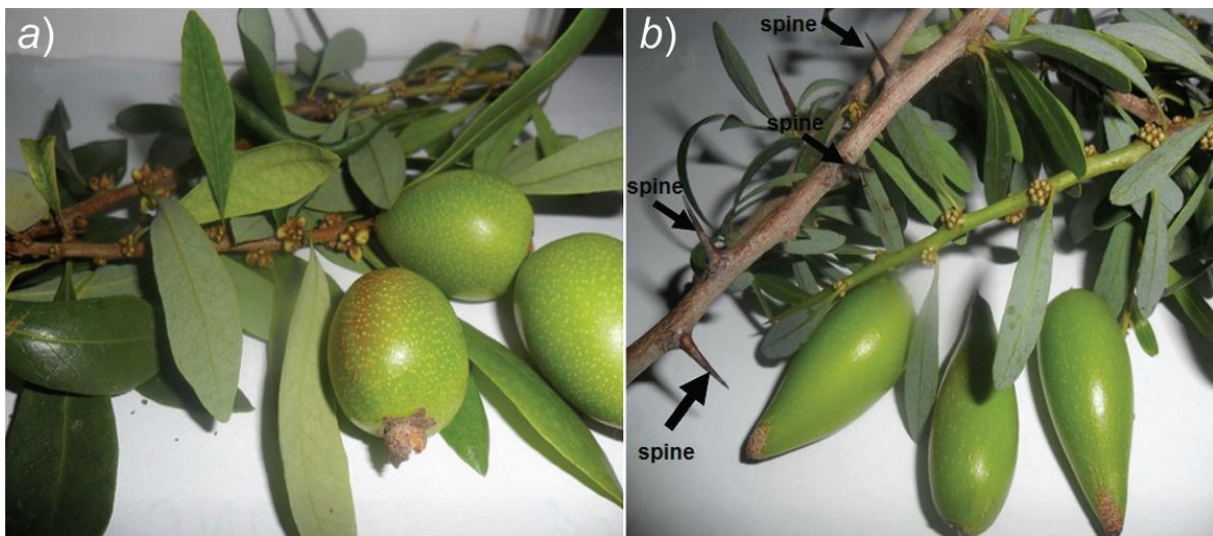


Figure 2 : a) *Argania spinosa* L. var. *mutica* et b) *A. spinosa* L. var. *Apiculata*

Les dimensions du fruit varient de 17 à 30 mm de longueur et de 10 à 17 mm de largeur. À l'origine d'une couleur verdâtre avant maturité, le fruit évolue vers le jaune ou jaune-brun clair suivant les arbres. La couleur sombre se développe après abscission (M'HIRIT s. d.). Le poids du fruit de l'arganier augmente et atteint sa maturité maximale entre juin et août, mais il varie en fonction de la latitude de la zone de culture, de la qualité du sol, de la température et de la disponibilité en eau. L'huile d'argane est extraite des fruits de l'arganier (pierres), tandis que le processus d'extraction diffère entre l'huile comestible et l'huile cosmétique (Charrouf et Guillaume 1999).

Grâce à son cycle vertueux, l'arganier occupe une place centrale dans les activités économiques du Maroc, en particulier dans les régions où il est cultivé. La production totale d'huile d'argane au Maroc est évaluée à 4 000 tonnes, dont 1 119 tonnes sont destinées à l'exportation, représentant une valeur de 245 812 000 dirhams. Cependant, 96 % du volume des exportations se compose d'huile d'argane en vrac non embouteillée. L'Europe, et notamment la France, est la principale destination des exportations, représentant plus de 86 % (Benbihi 2021).

Les différentes productions de l'arganeraie fournissent plus de 20 millions de journées de travail, dont 7,5 millions sont principalement effectuées par des femmes lors de l'extraction de l'huile d'argane (Collin 1999). En raison de son importance économique et de son impact sur l'emploi, l'huile d'argane joue un rôle essentiel dans la vie des communautés locales et dans l'économie nationale du Maroc.

II. Extraction de l'huile d'argane

L'extraction de l'huile d'argane se fait à partir des amendons d'argane non torréfiés ou torréfiés pour produire respectivement de l'huile cosmétique ou de l'huile alimentaire. L'huile d'argane est produite par deux techniques : l'extraction traditionnelle et l'extraction mécanique (Figure 3).

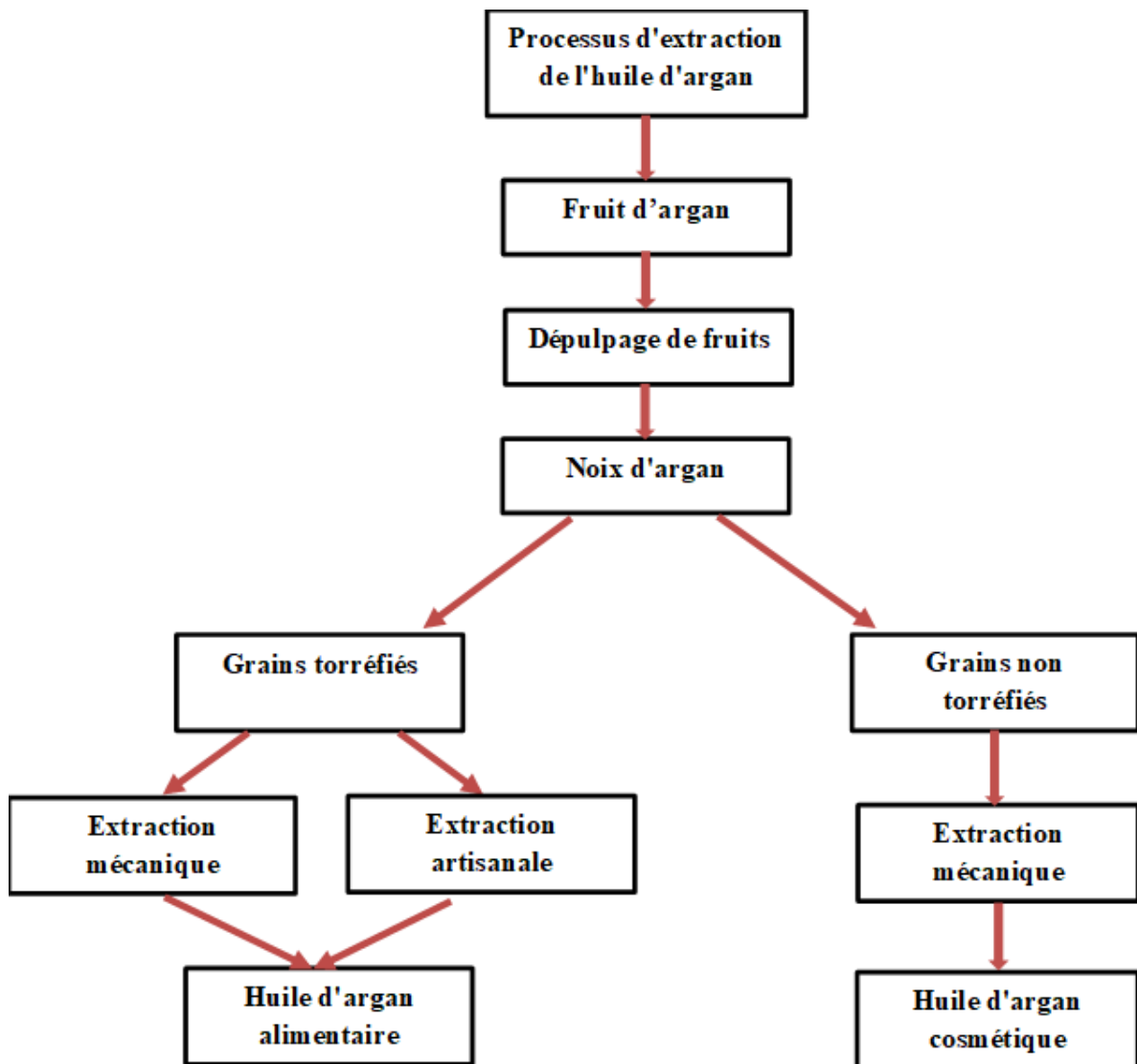


Figure 3: Processus de production de l'huile d'argane (El Orche Aimen 2021)

1. Extraction traditionnelle

L'art ancestral de l'extraction de l'huile d'argane est le domaine des femmes berbères, une tradition transmise de génération en génération. Ce processus méticuleux se déroule en cinq étapes, chacune exigeant une expertise et une patience remarquables. Tout d'abord, les fruits d'argane sont dépulpés pour révéler les précieuses noix à l'intérieur. Ensuite, ces noix sont soigneusement concassées entre deux pierres pour en extraire les amandes. Ces amandes sont ensuite torréfiées pour développer leurs saveurs riches et caractéristiques (**Figure 4**). Une fois torréfiées, elles sont broyées avec une meule en pierre traditionnelle, formant ainsi une pâte dense et aromatique.



Figure 4: A : Dépulpage des fruits, B : Concassage des noix, C : Torrification traditionnelle

La dernière étape, et peut-être la plus laborieuse, consiste en la pression manuelle de cette pâte pour en extraire l'huile. Cette tâche est souvent réalisée par les mains habiles des femmes, qui appliquent une pression constante pour libérer chaque goutte d'huile précieuse (**Figure 5**). Une fois obtenue, l'huile est séparée de la pâte par décantation, garantissant ainsi sa pureté.



Figure 5: D : Trituration ; E : Malaxage ; F : Pressage manuel

Cependant, cette méthode traditionnelle est non seulement exigeante en termes de travail, mais aussi de rendement. Il faut environ 8 à 10 heures de travail pour extraire seulement à 1,2 litres d'huile à partir de 100 kg de fruits secs (Adlouni 2010). De plus, le rendement de cette

extraction est modeste, ne dépassant rarement pas 3% du poids des fruits. Des pertes considérables, jusqu'à 20 à 25%, sont également observées dans les tourteaux, et des problèmes sanitaires et d'hygiène peuvent survenir.

2. Extraction par presse mécanique

L'introduction de la production mécanisée de l'huile d'argane dans les coopératives du sud-ouest du Maroc a révolutionné la capacité de production tout en préservant la qualité artisanale de cette huile précieuse. Cette avancée technologique permet désormais d'obtenir 4 à 6 litres d'huile à partir de 100 kg de fruits secs en seulement 13 heures de travail par une seule personne (El Monfalouti 2013).

L'huile d'argane est extraite à l'aide de presse mécanique ce qui rend le malaxage avec de l'eau inutile. Pour cette méthode, la seule étape de concassage des noix est manuelle. Les fruits sont dépulvés grâce à une machine (dépulpeuse) qui sépare la pulpe de la noix, la torréfaction est désormais effectuée par des torréfacteurs à gaz, assurant une uniformité de couleur des amandes. Le broyage et le malaxage sont réalisés par une presse à froid, où la température ne dépasse pas 60°C, garantissant ainsi une extraction délicate de l'huile (Charrouf et Guillaume 2008) (**Figure 6**).

Cette méthode mécanisée permet également de récupérer environ 10 % d'huile supplémentaire restant dans les tourteaux, améliorant ainsi le rendement global. Après une décantation de 15 jours, l'huile obtenue est filtrée et mise en bouteille, préservant ainsi toute sa pureté et sa qualité.



Figure 6: A : Dépulpeuse ; B : Torrificateur à gaz ; C : Presseuse de pâte

Chapitre 2 : Méthodes d'évaluation de la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane

I. Méthodes classiques

1. Analyse sensorielle

Étant donné que les qualités organoleptiques représentent les paramètres déterminants de l'acceptabilité de l'huile d'argane par le consommateur. Les principaux attributs définis dans la méthode d'évaluation organoleptique de l'huile d'argane sont classés en deux groupes (Bouzoubaâ 2013) :

Les groupes d'attributs négatifs : qui représentent les critères indésirables de l'HAEV et concernent le :

- **Chômé :** Flaveur caractéristique de l'huile tirée d'amendons entassés et qui ont subi un processus avancé de fermentation lactique.
- **Vineux :** L'odeur du vin et du vinaigre que l'on perçoit surtout par l'odorat ; elle est typique des huiles obtenues des amendons mal conservés et partiellement fermentés.
- **Chèvre :** Sauvagine typique des huiles obtenues des fruits crachés par les chèvres.
- **Rance :** Caractéristique partagée par toutes les huiles et le gras qui ont subi des processus importants d'auto-oxydation, ayant été longtemps exposées à l'air, la lumière et la chaleur. La rance est perçue facilement par l'odorat et peut rappeler l'odeur d'une courge ou d'un melon trop murs.

Les groupes d'attributs positifs : qui concernent les critères désirés de l'HAEV et correspondent aux :

- **Noisette :** Senteur olfactive gustative typique des huiles obtenues des amendons torréfiés.
- **Grillé :** A condition qu'elle soit peu envahissante, typique des huiles des amendons torréfiés.
- **Amande :** évoquant l'arôme du fruit d'amande ; cette senteur est perçue également comme sensation rétro-olfactive.
- **Cacahouète :** Rappelant des cacahouètes grillées.

Le but d'une dégustation de l'huile d'argane est la recherche et l'évaluation de tous les caractères de finesse, élégance, richesse, équilibre et typicité qui font la différence entre une huile commune et une huile de qualité.

2. Analyses chimiques

De nombreuses études ont été menées afin de déterminer la potentialité des analyses chimiques à déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane.

2.1. Acidité libre

L'acidité libre, est un paramètre majeur de détermination de la qualité de l'huile d'argane. En effet, elle permet d'évaluer le niveau hydrolytique et la dégradation enzymatique des chaînes d'acides gras des triglycérides par la lipase (**Figure 7**) (Tanouti et al. 2011).

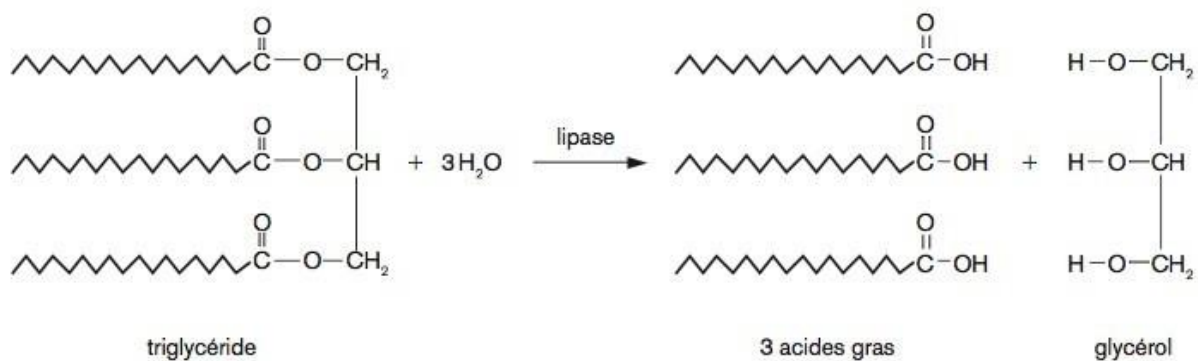


Figure 7: Réaction de la lipase sur les triglycérides

L'acidité libre détermine la teneur en acides gras libres de l'huile d'argane qui est exprimée en pourcentage d'acide oléique libre (% ou g/100 g d'acide oléique).

2.2. Indice de peroxyde

Les huiles peuvent s'oxyder en présence d'oxygène de l'air, de lumière et de chaleur, mais ce processus est accéléré en présence de catalyseurs tels que les métaux, la lumière ultraviolette et les radicaux libres (**Figure 8**) (Judde 2004).



Figure 8: Réaction d'auto-oxydation des acides gras

L'IP est exprimé en milliéquivalents d'oxygène par kg d'huile (meq O₂/ kg d'huile). Il est déterminé par le dosage avec une solution d'iodure de potassium. Cet indice permet d'évaluer la teneur de l'huile en produits d'oxydation primaires.

2.3. Spectrophotométrie dans l'ultraviolet

L'examen spectrophotométrique dans l'ultraviolet est l'une des techniques la plus utilisée pour évaluer la qualité de l'huile d'olive. Les systèmes de diènes conjugués et de triènes résultant de l'oxydation et/ou des opérations de raffinage peuvent être analysés par absorption à des longueurs d'onde spécifiques permettant l'obtention des extinctions spécifiques : k_{270} et Δk .

Selon les valeurs de l'acidité, de l'IP, des k_{232} , k_{270} et Δk , les HAEV sont réparties en 4 classes (Rahmani 2005) :

- i) **HAEV** (Acidité $\leq 0,8\%$; IP ≤ 15 meq O₂ / kg d'huile ; $k_{270} \leq 0,35$ et $\Delta k \leq 0,01$),
- ii) **HAV** (Acidité $\leq 1,5\%$; IP ≤ 20 meq O₂ / kg d'huile ; $k_{270} \leq 0,35$ et $\Delta k \leq 0,01$),
- iii) **HAV courante** (Acidité $< 2,5\%$; IP ≤ 20 meq O₂ / kg d'huile ; $k_{270} \leq 0,45$ et $\Delta k \leq 0,01$),
- iv) **HAV lampante** (Acidité $> 2,5\%$ et aucune limite de l'IP, k_{232} , k_{270} et du Δk).

2.4. Teneurs en polyphénols et pigments

La quantification des composés phénoliques est, quant à elle, le plus souvent effectuée par spectrophotométrie visible selon la méthode de Folin-Ciocalteu (Papoti et Tsimidou 2009).

Deux techniques spectrophotométriques sont utilisées pour analyser le taux de pigments dans l'huile d'argane : il s'agit de la méthode de Wolff (Boulfane et al. 2015) et de la méthode Minguez-Mosquera (Minguez-Mosquera et al. 1991).

2.5. Intérêt des analyses chimiques à déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane

Les analyses chimiques sont utilisées pour déterminer la qualité et l'authenticité de l'HAEV en fonction de son origine géographique. Kharbach et al., (2017) ont observé que l'acidité des échantillons d'HAEV provenant d'Ait-Baha était plus élevée (0,33 %), que celle des échantillons originaires des régions Taroudant et de Tiznit qui présentaient des acidités libres faible (0,21%). Concernant la IP, les échantillons fournis par Ait-Baha ont présenté la valeur la plus élevée avec 2,21 meqO₂/kg, tandis que la plus faible de 1,31 meqO₂/kg a été présentée par les échantillons d'Agadir, en accord avec El Monfalouti et al., (2020) qui ont rapporté que les échantillons d'HA en provenance de haute altitude (1532m) affichent des valeurs d'acidité (0,67%) et de IP (2,40 meqO₂/kg), contrairement aux HA originaires de basse altitude (150m) ayant les valeurs faibles de IP (0,24 meqO₂/kg). Ces travaux laissent supposer

que l'état du fruit avant la récolte, ainsi que les facteurs agronomiques et les conditions d'extraction affectaient de manière significative les propriétés chimiques de l'huile d'argane (Matthäus et al. 2010).

3. Analyses chromatographiques

Au cours de l'entreposage de l'huile d'argane, divers composés chimiques disparaissent et d'autres apparaissent suite, entre autres, aux réactions de lipolyse et d'oxydation. Hilali et al., (2005) ont étudié l'influence de l'origine géographique et du processus d'extraction sur la qualité de l'huile d'argane en se basant sur les contenus en tocophérols et en triglycérides. Les graines d'argane torréfiées ont présenté un niveau d' α -tocophérol inférieur à celui des graines non torréfiées. Un niveau élevé de triglycérides contenant de l'acide palmitique a été observé dans les échantillons de graines non torréfiées. Ces résultats confirment ceux de : i) El Monfalouti et al., (2020) qui ont réussi à discriminer entre les HA en fonction de leur origine et de leur méthode d'extraction ; ii) Kharbach, Kamal, Mansouri, et al., (2018) qui ont constaté que la composition en tocophérols des échantillons provenant des cinq localités leur permettait d'être classés comme extra vierges ; et iii) Cayuela et al., (2008) qui ont trouvé que les graines non torréfiées extraites semi automatiquement, à la fois de la côte et des régions intérieures, avaient des teneurs en α - tocophérols significativement plus élevées que celles des graines torréfiées.

La CPG a été utilisée pour déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane. En effet, Momchilova et al., (2016) ont établi une technique utilisant la CPG et la spectrométrie de masse ainsi que l'analyse en composantes principales (ACP) pour évaluer l'authenticité de l'huile d'argane vendue en Bulgarie avec celle de l'huile d'argane marocaine authentique pressée à froid sur la base des teneurs en stérols. L'étude a montré que la composition en stérols d'un échantillon était différente de celle de l'huile d'argane authentique, ce qui confirme que cet échantillon a été falsifié avec une autre huile végétale. En outre, Ourrach et al., (2012) ont cherché à améliorer la vérification de l'authenticité de l'huile d'argane pure. L'étude a montré que le 3,5-stigmastadiène, l'hydrocarbure de kaurène et la phéophytine-a sont de nouveaux marqueurs possibles pour l'huile d'argane adultérée jusqu'à 5 % avec de l'huile de tournesol raffinée et de l'huile d'olive vierge, tandis que les acides gras peuvent être utilisés comme marqueurs pour la détection de l'adultération de l'huile d'argane à des niveaux supérieurs à 10 % (**Tableau 1**). En outre, le stigmastadiène s'est révélé être un marqueur potentiel pour la détection d'une altération allant jusqu'à 3 %, en accord avec les travaux de Maata et al., (2013) qui ont mené une étude utilisant la CPG pour identifier l'adultération de l'huile d'argane avec

des huiles végétales (soja, tournesol, colza, arachide, sésame, abricot, olive et noisette), sur la base des teneurs en acide linoléique, en triglycérides et en stigmastadiène. Fait remarquable, la détermination de la teneur en stigmastadiène a permis de détecter l'adultération de l'huile d'argane par d'autres huiles végétales raffinées au niveau de 1%.

Récemment, Miklavčič et al., (2020) ont analysé le profil des acides gras de l'huile d'argane et ont utilisé des techniques d'analyse multivariée, notamment l'analyse discriminante (AD) et l'analyse discriminante des moindres carrés partiels orthogonaux (AD-OPLS) pour classer les échantillons d'huile en fonction de leur origine géographique. Le taux de classification correcte était de 51,6 % avec l'analyse discriminante, mais il est passé à 92 % avec l'utilisation de la comparaison par paire avec l'AD-OPLS. Malgré cela, l'étude suggère que la composition en acides gras reste un outil précieux pour vérifier l'origine géographique des échantillons d'HA. Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al., (2018) ont également révélé la faisabilité de l'utilisation du profilage des acides gras, obtenu par CPG avec détection par ionisation de flamme (CPG-DIF), méthode de classification pour déterminer l'origine géographique des échantillons d'HA (**Tableau 1**).

Tableau 1: Quelques exemples de l'utilisation des méthodes chromatographiques pour la détermination de la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane

Méthodes	Outils chimiométrique	Objectif de l'étude	Principaux résultats	Références
<i>CPLHP -DDLE</i>	t-test	Détection de la falsification	Les profils de triacylglycérols peuvent utilisés comme indicateur de falsification de l'huile d'argane	(Salghi, Armbruster, et Schwack 2014)
CLHP-Ultra-UV-ESI-TOF/SM et CCMHP	ANOVA		Les deux méthodes décrites ont permis d'identifier le profil des triacylglycérols de l'huile d'argane dans les produits 100% purs et dans les produits à base d'huile d'argane	(Pagliuca et al. 2018)
<i>CPLHP</i>	Non-mentionné		L'acide férulique a été choisi comme marqueur d'adultération pour déterminer l'authenticité de l'huile d'argane.	(Zougagh et al. 2011)
CPG-DIF	ANOVA et Tukey test		Les niveaux de campestérol dans le CPG sont une méthode précise pour évaluer la pureté de Lao jusqu'à 98%.	(Hilali et al. 2007)
CPG-SM	ACP et cluster		L'ACP a montré une efficacité acceptable pour détecter les adultérants dans l'huile d'argane en mesurant la composition en stérols.	(Momchilova et al. 2016)
CPG-DIF	ANOVA et Dunnett's test		Le 3,5-stigmastadien, le kaurène et la phéophytine-a peuvent être utilisés comme marqueurs pour détecter une adultération jusqu'à 5 %.	(Ourrach et al. 2012)
<i>CPLHP</i>	t-test	Authentification géographique	La composition en tocophérols des échantillons des cinq localités a permis de les classer comme extra vierges.	(Kharbach, Kamal, Mansouri, et al. 2018)
CPG	ACP et AD-PLS		Bonne classification entre 82 et 100 % ont été obtenus en appliquant AD-PLS	(Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al. 2018)

ACP : Analyse en composante principale ; AD-PLS : Analyse discriminante par les moindres carrés partiels ; ANOVA : Analyse de variance ; HA : Huile d'argane ; CPG : Chromatographie en phase gazeuse ; CCMHP : Chromatographie sur couche mince à haute performance ; CLHP-Ultra-UV-ESI-TOF/SM : Chromatographie liquide à ultra haute performance avec détection par photodiode array et spectromètre de masse à temps de vol/ionisation par électrospray ; CPG-DIF : Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme ; CPG-SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; CPLHP : Chromatographie en phase liquide à haute performance ; CPLHP -DDLE Chromatographie en phase liquide à haute performance avec détecteur à dispersion de lumière évaporative.

II. Méthodes spectroscopiques

1. Spectroscopie de fluorescence

1.1. Principe

La spectroscopie de fluorescence est une technique analytique électromagnétique qui mesure la fluorescence d'un échantillon en se basant sur le principe de l'interaction entre la lumière et la matière et en s'appuyant sur le phénomène de luminescence (Andueza et al., 2015). La luminescence est le rayonnement émis par des molécules qui, après avoir été excitées par une onde électromagnétique, reviennent à leur niveau d'énergie inférieure. Cette luminescence est divisée en 2 catégories selon la nature de l'état excité des molécules : la fluorescence et la phosphorescence.

La première catégorie de luminescence appelée fluorescence est basée sur le phénomène physique qui résulte de l'émission de photons par une molécule appelée fluorophore à partir de l'énergie qu'elle a absorbée suite à son excitation par une radiation lumineuse dans l'ultraviolet ou le visible. Ce phénomène est expliqué comme suit : un électron absorbe l'énergie et passe du niveau singulet et fondamental S_0 à un niveau singulet et excité S_2 . L'électron revient au premier niveau vibrationnel S_1 suite à des collisions avec d'autres molécules. Si la molécule possède suffisamment d'énergie, après un temps court qui est caractéristique de chaque molécule (de l'ordre de la nanoseconde), l'électron retourne au niveau S_0 en émettant un photon (Andueza et al., 2015). Le diagramme de Jablonski illustre les 3 étapes du phénomène de fluorescence (**Figure 9**) :

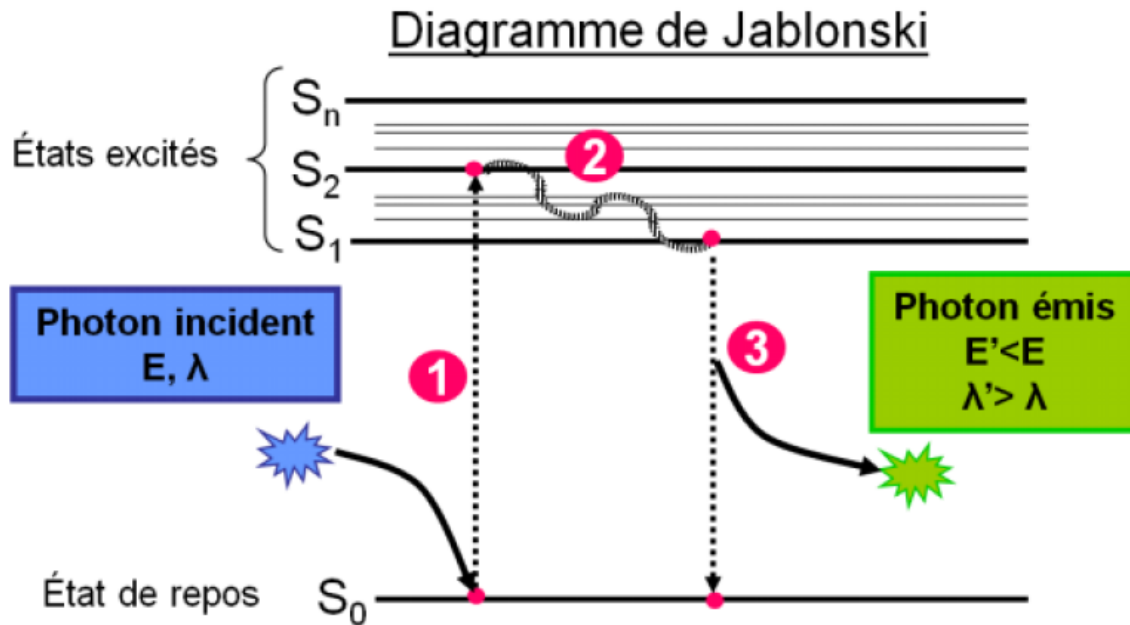


Figure 9: Diagramme de Jablonski illustrant le phénomène de fluorescence (Lakowicz 2006)

- Étape 1 :** Le fluorophore absorbe, au début, l'énergie provenant d'une source lumineuse et passe d'un état fondamental (S_0) à un état d'excitation maximum (S_2) avec un changement d'orbitale des électrons. Cet état excité S_2 a une durée de vie très courte (de l'ordre de la nanoseconde).
- Étape 2 :** Les interactions avec les molécules environnantes font passer progressivement la molécule au niveau énergétique excité le plus faible S_1 : c'est la conversion interne.
- Étape 3 :** La troisième étape implique un retour à l'état fondamental S_0 avec libération de photons.

La fluorescence est basée sur la présence des fluorophores qui sont des molécules ayant une ou plusieurs doubles liaisons conjuguées. Selon Yaacoub (2009), lorsque au moins 50% des électrons excités d'une molécule retournent à l'état fondamental avec émission d'énergie lumineuse, cette molécule est considérée comme fluorescente.

Les molécules organiques de l'huile d'argane contiennent des composés qui absorbent et émettent de la lumière. Il est donc possible d'obtenir des informations sur les échantillons d'huile d'argane à l'aide de la spectroscopie de fluorescence (Wójcicki et al. 2015).

1.2. Fluorophores intrinsèques et extrinsèques

Les fluorophores sont couramment divisés en deux catégories selon leur origine : intrinsèques et extrinsèques. Les fluorophores intrinsèques incluent les acides aminés aromatiques et les acides nucléiques, les flavines, les chlorophylles, certains cofacteurs enzymatiques comme le NADH, la riboflavine ainsi qu'un grand nombre de vitamines comme les vitamines A, K et E. Toute molécule fluorescente est caractérisée par deux types de spectres : un spectre d'excitation et un spectre d'émission (Karoui et Blecker, 2011). Le **Tableau 2** présente les fluorophores présents dans l'huile d'argane et leurs longueurs d'ondes maximales d'excitation et d'émission.

Tableau 2 : Fluorophores intrinsèques présents dans l'huile d'argane avec leur maximum de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission

Fluorophore	Maximum d'excitation (nm)	Maximum d'émission (nm)	Références
Polyphénols	270	290 – 450	(Tan et al. 2003)
Tocophérols	290	310 – 450	(Eitenmiller et al., 2007; Tena et al., 2009)
Chlorophylles	430	450 – 800	(Galeano-Díaz et al. 2003)

Quant aux fluorophores extrinsèques, ils sont ajoutés à un échantillon pour marquer spécifiquement un constituant du produit. Ces molécules peuvent être de nature hydrophile (solubles en milieu aqueux), hydrophobe (acide gras, phospholipides, stérols, ...) ou amphiphile (petites molécules capables de s'échanger avec les milieux aqueux et membranaire).

1.3. Modes de mesure

Deux modes de fluorescence peuvent être utilisés pour l'acquisition des spectres : la fluorescence à angle droit et la fluorescence à angle frontal. Selon cette technique, le faisceau d'excitation traverse la cuve et les photons émis sont collectés perpendiculairement à la source d'excitation (Gliszczyńska-świgło et al. 2007) (**Figures 10 et 11**).

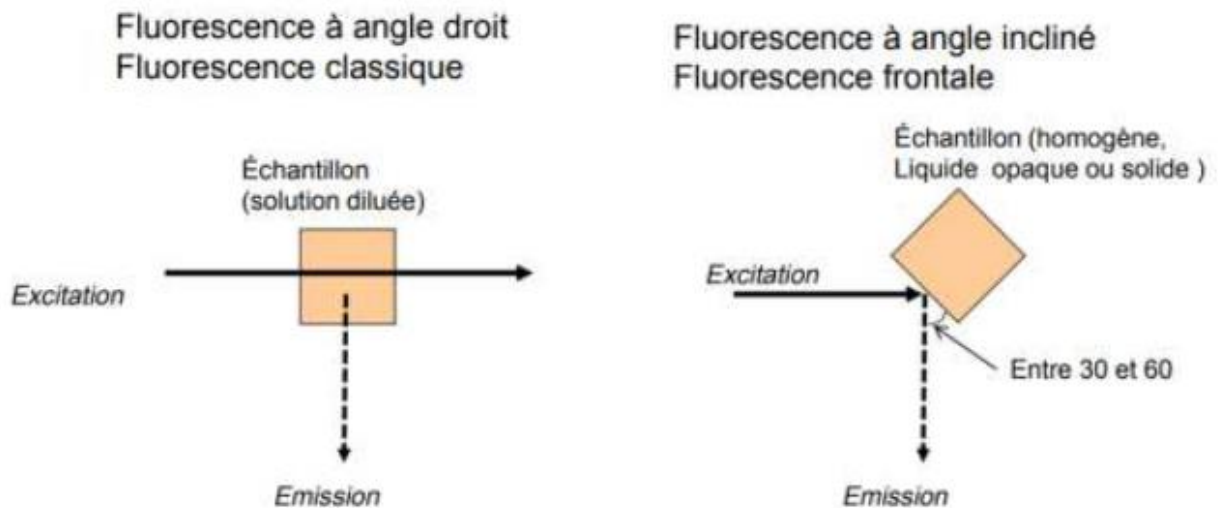


Figure 10: Fluorescence à angle droit et à angle frontal (Abbas 2012)



Figure 11: Spectrofluorimètre Fluoromax 4 – HORIBA

La grande majorité des expériences de fluorescence est réalisée en solutions diluées dont l'absorbance est inférieure à 0,1 : c'est la fluorescence à angle droit. Ce mode de mesure ne fait pas l'objet de ce projet. Dans le cas où l'absorbance de l'échantillon est élevée, un effet d'écran se produit induisant une diminution de l'intensité de fluorescence par le phénomène d'extinction (quenching) de fluorescence et une distorsion de spectres d'excitation. Pour éviter ces problèmes, une dilution des échantillons est effectuée de sorte que l'absorbance des échantillons soit inférieure à 0,1 (Ewa Sikorska et al. 2005). Cependant, les résultats obtenus sur les solutions diluées des échantillons de produits alimentaires ne peuvent pas être extrapolés aux produits de départ; en particulier, lorsque les informations recherchées concernent les changements de conformations dus à la proximité ou aux interactions entre molécules (Andueza et al. 2015). En outre, en raison de leur nature physique (solide ou viscoélastique), tous les produits agroalimentaires ne peuvent pas être étudiés par cette méthode.

Pour contourner ce problème, la méthode de spectroscopie de fluorescence à angle frontal peut être employée. Dans ce cas, seule la surface de l'échantillon est examinée. Les photons émis sont collectés sous un angle variant entre 30 et 60° par rapport à l'échantillon afin de minimiser la collection de photons réfléchis (Andueza et al. 2015).

1.4. Intérêt de la spectroscopie de fluorescence à déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane

L'intérêt de la spectroscopie de fluorescence ne cesse de croître, en raison de sa grande spécificité, de sa commodité, de sa réactivité et de son caractère non destructif voire non invasif (El Haddad, Filali-Maltouf, Belkadi, Ferradous, et al. 2023a). La spectroscopie de fluorescence est l'une des principales méthodes utilisées pour l'authentification des produits alimentaires. En effet, cette technique a démontré sa capacité à : i) déterminer l'origine géographique d'huile d'olive (Zaroual, El Hadrami, et Karoui 2021) ; ii) détecter la falsification des conserves de thon (Boughattas, Le Fur, et Karoui 2019); et iii) suivre l'état de fraîcheur du poisson durant l'entreposage (Hassoun et Karoui 2015).

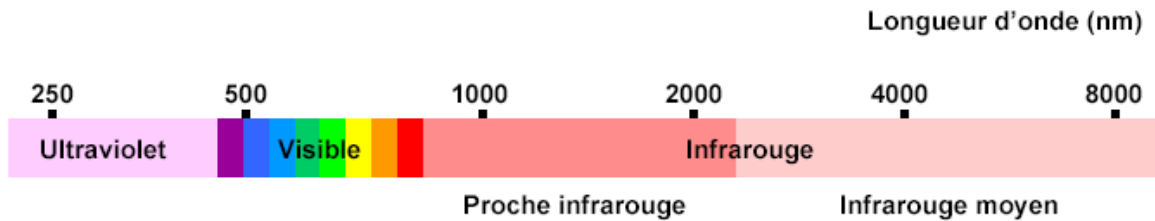
La spectroscopie de fluorescence a été utilisée pour détecter la falsification d'HAEV. Addou et al., (2016) qui ont utilisé la fluorescence induite par laser pour détecter la présence de l'huile d'olive dans l'huile d'argane à des pourcentages variant de 0 à 27 %. Les résultats obtenus ont montré la capacité de la fluorescence à détecter la falsification de l'huile d'argane puisqu'un R^2 de 0,99 et un RMSEP de 0,35% ont été observés. Ces résultats sont conformes à ceux d' El Orche et al., (2021) qui ont réussi à détecter la falsification de l'huile d'argane avec l'huile d'olive avec un R^2 de 0,99 et un RMSEP de 0,79%.

2. Spectroscopie infrarouge

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies du domaine infrarouge du spectre électromagnétique (Bertrand et Dufour 2006).

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est divisée en trois domaines (Figure 12) :

(a)



(b)

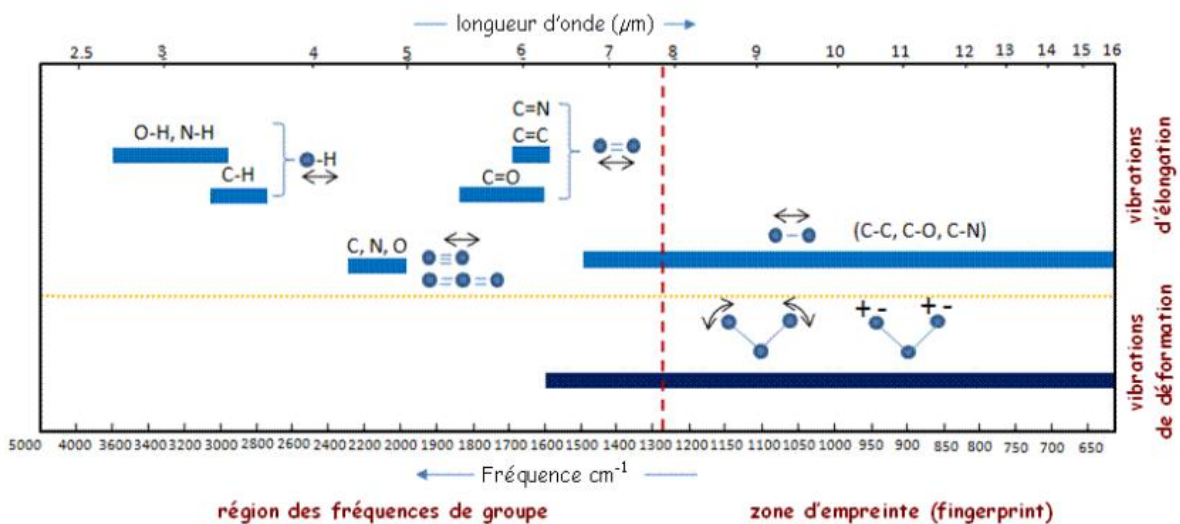


Figure 12: Illustration des : (a) domaine du rayonnement et (b) zones de vibration des molécules (Servant 2011)

- Le proche infrarouge (PIR) qui s'étend de 14000 à 4000 cm^{-1} ($0,7$ - $2,5 \mu\text{m}$ en longueurs d'onde) ;
- Le moyen infrarouge (MIR) qui est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} ($2,5$ - $25 \mu\text{m}$) ;
- L'infrarouge lointain, qui concerne des nombres d'onde comprises entre 400 et 10 cm^{-1} (25 - $1000 \mu\text{m}$).

La spectroscopie infrarouge permet de mettre en œuvre l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière, surtout que chaque fréquence désigne une liaison (C – H, N – H, O – H et C – N, ...) et son type de vibration.

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur les interactions inter et intramoléculaires, comme par exemple, les atomes du groupe $-CH_2-$ que l'on trouve communément dans les composés organiques. Ces groupements peuvent vibrer de six manières différentes comme le montre la **Figure 13** : étirements symétriques et antisymétriques, cisaillement, bascule, agitation hors du plan et torsion (Servant 2011).

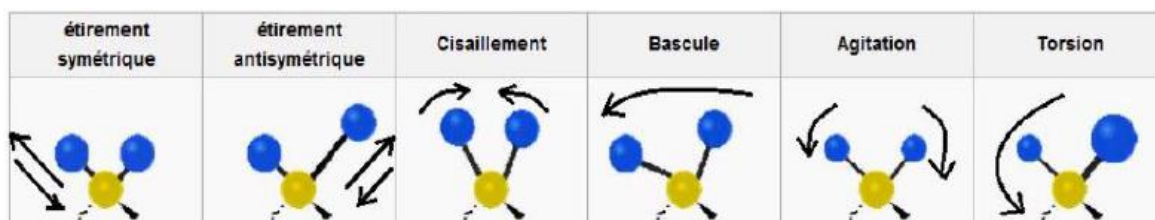


Figure 13: Différents modes de vibration des atomes du groupe CH_2 (Servant 2011)

2.1. Proche infrarouge

2.1.1. Principe et instrumentation

Lorsqu'un rayonnement atteint une couche de matière, certaines de ses fréquences peuvent être sélectivement absorbées, l'énergie électromagnétique correspondante est transférée aux atomes, ions ou molécules constituant la matière (Andueza et al. 2015). Pour chaque longueur d'onde, la part du rayonnement absorbée (Absorption : A) par l'échantillon est mesurée à l'aide de détecteurs. L'ensemble de ces absorptions constituent le spectre PIR qui peut être considéré comme une empreinte digitale du produit (**Figure 14**).

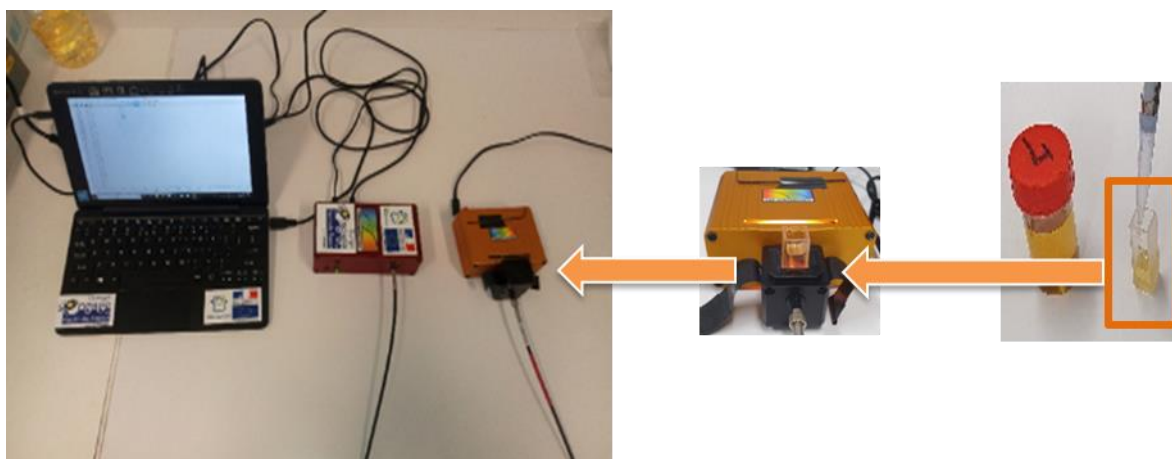


Figure 14: Spectromètre portatif proche infrarouge Stellarnet Inc

Dans le cas de l'huile d'argane, les bandes situées au voisinage de 8085 cm^{-1} (1236 nm) sont attribuées aux secondes harmoniques des vibrations d'élongations $-C-H$; celles observées aux alentours de 7282 cm^{-1} (1373 nm) sont liées à la combinaison de l'élongation et de la

déformation CH du groupe –CH. Les bandes situées au voisinage de 5800 cm⁻¹ (1724 nm) correspondent aux premières harmoniques des vibrations –C–H de –CH₃, –CH₂ et –CH=CH– (Uncu, Ozen, et Tokatli 2019). L’absorbance aux voisinages de 4600 cm⁻¹ (2174 nm) est attribuée aux bandes de combinaisons des vibrations –C–H de –CH₃ et –CH₂ (Houlali et al., 2014) (**Tableau 3**).

Tableau 3: Fréquences de vibration des principaux groupes fonctionnels et les modes de vibration dans le PIR (Houlali et al. 2014)

Nombre d’onde (cm ⁻¹)	Longueur d’onde (nm)	Groupe fonctionnel	Mode de vibration
8570	1166	–CH ₃	C–H seconde harmonique d’elongation
8085	1236	–CH ₂ –	C–H seconde harmonique d’elongation
7282	1373	–CH ₃	C–H elongation + C–H déformation
7028	1423	–CH ₂ –	C–H elongation + C–H déformation
6842	1462	–CH ₂ –	2C–H elongation + C–H déformation
5800	1724	–CH ₂ –	C–H première harmonique
5470	1828	–CH ₂ –	C–H première harmonique
5465	1830	–CH ₂ –	C–H première harmonique
5423	1844	–CH ₂ –	C–H première harmonique
4945	2022	–COOR	C–H elongation + C=O elongation
4880	2049	–COOR	C–H elongation + C=O elongation
4648	2151	–HC=CH–	C–H elongation + C=O elongation

2.1.2. Intérêt de l’utilisation de la spectroscopie dans le PIR à déterminer la qualité et l’authenticité de l’huile d’argane

La spectroscopie PIR est utilisée pour l’authentification et la détection de la falsification de produits alimentaires. Par exemple, la spectroscopie PIR a été utilisée pour : i) authentifier huile d’olive (Jiménez-Carvelo, Lozano, et Olivieri 2019); ii) contrôler la qualité des frites de pomme de terre (Shiroma et Rodriguez-saona 2015); et iii) authentifier des filets de daurade (Alamprese et Casiraghi 2015).

Il y a peu de travail réalisé concernant l'huile d'argane. Toutefois, Farres et al., (2019) ont réussi en appliquant du PIR, à détecter la présence de l'huile végétale moins chère dans l'huile d'argane, puisque les valeurs de R^2 de 0,99 et RMSEP de 4.67% ont été observés.

2.2. Spectroscopie dans le moyen infrarouge

2.2.1. Principe et instrumentation

La partie du spectre infrarouge, la plus riche en informations, est celle du MIR (**Figure 15**) Les bandes d'absorption observées dans le MIR sont principalement associées à des vibrations fondamentales de liaison de valence de groupes fonctionnels d'une molécule. Les spectres MIR de nombreuses molécules sont d'ores et déjà connus (Boughattas 2019).

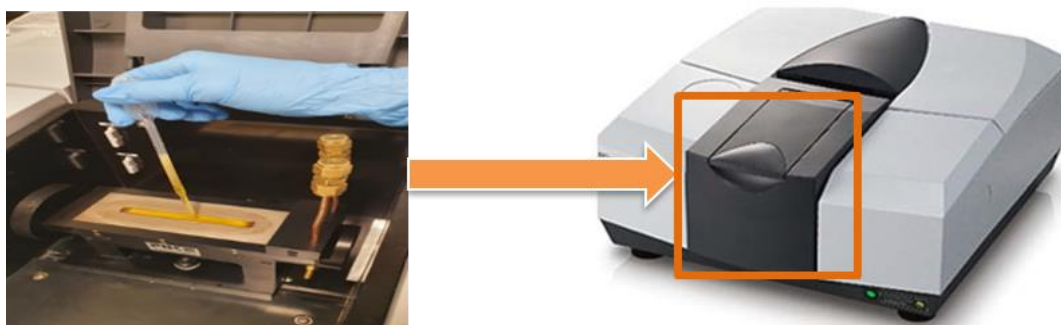


Figure 15: Spectromètre infrarouge IRTracer 100 – Shimadzu

Le développement de la technique de réflexion totale atténuée (RTA) (**Figure 16**) et la spectroscopie à transformée de Fourier se sont révélées très intéressantes pour étudier la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane étalée sur, par exemple, une lame cristalline de sélénure de zinc, de silicium, de germanium.

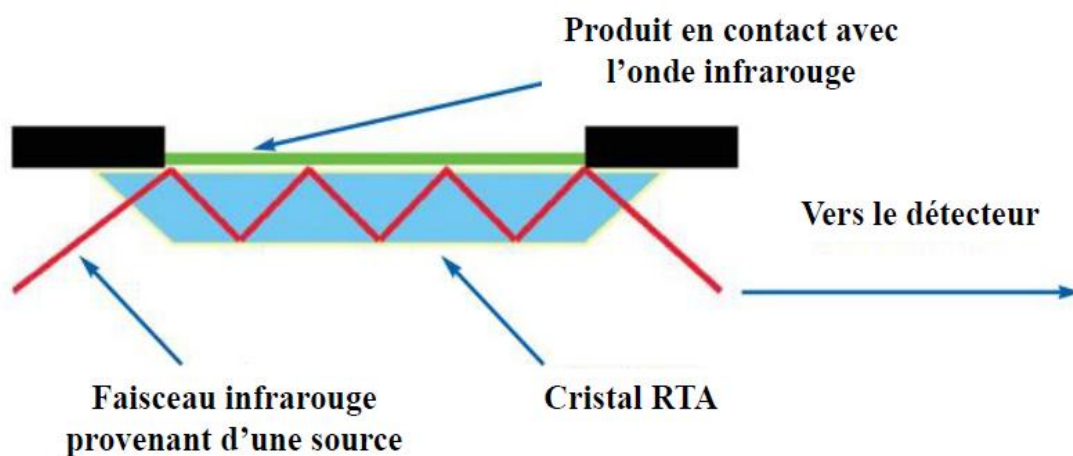


Figure 16: Système de spectroscopie infrarouge à multiples réflexions atténuées (Karoui et al. 2004)

La réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal pour atteindre l'échantillon. La région spectrale entre 3100 et 2700 cm^{-1} est dominée par les bandes dues à l'absorption par étirement du CH des groupes méthylène et méthyle terminaux (CH_2 et CH_3) (Zaroual 2020). La région spectrale comprise entre 1743 cm^{-1} et 1651 cm^{-1} est liée aux groupes fonctionnels n-C=O ester n-C=O carboxylique (Taous et al. 2022). Quant à la région spectrale 1650 - 1500 cm^{-1} , elle est caractérisée par les bandes dites Amide I vers 1650 cm^{-1} et Amide II vers 1550 cm^{-1} , liées aux liaisons peptidiques des protéines (Nhouchi et Karoui 2018). La région spectrale qui se situe entre 1500 et 900 cm^{-1} est considérée comme la région d'empreinte digitale (Tay et al., 2002) ; elle est représentée par les vibration de flexion du groupe méthylène ($-\text{C}-\text{H}$) et les vibration de flexion symétrique des groupes méthyle ($-\text{C}-\text{H}$ de CH_3) (Guillén et Cabo 1997). La région spectrale 721 cm^{-1} est liée aux groupes fonctionnels $-(\text{CH}_2)_n-$ (Orche et al. 2021).

Les groupes fonctionnels et les modes de vibration observés dans les huiles d'argane sont illustrés dans le **tableau 4**.

Tableau 4: Fréquences de vibration des principaux groupes fonctionnels et les modes de vibration associés aux maxima des spectres MIR (Dobson 2001)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe fonctionnel	Mode de vibration
3005	RHC=CHR (cis)	Élongation (asymétrique)
2954	$-\text{CH}_3$	Élongation (asymétrique)
2920	$-\text{CH}_2$	Élongation (asymétrique)
2854	$-\text{CH}_2$	Élongation (asymétrique)
1743	$-\text{C}=\text{O}$ (ester)	Élongation
1651	RHC=CHR (cis)	Élongation
1458	$-\text{C}-\text{H}$ (CH_2 , CH_3)	Flexion
1420	RHC=CHR (cis)	Flexion
1377	$-\text{CH}_3$	Flexion
1234	$-\text{CH}_2$	Flexion
1157	$-\text{CO}-\text{O}$	Élongation
	$-\text{CH}_2$	Flexion
1118	$-\text{CO}-\text{O}$	Élongation
1099	$-\text{CO}-\text{O}$	Élongation
1029	$-\text{CO}-\text{O}$	Élongation
960	RHC=CHR (trans)	Flexion
721	$-(\text{CH}_2)_n-$	Flexion

2.2.2. Intérêt de la spectroscopie moyen infrarouge à discriminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane

La spectroscopie dans le MIR est l'une des principales méthodes utilisées pour déterminer la qualité et l'authenticité des différents produits alimentaires. En effet, le MIR a démontré sa capacité, par exemple, à: i) identifier les fromages en fonction de leurs origines géographiques (Karoui et al., 2004; Karoui et al., 2005), ii) authentifier huile d'olive en fonction de leurs origines géographiques et variétales (Zaroual, El Hadrami, et Karoui 2020), et iii) détecter la falsification de viande de bœuf hachée par la viande de dinde (Alamprese et al., 2013).

Concernant l'huile d'argane a spectroscopie dans le MIR a été utilisée pour discriminer d'argane marocaines en fonction de leurs origines géographiques. En effet, en appliquant l'ACP et AD-PLS aux spectres MIR ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) acquis sur 120 huile d'argane provenant de cinq régions du Maroc, une excellente différenciation entre les échantillons a été observée (Kharbach et al. 2017) (**Tableau 5**).

Dans le contexte de la détection de la falsification de l'huile d'argane, Oussama, Elabadi, et Devos, (2012) ont appliqué la PLSR aux spectres MIR ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) acquis sur 104 échantillons d'HAEV et ont réussi à détecter la présence d'huile de tournesol et de l'huile de soja avec un R^2 de 0,99. Les résultats obtenus confirment ceux de Taous et al., (2022) qui ont réussi à détecter l'huile de soja et l'huile de tournesol dans l'huile d'argane avec un R^2 de 0,99 et un RMSEP de 1,199% ont été observés.

Tableau 5: Quelques exemples de l'utilisation de la spectroscopie dans le MIR pour l'authentification et l'évaluation de la qualité de l'huile d'argane

Produit	Outils chimio-métrique	Objectif de l'étude	Principaux résultats	Référence
HAEV	ACP, AD-PLS et PLSR	Prédiction de la stabilité oxydative, de l'acidité, du IP, du K_{232} et du K_{270}	Bonne prédiction pour tous les paramètres : stabilité oxydative ($R^2=0,81$), acidité ($R^2=0,87$), IP ($R^2=0,94$), K_{232} ($R^2=0,91$) et K_{270} ($R^2=0,81$).	(Kharbach, Marmouzi, et al. 2021)
Argane	ACP et PLSR	Détection de l'adultération de l'huile d'argane avec l'huile de tournesol et huile de soja avec des pourcentages variant entre 0 et 30%	Excellente prédiction du taux de falsification ($R^2 = 0,99$).	(Oussama, Elabadi, et Devos 2012)
Argane	ACP, PLSR et SVMR	Détection de l'adultération de l'huile d'argane avec de l'huile commerciale	Excellente détection de l'adultération de l'huile d'argane puisque R^2 de 0.99	(Orche 2020)
Argane	AD-PLS et PLSR	Classification d'huile d'argane en fonction de leur pureté et prévision du taux d'adultération	-Excellente détection d'huile d'argane avec une précision de 100 % par l'application du AD-PLS. - Bons résultats avec R^2 de 0,98.	(Orche et al. 2021)
Argane	ACP, SIMCA, DD-SIMCA et PLSR	Classification de l'huile d'argane en fonction de son origine géographique et détection de l'adultération de l'huile d'argane par l'huile de tournesol et l'huile de soja à différents niveaux 0-100%	-Une parfaite discrimination des échantillons d'huile d'argane en fonction de leur origine géographique. -Excellente détection de l'adultération de l'huile d'argane puisque R^2 de 0,998 pour l'huile de soja et R^2 de 0,997 pour l'huile de tournesol.	(Taous et al. 2022)
Argane	ACP et PLSR	Authentification géographique	Excellente prédiction et discrimination précise avec une classification correcte à 100 % en appliquant l'ACP et le AD-PLS.	(Kharbach et al. 2017)
HAEV	ACP, AD-PLS, SIMCA, KNN, et SVM	Caractérisation et classification de l'huile d'argane	-Séparation claire entre les 3 catégories d'huile d'argane - AD-PLS, SIMCA, KNN et SVM ont fourni de bonnes classifications.	(Kharbach, Yu, et al. 2021)

ACP : Analyse en composante principale ; AD-PLS : Analyse discriminante par les moindres carrés partiels ; HAEV : Huile d'argane extra vierge ; IP : Indice de peroxyde ; KNN : Classification en k- plus proches voisins ; PLSR : Régression par les moindres carrés partiels ; R^2 : Coefficient de détermination ; SIMCA : Modélisation douce et indépendante des analogies de classes ; SVM : Machines à vecteurs de support ; SVMR : Régression en machines à vecteurs de support.

3. Spectroscopie d'ultraviolet-visible

3.1. Principe et instrumentation

La spectroscopie d'ultraviolet-visible est une méthode analytique permettant de contrôler et de mesurer les interactions de la lumière UV-visible avec différents composés chimiques dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm (**Figure17**). La technique exploite différentes réponses physiques de la lumière et des analytes dans l'échantillon, telles que l'absorption, la diffusion, la diffraction, la réfraction et la réflexion. Par conséquent, des spectres d'absorption caractéristiques peuvent être obtenus pour des molécules individuelles lorsque les électrons de ces chromophores sont excités (Orche et al. 2021).

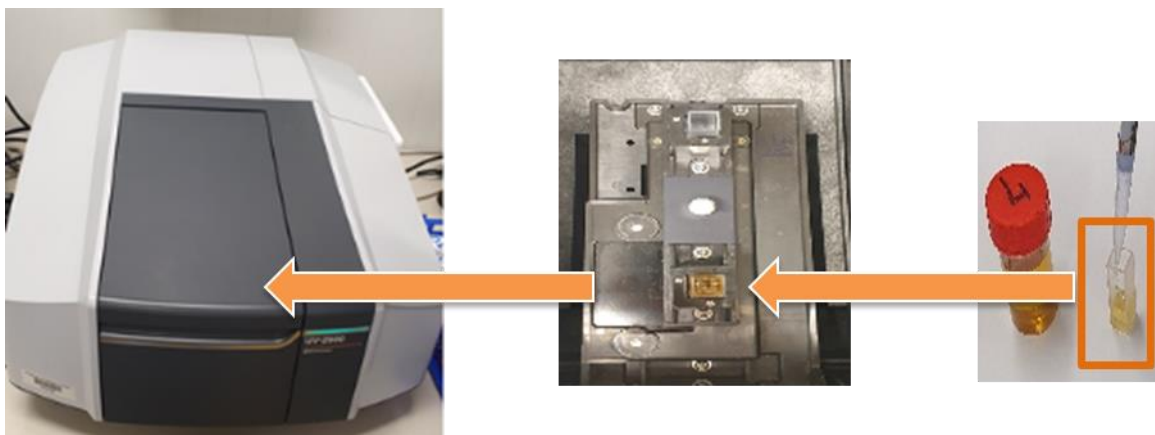


Figure 17: Spectroscopie Ultra-violet-2600

3.2. Intérêt de l'utilisation de la spectroscopie d'ultraviolet-visible à déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane

La spectroscopie UV-visible est utilisée pour l'authentification et la détection de la falsification de produits alimentaires. Par exemple, la spectroscopie UV-visible a été utilisée pour : i) détection de la falsification de l'huile d'olive extra vierge par d'autres huiles d'olive de moindre qualité (Torrecilla et al. 2010b) ; ii) détermination des protéines dans le lait de chèvre (Rukke et al. 2010) ; iii) identification des poissons (Chai, Wang, et Bi 2021). Concernant l'huile d'argane existe peu d'études dans la littérature sur l'authentification de l'huile d'argane. Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al., (2018) ont réussi à authentifier 150 échantillons d'HAEV en utilisant la spectroscopie UV-visible combinée à l'ACP et à l'AD-PLS selon leurs 5 origines géographiques (Ait-Baha, Agadir, Essaouira, Taroudant et Tiznit) puisque 100% de classification correcte pour les cinq classes à la fois dans la calibration et la validation. Cette technique a été aussi utilisée pour détecter la falsification de l'huile d'argane. En effet, El Orche

et al., (2021), ont réussi à quantifier l'adultération de l'huile d'argane avec des huiles d'olive, ont obtenu des valeurs acceptables de $R^2 = 0,98$, tandis que les valeurs de RMSE varient de 0,54 % à 1,06 % pour la calibration et de 0,54 % à 1,75 % pour la validation croisée.

III. Synthèse

Dans ce chapitre de l'étude bibliographique, les techniques de détermination de la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane ont été abordées. L'analyse sensorielle reste la méthode la plus utilisée pour la détermination de la qualité de l'huile d'argane. Les méthodes chimiques et chromatographiques sont, aujourd'hui, très employées par les opérateurs du secteur d'huile d'argane et les services de contrôle. A ces méthodes s'ajoutent, aujourd'hui, des techniques spectroscopiques (fluorescence, MIR, PIR, UV-visible, etc.) qui sont considérées comme étant des approches globales non ciblées permettant d'identifier et de déterminer la qualité de l'huile d'argane. Ces techniques sont considérées comme étant rapides, non destructives et non invasives. Elles sont très sensibles à la structure moléculaire de l'huile d'argane. Il serait ainsi intéressant d'étudier de manière plus fine les corrélations entre les données issues des méthodes chimiques, chromatographiques et spectrales. Pour atteindre cet objectif, l'utilisation de la chimiométrie s'avère une piste prometteuse et scientifiquement plus fiable.

Chapitre 3 : Analyses multidimensionnelles des données

La chimiométrie consiste à appliquer des outils mathématiques pour obtenir le maximum d'informations à partir d'un ou de plusieurs tableaux de données. Cela comprend notamment :

- Les méthodes multivariées d'analyse de données,
- Les méthodes de classification,
- La validation des méthodes de mesures,
- La méthodologie des plans d'expérience,
- Les méthodes d'optimisation,
- Et les outils statistiques de la qualité.

I. Prétraitement des données

Cette opération consiste à appliquer un traitement numérique sur les données des signaux enregistrés. En effet, les spectres collectés peuvent être entachés de défauts dont les plus courants sont la présence de bruit aléatoire, la variation de la ligne de base et la redondance de l'information. Ainsi les données spectrales brutes, telles qu'elles sont acquises par un spectromètre, ne revêtent pas obligatoirement la forme la plus adaptée aux traitements chimiométriques ultérieurs.

Afin de réduire ces défauts, différents prétraitements peuvent être appliqués comme, par exemple :

- **la normalisation** : les données sont normées en réduisant la surface sous chaque spectre à une valeur de 1 (Karoui et al., 2006) ;

- **la dérivation** : un traitement mathématique des spectres bruts utilise la dérivation pour améliorer les signaux (spectres) ; ce traitement permet de supprimer les décalages de la ligne de base et de réduire la variabilité entre les répétitions (Shiroma et Rodriguez-saona 2015) ;

- **la correction multiplicative par dispersion (MSC)** : un traitement qui vise à corriger les spectres de manière à ce qu'ils soient aussi proches que possible d'un spectre de référence, en modifiant l'échelle et le décalage des spectres (Windig, Shaver, et Bro 2008) ;

- **la correction du signal orthogonal** : cette fonction calcule les paramètres de correction du signal orthogonal pour prétraiter les données spectrales avant de développer un modèle. Elle est utile dans les situations où un modèle PLS contient une très grande quantité de variance du bloc prédictif (X) dans le premier facteur mais obtient très peu de la variable prédite (Y) (Barry 2020).

1. Méthodes descriptives

L'objectif de la statistique descriptive, ou exploratoire, est de présenter et décrire, les données disponibles quand elles sont nombreuses sous forme d'un graphique (Bertrand et Scotter 1992). Nous nous limiterons dans le cadre de ce chapitre à décrire seulement les méthodes qui ont été appliquées dans le cadre du présent projet de thèse.

1.1. Analyse en composantes principales

Afin d'extraire des informations de l'ensemble de données, une analyse en composantes principales (ACP) peut être appliquée aux tableaux de données. L'ACP est une méthode statistique de projection de données multidimensionnelles utilisée pour la réduction de la dimension de données. L'ACP transforme les variables d'origine en nouveaux axes appelés composantes principales (CP), qui sont orthogonaux, de sorte que l'ensemble de données présentées sur ces axes ne sont pas corrélées entre elles (Mouazen et al., 2007).

L'ACP est particulièrement adaptée à l'étude exploratoire des données spectrales en permettant une représentation synthétique et visuelle en cartes de ressemblance dans lesquelles chaque spectre est représenté par un point sur un graphique. Les spectres présentant une similitude se placent à des positions voisines sur la carte factorielle. Les données condensées par l'ACP peuvent servir de variables de base à d'autres traitements statistiques tels que la régression ou l'AFD. Pour de nombreuses méthodes supervisées, l'orthogonalité des variables rend les calculs numériques très simples et plus fiables (Bertrand et Scotter 1992).

2. Méthodes prédictives

Les méthodes prédictives utilisées pour construire une équation d'étalonnage à partir de tableaux de données sont nombreuses. Elles peuvent être classées en méthodes de discrimination et méthodes de régression.

2.1. Analyse factorielle discriminante

L'objectif de l'AFD est de prédire, à partir des variables mesurées sur un individu, l'appartenance de cet individu à un groupe qualitatif défini au préalable. L'approche de cette méthode consiste à choisir les axes factoriels qui séparent au mieux les centres de gravité des groupes et de projeter des points correspondants aux observations d'un groupe donné de telle sorte que ces projections soient les plus proches possibles autour de leur centre de gravité afin d'éviter le recouvrement des groupes après projection. L'AFD crée de nouvelles variables appelées facteurs discriminants qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales. Les facteurs discriminants sont calculés (Vigneau et al. 2006) de telle façon que :

- la variance intra-groupe soit minimale ;
- la variance intergroupe soit maximale.

La qualité de la prédiction est indiquée en pourcentage des individus correctement classés et calculés en comptant le nombre d'échantillons correctement affectés par rapport au nombre total d'échantillons. Dans le cas de données spectrales, les variables étant très redondantes, l'inversion de la matrice de variance-covariance, nécessaire pour définir les fonctions linéaires discriminantes, est généralement impossible. Une solution consiste à remplacer, dans l'AFD, les données spectrales par les scores de CPs, résultant de l'application de l'ACP sur les données spectroscopiques, associées à des valeurs propres non nulles (Bertrand et al. 1988). L'utilisation de CPs comme variables de départ pour l'AFD pose le problème de choix du nombre de CPs à introduire dans le modèle. En choisissant trop peu de CPs, il y a un risque de ne pas prendre en compte des informations spectrales utiles à la discrimination. A l'inverse, en considérant trop de CPs, les dernières seront source d'instabilité dans le modèle. Une solution qui consiste à choisir les composantes par une procédure pas à pas a été proposée (Bertrand et al. 1988; Karoui et al. 2004).

2.2. Régression de moindres carrés partiels

La régression de moindres carrés partiels (PLSR) est la méthode la plus connue et la plus utilisée dans de nombreux domaines (Vigneau et al. 2006). Elle a été introduite par Wold (1973) et a fait l'objet de nombreuses adaptations et développement. Comme pour l'ACP, la PLSR est basée sur la construction de facteurs à partir des données spectrales initiales. Le but de cette méthode est de réduire la quantité de données et d'éviter ainsi les problèmes de surentraînement sans éliminer les informations utiles. Les composantes ou variables de la nouvelle base vectorielle, dites variables latentes, sont des combinaisons linéaires des variables dans l'ancienne base (Wold, Sjöström, et Eriksson 2001).

La condensation des données se fait suivant les directions les plus pertinentes en termes de prédiction des variables « Y » (Geladi 2003). La régression sur la matrice des variables latentes est utilisée pour construire l'équation de prédiction. Il existe de nombreuses versions de l'algorithme de régression PLSR. Elles diffèrent au niveau des normalisations et des calculs intermédiaires, mais elles aboutissent toutes à la même régression. Parmi ces versions, on distingue deux algorithmes, l'algorithme « *Nonlinear Iterative Partial Least Squares* (NIPALS) » initialement proposé par Wold (1966) et l'algorithme « *Statistically Inspired Modification of PLS* (SIMPLS) » initialisé par Magnanensi (2016). Il existe une distinction

dans l'application de la méthode de régression PLS puisqu'il faut séparer le cas où il y a une seule variable « Y » à prédire de celui où il y en a plusieurs. Dans le premier cas, on parle de régression PLSR univariée (PLSR1), alors que dans le second cas de régression PLSR multivariée (PLS2) (Magnanensi 2016).

2.3. Régression sur composantes principales

La régression sur composantes principales (PCR) consiste, comme la PLSR, à effectuer la régression d'une variable expliquée Y sur les composantes principales calculées sur un tableau \mathbf{X} dont les variables X_1, X_2, \dots, X_p sont les variables explicatives (Wójcicki et al. 2015).

L'objectif de la PCR consiste à ne conserver qu'une partie des composantes principales, à l'image de ce qui est fait en analyse en composantes principales (ACP). Les k composantes principales choisies seront la part conservée de l'information contenue dans les variables explicatives, alors que les $(p-k)$ éliminées seront la part d'information contenue dans les variables explicatives qui sera éliminée, car considérée comme négligeable (Bertrand et Scotter 1992). L'information est mesurée en termes d'inertie ou de dispersion et est égale à la valeur propre : plus la valeur propre λ_j est élevée, plus la part d'information apportée par la composante j est importante. Il semble donc assez naturel de ne conserver que les composantes dont la part d'information associée est grande, à savoir conserver les composantes associées aux k premières valeurs propres (Aimaddine 2019).

2.4. Régression en machine à vecteurs de support ou séparateur à vaste marge

Les *support vector machines* (machine à vecteurs de support) souvent traduit par l'appellation de séparateur à vaste marge (SVM) sont une classe d'algorithmes d'apprentissage initialement définis pour la discrimination ou la prévision d'une variable qualitative binaire. Ils ont été ensuite généralisés à la prévision d'une variable quantitative. Dans le cas de la discrimination d'une variable dichotomique, ils sont basés sur la recherche de l'hyperplan de marge optimale qui, lorsque c'est possible, classe ou sépare correctement les données tout en étant le plus éloigné possible de toutes les observations. Son principe est donc de trouver une fonction de discrimination dont la capacité de généralisation (qualité de prévision) est la plus grande possible (Jiménez-Carvelo et al. 2017).

Cette approche est basée sur les travaux menés par Vapnik (1995) en théorie de l'apprentissage qui s'est focalisée sur les propriétés de généralisation (ou prévision) d'un modèle en contrôlant sa complexité (Cortes et Vapnik, 1995).

Dans le cas où l'approximation de fonctions Y est quantitative, les SVM peuvent également être mis en œuvre en situation de régression, et c'est le cas des SVM de régression (SVMR) (Sanaeifar, Jafari, et Golmakani 2018).

II. Synthèse

Le présent chapitre montre le potentiel de la chimiométrie pour suivre les changements qui peuvent avoir lieu lors du procédé technologique et/ou le stade d'entreposage de produits alimentaires, en couplant à la fois les données issues des méthodes d'analyses réalisées aux niveaux macroscopiques et moléculaires. L'analyse multidimensionnelle des données (descriptive, prédictive) permet d'analyser un aliment, comme l'huile d'argane, tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Cela représente l'un des défis majeurs relevés par la chimiométrie.

Les méthodes d'analyses macroscopiques sont lourdes et longues à mettre en œuvre, peuvent être complétées par les méthodes spectrales. Ceci offre plusieurs avantages dont les plus pertinents sont indubitablement la rapidité de l'analyse et l'aspect non destructif. **À cet égard, les techniques spectrales couplées à la chimiométrie feront l'objet de plusieurs exploitations dans la présente thèse afin d'évaluer leurs potentialités à déterminer l'authenticité de l'HAEV marocaine.**



REVUE BIBLIOGRAPHIQUE



Application of new emerging techniques in combination with classical methods for the determination of the quality and authenticity of argan oil: a review

Youssra EL Haddad^a, Abdelkarim Filali-Maltouf^a, Bouchra Belkadi^a, Ferdaous Boughattas^b, Hicham Zaroual^{c,d*}

^a Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, Microbiology and Molecular Biology laboratory, Rabat, Morocco

^b Institut Polytechnique UniLaSalle, Beauvais, France UP Transformations & Agro-ressources

^c Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Applied organic chemistry laboratory, Fez, M-30000, Morocco

^d Sustainable AgriFoodtech Innovation & Research (SAFIR), Arras, France

*Correspondence author:

Hicham Zaroual

Tel: +212 6 61 74 14 26

Email: iaa.hzaroual@gmail.com

Abstract

Argan oil, a natural product derived from the kernels of the argan tree (*Argania spinosa*), is renowned for its exceptional cosmetic and nutritional properties. Consequently, ensuring the quality and authenticity of argan oil is increasingly essential for producers, consumers, and authorities to combat fraudulent practices.

Several analytical techniques including chemical, sensory and chromatography techniques are employed to assess the quality and authenticity of argan oil. Nevertheless, these reference methods are often identified as polluting, time-consuming, and destructive. Consequently, rapid analytical techniques such as fluorescence, ultraviolet, near and mid-infrared spectroscopies are increasingly utilized for evaluating the quality and authenticity of argan oils. This review will highlight the current gaps in different analytical techniques for authenticating argan oil using a comparative approach and discuss the drawbacks of existing methods regarding the authenticity of argan oil.

Keywords: Argan oil; Authenticity; Quality; Chemometry.

1. Introduction

Argan oil is a vegetable oil extracted from the kernels of the argan tree (*Argania spinosa* L.), which is native to the southern regions of Morocco, including Chyadma, Souss, Massa, and Oued-Noun. This tree holds significant socio-economic importance for the Berber women who traditionally produce the oil (Charrouf & Guillaume, 2008). Argan oil has been used for centuries in Moroccan cuisine and is also prized in cosmetics for its high content of typical fatty acids, sterols and tocopherols (Boucetta & Charrouf, 2013). The production of argan oil is confined to a specific region of Morocco, making it a highly valuable and sought-after product both locally and internationally (de Waroux, 2013).

Argan oil is primarily composed of unsaturated fatty acids, with oleic and linoleic acids making up more than 80% of its total fatty acid content. It also contains several minor compounds, such as tocopherols, sterols, squalene, and phenolic compounds (Charrouf & Guillaume, 2008),

which contribute to the oil's unique nutritional and therapeutic properties, including antioxidant, anti-inflammatory, and anti-cancer effects (Monfalouti et al., 2010).

Due to its high price, exceeding 50 \$ per liter, and limited production, argan oil is susceptible to adulteration and fraud, often involving the addition of lower-cost oils or dilution with cheaper vegetable oils like sunflower, rapeseed, and olive oils (El Haddad Youssra et al., 2023). The variety of falsification methods has prompted food product control experts to develop various analytical techniques for determining the quality and authenticity of argan oil, including chemical, chromatographic, and spectroscopic methods (F. Mohammed et al., 2021).

Spectroscopic methods, such as infrared and Raman spectroscopy, have gained popularity in recent years due to their ability to provide rapid, non-destructive, and real-time measurements (Zaroual, Chénè, et al., 2022). These techniques, combined with multivariate data analysis, have utilized to

assess the quality and authenticity of argan oil (AO), including its geographic origin and purity (El Maouardi et al., 2023).

This review paper will offer a comprehensive overview of the various analytical techniques, combined with multivariate data analysis, used to determine the quality and authenticity of AO.

2. Classical methods used for determining the quality and authenticity of argan oils

2.1. Chemical analysis

The well-established chemical parameters used to determine the quality and authenticity of AO, and to classify extra virgin argan oil (EVAO), include free acidity (FA), peroxide value (PV), and specific extinction (k_{268}) (Rahmani, 2005). Based on these parameters, EVAO could be categorized into 4 classes: i) EVAO (FA \leq 0.8%, PV \leq 15 Meq O₂/kg oil and $k_{268} \leq$ 0.35), ii) VAO (FA \leq 1.5%, PV \leq 20 Meq O₂/kg oil and $k_{268} \leq$ 0.35), iii) ordinary VAO (OVAO) (FA $<$ 2.5%, PV \leq 20 Meq O₂/kg oil and $k_{268} \leq$ 0.45) and iv) lampante

VAO (LVAO) (FA $>$ 2.5% and no limit of PV and k_{268}). (Cristal et al., 2011).

The use of chemical analyses to authenticate AO based on its geographic origin is well-established (**Table 1**). Kharbach et al., (2017) demonstrated statistically significant differences in FA, PV, and k_{232} values according to the provenance of oil. Samples from Ait-Baha exhibited the highest FA values (0.33%), while the lowest FA values (0.21%) were found in EVAO samples from Taroudant and Tiznit. Regarding PV, the highest value was observed in samples from Ait-Baha (2.21 meqO₂/kg), and the lowest in samples from Agadir (1.31 meqO₂/kg). These findings align with those of El Monfalouti et al., (2020), who also differentiated AO samples based on geographical origin and altitude. The observed results indicated that geographical origin could influence the FA and PV of AO. Notably, AO from high altitude (1532m) presented the highest FA (0.67%) and PV (2.40 meqO₂/kg) values, whereas oils from low altitude (150m)

exhibited lower PV values (0.24 meqO₂/kg).

Cayuella et al., (2008) assessed the quality of edible and cosmetic AO produced through traditional and semiautomatic extraction methods from seeds sourced from two geographical zones, Taroudant (interior) and Essaouira (coast), using FA, PV, k₂₃₂ and k₂₇₀ parameters. They found that FA values were higher in oils obtained from artisanal roasted seeds, reaching up to 3.25%. Additionally, AO extracted by artisanal methods from both roasted and unroasted seeds exhibited higher PV compared to those obtained through semiautomatic processes.

Argan oils provided from the coast area presented a higher PV value of 3.81 meqO₂/kg compared to those collected from the interior regions. The k₂₃₂ value showed high values of (2.295) in argan oil samples obtained from roasted seeds. In contrast to these findings, Hilali et al., (2005) pointed out that the FA of AO prepared from roasted seeds was lower than that of AO

prepared from unroasted seeds. Additionally, their study suggested that the geographical origin might influence the FA of AO. These results confirm that seed treatment and extraction method have more significant impact on quality parameters than geographical area.

Regarding stability monitoring during storage, Matthäus, (2013) investigated the quality of AO obtained from different processing procedures after accelerated storage at 60°C for 35 days. The results indicated that AO extracted from roasted seeds using a screw-press exhibited the highest oxidative stability. Indeed, PV of AO extracted by screw press from roasted seeds increased to 7.1 meq O₂/kg, while AO from unroasted seeds showed the highest PV 39.5 meq O₂/kg. AO extracted by traditional process and from goat digested fruits reached PV values of 16.1 meq O₂/kg and 21.8 meq O₂/kg, respectively, in agreement with the findings of Matthäus et al., (2010), who reviewed the storage stability and sensory quality of argan oil obtained from roasted and unroasted

kernels using mechanical (modern) and hand-press (traditional) processing. Samples stored at room temperature for 20 weeks and under accelerated conditions (60 °C for 35 days) revealed that at 20 °C, unroasted seed AO showed a faster increase ($P < 0.01$) in PV during storage than oils obtained from roasted seeds. At 60 °C, the PV of AO from unroasted seeds rose to 40 meq O₂/kg. In line with these results, Gharby et al., (2011) evaluated the influence of a prolonged storage on AO's chemical properties and oxidative stability across three extraction methods (artisanal, traditional, and mechanical) over two years under varying conditions (temperature of 5°C, 25°C, and 40°C, light: protected and exposed to sunlight; bottles types: clear and dark bottles). They found that mechanically extracted AO consistently maintained excellent chemical parameters during storage, underscoring the importance of storing AO away from light and heat (temperature less than 25 °C). These results were in agreement with those of Gharby et al., (2015), who monitored the quality of

edible and cosmetic AO over a 2 year storage period under various conditions (sunlight, temperature and bottles type). Specifically, FA of edible and cosmetic AO stored at 5°C showed no significant change; with the highest increase in FA (0.77 %) observed in cosmetic samples stored at 40°C in clear glass, compared to only 0.4 % in edible AO. For oxidative stability, storing samples at 5°C resulted in a slight PV increase of 3 meq O₂/kg, while at 25°C, values of 0.9 meq O₂/kg and 24.6 meq O₂/kg, were observed for edible and cosmetic oils, respectively. The specific extinction at 232 nm (k_{232}) increased stigmatically from 1.02 and 1.2 to 1.6 and 2.3 for edible and cosmetic AO stored at 25°C, respectively. The k_{270} parameter showed a slight increase at 25°C, with values of 0.24 and 0.38 for edible and cosmetic argan oil, respectively. Kharbach et al. (2021) monitored the quality of roasted and unroasted EVAO over 24 months in dark and clear bottles. FA in clear bottles increased by 61% for roasted and 87% for unroasted samples. The

highest FA increase in dark bottles was 135% for unroasted and 36% for roasted samples. The PV of roasted samples reached 12.43 and 13.27 meqO₂/kg in dark and clear bottles, respectively. Unroasted EVAO showed the highest PV increase in dark bottles (11.7 meqO₂/kg) and clear bottles (12.5 meqO₂/kg). These findings were in agreement with Haloui (2015), who studied the effect of storage conditions (air or nitrogen, presence or absence of daylight) on AO stability over 12 months. In fact, hydro-peroxides of AO exposed to both light and air had a PV of 2.687 meq O₂/kg, lower than AO stored under nitrogen (6.720 meqO₂/kg).

In another context Kartah et al., (2015) examined the effect of filtration on the quality of AO stored in glass bottles at 4°C, finding that filtration did not affect FA, k₂₃₂ or k₂₇₀, but increased PV to 1.2 meq O₂/kg compared to 0.5 meq O₂/kg for unfiltered oil. As for the effect of roasting, Belcadi-Haloui et al. (2018) studied the impact of roasting at different temperatures (75-

175°C) and durations (10-30 min) on AO's chemical composition . The highest values of FA and PV (0.3% and 0.16 meq O₂/kg oil, respectively) were recorded for oils extracted from kernels roasted at 175°C, while the maximum k₂₃₂ value (0.906) was observed at 100°C.

Table 1: A summary overview of chemical methods used for determining quality and authenticity of argan oil.

Product	Number of samples	Investigated parameters	Objectives	Main results	Reference
AO	120	FA, PV, K ₂₃₂ and K ₂₇₀	Differentiated between AO according to their geographical origin	FA, PV, k ₂₃₂ and k ₂₇₀ indicated statistically significant differences between the studied samples according to their geographic origin (p < 0.05)	(Kharbach et al., 2017)
AO	5	FA, Unsaponifiable, Saponifiable and K ₂₇₀	Evaluation of the chemical composition of AO according to its extraction method, origin and altitude	The origin may influence the FA, PV of AO.	(El MONFALOUTI et al., 2020)
AO	21	FA, PV, K ₂₇₀ , Saponifiable and unsaponifiable	Influence of origin and extraction method on AO	-Physico-chemical characteristics and chemical composition are not effected by extraction mode of AO. -Geographical origin may influence the FA of AO.	(Hilali et al., 2005)
AO	-	FA, PV, K ₂₃₂ and K ₂₇₀	Characterization of artisanally and semiautomatically extracted AO	FA, K ₂₇₀ and K ₂₃₂ and are significantly higher in the oils from roasted seeds; FA, PV, K ₂₇₀ were higher after artisanal extractions.	(Cayuela et al., 2008)
AO	44	PV	Effect of processing on edible AO quality	- At 20 °C oil from unroasted seeds showing a significantly faster increase (P < 0.01) of its PV during storage than oils from roasted seeds - At 60 °C PV of AO from unroasted seeds increased up to 40 meq O ₂ /kg whereas that for other oils was significantly lower (P < 0.01)	(Matthäus et al., 2010)
AO	-	PV	Quality parameters for cold pressed edible AO	. PV of AO extracted from roasted seed only increased to 7.1 meq O ₂ /kg, while AO from unroasted seeds showed the highest PV 39.5 meq O ₂ /kg	(Matthäus, 2013)
AO	360	FA, Moisture, and K ₂₇₀ PV, k ₂₃₂	Oxidative stability of edible AO	-FA of MAO, AAO, and GPAO stored at 5°C did not significantly changed over two years -At 40°C for two years the PV permanently higher than that observed when stored at 25°C for MAO	(Gharby et al., 2011)

				- After two years of storage at 25 °C , MAO protected from sunlight displays several physicochemical properties and an oxidative induction period that remained similar to freshly prepared AO.	
EVAO	-	FA, PV, Iodine index, K ₂₃₂ and K ₂₇₀	Effect of Storage Conditions and Roasting Kernels on EVAO Quality	Better stability of AO prepared from roasted seeds	(Gharby et al., 2015)
EVAO	60	FA, PV, K ₂₃₂ and K ₂₇₀	Monitoring the quality of EVAO during storage based on chemical properties	-A satisfactory prediction of FA, PV, k ₂₃₂ and k ₂₇₀ with R ² of 0.91, 0.98 and 0.90 and 0.83 respectively for roasted EVAO. - Good prediction of FA, PV, k ₂₃₂ and k ₂₇₀ with R ² of 0.94, 0.91 and 0.91 and 0.81 respectively for unroasted EVAO.	(Kharbach, Marmouzi, et al., 2021)
AO	-	FA, PV, K ₂₃₂ and K ₂₇₀ Refraction index	Different shape of argan fruit on chemical composition	-PV between 1.10 and 1.78 meqO ₂ /kg. -No significant variation was observed in the FA, k ₂₃₂ and k ₂₇₀	(Gharby et al., 2013)
VAO	-	FA, PV, K ₂₃₂ and K ₂₇₀	Effect of filtration on VAO quality and stability	Filtration increase of the PV with 1.2 meq O ₂ /kg oil in comparison to 0.5 meq O ₂ /kg for unfiltered oil	(Kartah et al., 2015)
AO	-	FA, PV, K ₂₃₂ , K ₂₇₀ and Browning index	Effects of roasting temperature and time on the chemical composition of AO	The temperature and the time of roasting had little effect on the physicochemical characteristics	(Belcadi-Haloui et al., 2018)
AO	12	PV and Conjugated Dienes	Effect of light and oxygen on AO stability	-No significant increase in the samples stored in the darkness. - Hydroperoxides of AO in the presence of both light and air recorded maximum value (2687 meq O ₂ /kg) was lower than AO stored under nitrogen (6720 meq O ₂ /kg).	(Haloui, 2015)

AAO: Artisanally extracted argan oil; AO: Argan oil; EVAO: Extra virgin argan oil; FA: Free acidity; GPAO: Goat-peeled argan oil; MAO: Mechanically extracted argan oil; PV: Peroxide value; VAO: Virgin argan oil.

2.2. Liquid chromatography analyses

Liquid chromatography (LC) coupled with mass spectroscopy (MS) is used to investigate the quality control and authenticity of AO (**Table 2**).

Matthäus et al. (2010) explored the impact of roasting processes and storage conditions on AO's quality and stability. Concentrations of tocopherols and sterols were assessed using HPLC with fluorescence detection and Gas-Liquid Chromatography with Flame Ionization Detection (GLC-FID), in both mechanically pressed unroasted and roasted kernels, traditionally pressed roasted kernels, and traditionally pressed roasted kernels derived from goat-digested seeds. The authors found that AO extracted from goat-digested seeds exhibited higher initial sterol content than the other samples. In contrast, tocopherols levels were found higher in AO prepared from mechanically pressed roasted kernels than from traditionally pressed ones, contributing to the enhanced stability of AO when using mechanical extraction processes.

Gharby et al. (2011) evaluated the influence of prolonged storage on AO physicochemical properties and oxidative stability of three types of AO (artisanally extracted, mechanically extracted, and hand extracted using goat-peeled fruit) over 2 years under various condition (5°C, 25°C, 40°C, protected or exposed to sunlight, and clear or dark bottles). The findings showed that storage in dark-glass bottles preserved a high γ -tocopherol level. Mechanically cold-pressed roasted argan kernels could be preserved for two years at temperature up to 25°C if protected from sun-light. These findings were in line with those of: i) Haloui (2015) who studied the stability of traditional AO stored under different conditions to evaluate the effects of ambient temperature, oxygen and light, who showing that the three forms of tocopherols were maintained at their initial level when the oil was stored in the dark. ; and ii) Gharby et al. (2012) who studied the total phospholipid and tocopherol content after two-year in edible and beauty oils stored at 25°C and 40°C, and protected from sun-

light. The results showed that total tocopherol content in edible oils declined by a moderate 10%, while in cosmetic oil it decreased by 33% after two years at 25°C. At 40°C, the loss was 15% for edible oil but 50% for cosmetic oil, with no significant change in phospholipid content.

HPLC was employed to detect AO adulteration (**Table 2**). Salghi et al. (2014) introduced a method using high-performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection (HPLC-ELSD) to assess the authenticity of AO and detect potential adulteration with vegetable oils like sunflower, soybean, and olive oils, up to a level of 5%. The researchers used triacylglycerol profiles as indicator and successfully identified adulteration up to 5%. These findings were in agreement with those of Pagliuca et al. (2018) who detected AO purity using HPLC-PDA-ESI-TOF/MS and HPTLC techniques based on triacylglycerol profile, in disagreement with the finding of Maata et al., (2013) who failed to identify AO adulteration with vegetable oils (soy,

sunflower, rapeseed, peanut, sesame, apricot, olive, and hazelnut oils) using tocopherol and triglycerides by HPLC.

Additionally, Zougagh et al. (2011) used gold nanoparticles (AuNPs) and spectrophotometry to evaluate the adulteration of VAO with sunflower and olive oils, based on the total phenolic acids in VAO. In fact, ferulic acid was identified as an adulteration marker, as it constituted over 95% of the total phenolic acid content in the authentic VAO sample. In contrast, Rueda et al. (2016) employed HPLC with diode-array and fluorescence detection to analyse the phenolic profile and tocopherol fractions, using chemometrics techniques like multivariate factor analysis (MFA), for the accurate characterization of EVAO and eight other edible vegetable virgin oils. The MFA revealed that γ -tocopherol had the strongest influence in the discrimination between the different oils.

In a different approach, HPLC was used to differentiate between AO according to their geographic origin and extraction process (**Table 2**). Hilali et al. (2005) investigated

the influence of geographical origin and extraction process on AO quality based on tocopherol and triglycerides contents. The results showed that roasted argan seeds displayed lower α -tocopherol levels compared to nonroasted seeds. Additionally, high levels of palmitic acid-containing triglycerides were observed in samples nonroasted nuts. The results align with: i) El Monfalouti et al. (2020) who succeeded in discriminating between AO according to their origin and extraction method; ii) Kharbach, Kamal, Mansouri, et al. (2018), who found that the tocopherol composition of the samples from five localities allowed them to be classified as extra virgin; and iii) Cayuela et al. (2008) who found that the semiautomatically extracted AO from unroasted seeds, both from coast and interior areas, had significantly higher α -tocopherol contents than those from roasted seeds.

Tocopherol levels were also used as reliable indicators for identifying the optimal harvesting period of argan fruit. The authors showed that AO from April harvest had a

total tocopherol content of 675 mg/100 g, whereas oil obtained in July had 8.5% higher tocopherol content (732 mg/100 g), indicating the effect of the harvest date on oil quality (Harhar et al., 2014). Additionally, Aithammou et al., (2019) investigated the effect of geographical origin, climate, harvest year, clone and tree age on AO quality. This study showed a significant effect of clone and age on total tocopherol contents. Gharby et al. (2013) studied the different shapes of argan fruit on tocopherol content and found that oil from apiculate and oval fruit was richer in tocopherols than oil from fusiform and spherical fruit. This analysis is useful for naturally producing AO enriched with tocopherols.

Kartah et al. (2015) employed HPLC to investigate the influence of filtration on the stability and quality of VAO from unroasted kernels. The results showed no significant change in the sterol and tocopherol levels

2.3. Gas chromatography analyses

Gas chromatography (GC) is particularly suitable for the analysis of volatile compounds, such as hydrocarbons, fatty acids, pesticides, flavors, and many other organic compounds (Kamal & Karoui, 2015). Hilali et al. (2007), used GC to determine the campesterol levels in mixtures of AO with soybean, rapeseed, sunflower, apricot, arachis, hazelnut, sesame and olive oils. The authors succeeded to assess the AO purity up to 98% (**Table 2**). Momchilova et al. (2016) developed a technique using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with principal component analysis (PCA) to assess the authenticity of AO sold in Bulgaria by comparing it with authentic cold-pressed Moroccan AO based on sterol contents. Their study revealed that one sample had a sterol composition different from that of authentic AO, confirming adulteration with another vegetable oil. Ourrach et al. (2012) aimed to enhance the verification of pure AO authenticity. They identified 3,5-stigmastadiene, kaurene

hydrocarbon, and pheophytin-a, as possible new markers for detecting AO adulteration up to 5% with refined sunflower oil and virgin olive oil, while fatty acids could detect adulteration levels higher than 10%. Stigmastadiene, in particular, was shown to be a potential marker for detecting adulteration up to 3%. These findings align with those of Maata et al. (2013), who used GC to identify AO adulteration with various vegetable oils (soy, sunflower, rapeseed, peanut, sesame, apricot, olive, and hazelnut oils), based on linolenic acid, triglycerides, and stigmastadiene contents. Notably, determining stigmastadiene content allowed detection of AO adulteration with other refined vegetable oils at the 1% level.

In a separate study, Řezanka & Řezanková (1999), established a GC method to analyse the fatty acid and triacylglycerol composition of AO and compare AO from shops and pharmacies, with other vegetable oils (**Table 2**). The authors considered cluster analysis and multidimensional scaling with chi-square measurements of

dissimilarity to be the best methods for the determining the similarity of oils based on percentage contents of fatty acids or triacylglycerols. Miklavčič et al. (2020) analysed the fatty acid profile of AO and used multivariate analysis techniques, including discriminant analysis (DA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), to classify the oil samples based on their geographical origin. DA exhibited a correct classification rate of 51.6%, which improved to 92% with pairwise comparison using OPLS-DA. This the study suggests that fatty acid composition remains a valuable tool for verifying the geographical

origin of AO samples. Kharbach et al. (2018) also demonstrated the feasibility of using fatty-acid profiling, obtained through GC with Flame ionization detection (GC-FID), as a classification method for determining the geographical origin of AO samples. Gharby, Harhar, El Monfalouti, et al. (2012) reported that i) oleic acid, the main monounsaturated fatty acid, in EVAO increased from 45.3% to 47.6% during storage; ii) stearic acid, the main saturated fatty acid, increased during 9 month of storage, rising from 6.1% to 5.6i%; and iii) linoleic acid, the main polyunsaturated fatty acid, decreased from 34.1% to 31.8% over the same period.

Table 2: A summary overview of chromatographic methods used for determining quality and authenticity of argan oil

Product	Number of samples	Materials & Methods	Data Analysis	Objectives	Main results	Reference
AO	44	HPLC-FD, GLC-FID	t-test	Effect of processing on edible AO quality	Tocopherols were found higher in AO prepared from mechanically pressed roasted kernels than from the traditional method.	(Matthäus et al., 2010)
AO	360	HPLC-FD	t-test	Oxidative stability of edible AO	Storage in dark-glass bottles allowed the preservation of a high γ -tocopherol level.	(Gharby et al., 2011)
AO	12	HPLC	-	Stability of traditional AO stored under different conditions	AO deteriorated more rapidly in the presence of light compared to the dark.	(Haloui, 2015)
VAO	-	HPLC	t-test	Stability of VAO stored at 25°C and 40°C after 2 years	- At 25°C the total tocopherol content of edible oils declined by a moderate 10%, in beauty oil the decrease was 33% - At 40°C, the loss in total tocopherols was 15% for edible oil, but reached 50% for the beauty oil.	(Gharby, Harhar, Guillaume, et al., 2012)
23AO and 4 VAO	27	HPLC-ELSD	t-test	Detection of AO adulteration with vegetable oils in the range of 1–5%.	triacylglycerol profiles could be used as an indicator of adulteration of AO	(Salghi et al., 2014)
AO	60	UHPLC-PDA-ESI-TOF/MS and HPTLC	ANOVA	Detection of counterfeit AO and Argan-oil based products based on triacylglycerol	Both methods described allowed the identification of the Triacylglycerols profile of AO in 100% pure AO products and in argan oil-based product	(Pagliuca et al., 2018)
AO	-	HPLC	-	Detection of adulteration of AO by vegetable oils	Failed to identify adulteration in AO with vegetable oils	(Maata et al., 2013)
VAO	19	HPLC	-	Detection of adulteration of VAO with sunflower and olive oils	Ferulic acid was chosen as an adulteration marker to determine the authenticity of VAO	(Zougagh et al., 2011)
EVAO	7	HPLC	MFA	Characterisation of EVAO and eight other edible vegetable virgin oils	MFA revealed that γ -tocopherols, most strongly influenced the oil characterisation.	(Rueda et al., 2016)

AO	21	HPLC	-	Influence of origin and extraction method on AO	Roasted argan seeds displayed an α -tocopherol level inferior to its nonroasted	(Hilali et al., 2005)
AO	5	HPLC	-	Evaluation of extraction method, origin of production and altitude on AO composition	Extraction method and the origin may affect the tocopherol and triglyceride compositions.	(El MONFALOUTI et al., 2020)
EVAO	95	HPLC	t-test	Geographic traceability of Moroccan AO	Tocopherol composition of the samples from the five localities enabled them to be classified as extra virgin	(Kharbach, Kamal, Mansouri, et al., 2018)
AO	-	HPLC	ANOVA	Characterisation of artisanally and semiautomatically extracted argan oil from Morocco	Artisanally extracted argan oil both from roasted and unroasted seeds showed significantly higher total tocopherol contents than the oil from semiautomatic extraction	(Cayuela et al., 2008)
AO	-	HPLC	t-test	Effect of harvest date on AO quality	April harvest, total tocopherol content was 675 mg/100 g, whereas it was 8.5% higher in oil obtained in July	(Harhar et al., 2014)
AO	10	NP-HPLC-FLD	ANOVA and PCA	Effect evaluation of clones and age, year of harvest and geographical origin on AO quality	A significant effect of clone and age on total tocopherols contents.	(Aithammou et al., 2019)
AO	-	HPLC-FD	t-test	Different shape of argan fruit on the tocopherol content	From apiculate and oval fruit are richer in tocopherols than that from fusiform and spherical fruit.	(Gharby et al., 2013)
VAO	-	HPLC	t-test	Effect of filtration on VAO quality and stability	Filtration has no effect on the content of tocopherols.	(Kartah et al., 2015)
AO	9	GC-FID	ANOVA and Tukey test	Detection of AO Adulteration	Campesterol levels in GC is a precise method to assess the argan oil purity up to 98%	(Hilali et al., 2007)
AO	6	GC-MS	PCA and Clustering	Evaluation of authenticity and quality of AO	PCA showed an acceptable effectiveness to detect the adulterants in AO by measuring the sterol composition.	(Momchilova et al., 2016)

AO	96	GC-FID	ANOVA and Dunnett's test	Detection of AO adulterated with vegetable oils	3,5-stigmastadien, kaurene and pheophytin-a can be used as markers to detect adulteration up to 5%.	(Ourrach et al., 2012)
AO	-	GC	-	Detection of AO adulterated with vegetable oils at different levels 1, 2 et 5%	Stigmastadiene content allowed the detection of AO adulteration by other refined vegetable oils at the 1% level.	(Maata et al., 2013)
AO	-	GC-FID	Chi-square test and HCA	Identification of fatty acids and triacylglycerols	Cluster analysis and multidimensional scaling with chi-square measurements of dissimilarity the best methods for the determination of similarity of oils	(Řezanka & Řezanková, 1999)
AO	73	GC-FID	ANOVA, PCA, DA and OPLS-DA	Fatty-acid profile to evaluate the purity and provenance of cosmetic AO	-OPLS-DA results exhibited a correct classification rate of 92%. -DA results exhibited a correct classification rate of 51.6%.	(Miklavčič et al., 2020)
EVAO	150	GC	PCA and PLS-DA	Determination of geographical origin of AO using fatty-acid profiling	Good results and the average classification rate ranged between 82–100% by applying PLS-DA	(Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al., 2018)
EVAO	4	GC	Tukey's test	Oxidative stability of EVAO	-Oleic acid in EVAO increased decreased during storage from 45.3% to 47.6%. - stéaric acids increased during 9 month of storage since it passed from 6.1% to 5.6%	(Gharby, Harhar, El Monfalouti, et al., 2012)

ANOVA: Analysis of variance; AO: Aragn oil; EVAO: Extra virgin argan oil; GC: Gas chromatography; GC-FID: Gas chromatography-flame ionization detector; GC-MS: Gas chromatography-mass spectrometry; GLC-FID: Gas-Liquid Chromatography with Flame Ionization Detection; HCA: Hierarchical cluster analysis; HPLC: High performance liquid chromatography; HPLC-ELSD: High-performance liquid chromatography–evaporative light scattering detection; HPLC-FID: HPLC-fluorescence detection; HPTLC: High-Performance Thin-Layer Chromatography; NP-HPLC-FLD: Normal Phase –High Performance Liquid Chromatography – Fluorescence Detector; PCA: Principal component analysis; PLS-DA: partial least squares discriminant analysis; UHPLC-PDA-ESI-TOF/MS: Ultra high-performance liquid chromatography–photodiode array-electrospray ionization- time-of-flight/mass spectrometer.

3. Spectroscopic techniques for determining the authenticity and detecting the adulteration of argan oils

Spectroscopic techniques that cover various parts of the electromagnetic spectrum, such as Ultraviolet-visible (UV-Vis), infrared, nuclear magnetic resonance, fluorescence have increasingly popular in food research. These methods are valuable for assessing the quality and authenticity of food products, including AO. They offer rapid analysis, cost-effectiveness, and non-destructive nature, making them highly useful in food analysis and quality control (Kamal & Karoui, 2015).

3.1. Infrared spectroscopy

Infrared (IR) spectroscopy involves the absorption of IR radiation by molecular vibrations. The IR spectrum is divided into three regions: near-infrared (NIR) (14000 to 4000 cm^{-1}), mid-infrared (MIR) (4000 to 400 cm^{-1}), and far-infrared (400 to 10 cm^{-1}). IR spectroscopy measures the interaction of IR radiation with a sample, detecting and analyzing the radiation after it interacts with

matter. Each frequency corresponds to a specific molecular bond (e.g., C-H, N-H, O-H, and C-N). (Kamal & Karoui, 2015).

3.1.1. Near infrared spectroscopy

NIR spectroscopy characterizes molecular bonds such as O-H, C-H, C-O, and N-H. The absorption spectrum obtained could be considered as a global fingerprint (Casale & Simonetti, 2014). This technique is widely used for food authentication, such as controlling the quality of potato chips (Shiroma & Rodriguez-saona, 2015); authenticating fish fillets (Alamprese & Casiraghi, 2015), and detecting melamine adulteration in soybean meal (Haughey et al., 2013), and so on.

Regarding AO, Haddad et al. (2023) assessed the potential of NIR (890–2336 nm) to classify 100 EVAO samples from 5 Morocco regions according and detect the adulteration with cheaper vegetable oils (peanut, nuts, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of the previous vegetable oils) at different levels (1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50%). Using

PCA and factorial discriminant analysis (FDA), a perfect discrimination of 99% of correct classification was obtained between EVAO samples according to their geographical origin. For predicting the purity level, partial least square regression (PLSR) showed an excellent prediction with $R^2=0.98$ (**Table 3**). These findings align with Farres et al. (2019) who succeeded to detect AO adulteration with $R^2 = 0.90$ and a Root mean square error of prediction (RMSEP) of 4.67%. NIR spectroscopy could detect AO adulteration levels as low as 0.35% without needing sample preparation or destruction (**Table 3**).

3.1.2. Mid infrared spectroscopy

Mid Infrared (MIR) spectroscopy is one of the main most used techniques for food authentication and quality determination (**Table 3**). For instance, MIR has demonstrated its capability to: i) authenticate VOO samples according to their variety and geographic origin (Zaroual et al., 2020) ii) identify different tuna species in canned products (Boughattas et

al., 2020); and iii) discriminate cheeses according to their geographic origin (Karoui et al., 2004).

Regarding AO, Kharbach, Marmouzi, et al. (2021) used Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to predict chemical parameters (oxidative stability, acidity, peroxide value (PV), K₂₃₂, and K₂₇₀) of 120 EVAO samples during storage up to 24 months kept in dark and clear bottles. The obtained results showed an R^2 of 0.81, 0.87, 0.94, 0.91 for oxidative stability, acidity, PV, K₂₃₂ and K₂₇₀ for 120 EVAO samples, respectively. These findings demonstrating FTIR's potential as a rapid screening method for the determination of some chemical parameters.

In a different approach, Oussama et al., (2012) detected the presence of sunflower and soybean oil in AO at a level up to 30% with R^2 of 0.99, using partial least squares (PLS) on MIR spectra (4000-650 cm^{-1}). These findings were recently corroborated, by Haddad et al., (2023), who detected the adulteration of EVAO with cheaper

vegetable at different levels and classified 100 EVAO samples from 5 different regions of Morocco according to their geographical origin using on MIR spectra . By applying PCA and FDA, a perfect discrimination between EVAO samples according to their geographical origin, obtaining a classification accuracy of 92% of correct classification. Concerning the prediction of the purity level of EVAO, PLSR allowed for an excellent prediction of adulteration level since $R^2=0.99$ was observed. in agreement with Orche et al., (2021) who provided the good results for the calibration and cross-validation sets, this performance was demonstrated by R^2 value of 0.99, 0.98 and RMSE of 0.81%, 1.59% for calibration and cross-validation, respectively.

In the same context, Taous et al., (2022) demonstrated that FTIR spectroscopy combined with multivariate analysis including PCA, soft independent modeling of class analogy (SIMCA), and data-driven soft independent modelling of class analogy (DD-SIMCA) was applied to classify AO

samples according to their geographical origin and detection the adulteration of AO with soya or sunflower oil at different levels 0–100%. Moreover, the PLS models best predicted adulterant content, with the R^2 , and root mean square error of prediction (RMSEP) being 0.998 and 1.067% (w/w), respectively, for soya and 0.997 and 1.199% (w/w) for sunflower. The discrimination approach provided satisfactory classification results with good efficiency for determining AO authenticity and detecting adulteration. By using the same approach, Orche, (2020) used the MIR with mathematical and statistical algorithm such as PCA, support vector machine learning regression (SVMR) and PLSR to detect the percentages of adulteration of AO with commercial oil. PLSR was observed and explained by the coefficient $R^2=0.99$. This technologies could be successfully applied to the detection of adulteration of AO.

In a research study conducted on a large number of AO (n =120), Kharbach et al., (2017) accomplished to predict FTIR

fingerprinting and chemical composition markers (free acidity, peroxide value, spectrophotometric indices, fatty acids, tocopherols and sterols) by applying PCA and PLS-DA, to classify AO samples according to the five different regions.

These findings were in line with Kharbach, Yu, et al., (2021) who succeeded to classify and predict the oil quality categories by means of multivariate data analysis based on either chemical profiling or FTIR spectra.

Table 3: A summary overview of near and mid-infrared spectroscopy methods used for determining quality and authenticity of argan oil.

Product	Number of samples	Materials & Methods	Data Analysis	Objectives	Main results	Reference
EVAO	100	NIR	PCA, FDA and PLSR	Classification of EVAO according to their geographical origin and detection of the adulteration of EVAO by (peanut, nuts, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of the previous vegetable oils) at different levels (1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50%)	-99% of correct classification of samples was observed according to geographical origin. - Excellent prediction of adulteration level with R ² of 0.98.	(El Haddad Youssra et al., 2023)
AO	112	NIR	PCA and PLSR	Detection of the adulteration of AO by cheap vegetable oils with level of adulteration ranging between 0% and 30%	Good detection of adulteration of AO since R ² of 0.90 and RMSEP of 4.67% were observed	(Farres et al., 2019)
EVAO	120	FTIR	PCA, PLS-DA and PLSR	Prediction of oxidative stability, acidity, PV, K ₂₃₂ and K ₂₇₀	Good prediction for all the parameters: oxidative stability (R ² =0.81), acidity (R ² =0.87), PV (R ² =0.94), K ₂₃₂ (R ² =0.91) and K ₂₇₀ (R ² =0.81)	(Kharbach, Marmouzi, et al., 2021)
AO	104	MIR	PCA and PLSR	Detection of the adulteration of AO by sunflower and soybean oil with level of adulteration ranging between 0 and 30%	Excellent detection of sunflower and soybean oils in AO with R ² of 0.99	(Oussama, Elabadi, & Devos, 2012)
EVAO	100	MIR	PCA, FDA and PLSR	Classification of EVAO according to their geographical origin and detection of the adulteration of EVAO by (peanut, nuts, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of the previous vegetable oils) at different levels (1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50%)	-A perfect discrimination between EVAO samples according to their geographical origin, obtaining a classification accuracy of 92% of correct classification. - Excellent prediction of adulteration level since R ² =0.99 was observed.	(El Haddad Youssra et al., 2023)
AO	55	FT-MIR	PLSR and PLS-DA	Classification AO according to their purity and the prediction of the adulteration rate.	-Excellent detection of AO adulteration with 100% accuracy by applying PLS-DA.	(Orche et al., 2021)

					<ul style="list-style-type: none"> - Good results for the calibration and cross-validation for R^2 value of 0.99, 0.98, respectively. - Detection of the adulteration of AO by olive oil with level of adulteration ranging between 7% and 32% 	
AO	78	FTIR	PCA, SIMCA, DD-SIMCA and PLSR	Classification of AO according to their geographical origin and detection of the adulteration of AO by sunflower and soya oil at different levels 0–100%	<ul style="list-style-type: none"> - AO are clearly discriminated according to their geographic origins. -Excellent detection of adulteration of EVAO since R^2 of 0.998 and RMSEP of 1.067% (w/w) for soya oil and R^2 of 0.997 and RMSEP of 1.199% (w/w) for sunflower oil. 	(Taous et al., 2022)
AO	-	MIR	PCA, SVMR and PLSR	Develop an automat tool based on the combination of spectroscopic method with mathematical and statistical algorithm to detect the percentages of adulteration of AO with commercial oil	Excellent detection of adulteration of AO since R^2 of 0.99	(Orche, 2020)
AO	120	FTIR	PCA and PLS-DA	Geographic authentication of AO according to 5 regions	Excellent prediction and an accurate discrimination with 100% correct classification by applying PCA and PLS-DA	(Kharbach et al., 2017)
AO	120	FTIR	PCA, PLS-DA, SIMCA, KNN, and SVM	Characterization and classify of AO in 3 categories (Extra Virgin, Virgin and Lower quality)	<ul style="list-style-type: none"> - Clear separation between the 3 AO categories. - PLS-DA, SIMCA, KNN, and SVM provided good classification abilities . 	(Kharbach, Yu, et al., 2021)

AO: Argan oil; EVAO: Extra virgin argan oil; DD-SIMCA: Data-driven soft independent modeling of class analogy; FDA: Factorial discriminant analysis; FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy; FT-MIR: Fourier transform mid-infrared; KNN: K-nearest neighbours; MIR: Mid infrared spectroscopy; NIR: Near infrared spectroscopy; PCA: Principal component analysis; PCR: Principal component regression; PLS-DA: Partial least squares discriminant analysis; PLSR: Partial least squares regression; PV: Peroxide value; SIMCA: Soft independent modelling of class analogy; SVM: Support Vector Machines; SVMR: Support vector machine learning regression.

3.2. Fluorescence spectroscopy

Fluorescence spectroscopy is the electromagnetic analytical technique that measures the fluorescence of a sample based on the principle of the interaction between light and matter (Andueza et al., 2015). This technique is continuously growing, due to its high specificity, convenience, rapid response, being non-destructive, non-invasive, and cost-effective (Kamal & Karoui, 2016). Front face fluorescence spectroscopy (FFFS) is one of the methods that were used to authenticate food products (**Table 4**). For instance, front-face fluorescence spectroscopy has shown its capability to: i) monitor the freshness of olive oil (Zaroual, Chèné, et al., 2022); ii) authenticate tuna species (Boughattas et al., 2019); and so on. In a research study conducted on a large number of EVAO (n =100) were provided from five different regions of Morocco was reported in 2023 (El Haddad Youssra et al., 2023). The researchers used a FFFS technique and chemometric tools to classify the oils based on their geographical origin

and to detect different levels of EVAO adulterated with other, cheaper vegetable oils. By applying PCA and FDA, a perfect discrimination between EVAO samples according to their geographical origin was observed, achieving 100% of correct classification. Concerning the prediction of the purity level of EVAO, PLSR allowed for an excellent prediction of adulteration level, since $R^2=0.99$ was observed, in agreement with the results obtained by Orche et al., (2021) who provided the best results for the calibration and cross-validation sets, as it showed the highest $R^2=0.99$ and the lowest root-mean square error of calibration and cross-validation (0.55, 0.79), respectively. These findings were in line with those of Addou et al., (2016) who used laser induced fluorescence to detect the adulteration of argan oil with olive oil at different levels (0 to 27 %). Indeed, the authors differentiated between the pure and the adulterated samples by applying PCA and PLSR on emission spectra data sets since values of RMSEP=0.351 and $R^2= 0,99$ were

obtained. Laser-Induced Fluorescence is hence an efficient tool to identify the presence of olive oil in argan oil.

Stokes et al., (2018) reported the pioneering application of synchronous fluorescence spectroscopy (SFS) for the identification and quantification of adulteration in AO with corn oil from 0.5 to 10.0%. This technique requires the determination of a useful wavelength interval, which was determined in this study at ten $\Delta\lambda$ intervals. Two calibration processes were used with fusion 10 $\Delta\lambda$ SFS spectral data groups for quantification analysis. One was multivariate calibration by PLS, the second is a univariate calibration, known as the area under the curve of the spectral bands (AUC). This method allowed to detect 4% adulteration. Synchronous fluorescence spectroscopy technique gave an acceptable effectiveness to detect adulteration argan oil at purities up to 96%.

3.3. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is a spectroscopic technique for analysing the interaction of light with matter. It provides information about molecular composition, structure, and properties (Yaseen et al., 2017). More importantly, Raman spectroscopy could be used to authenticate edible oils. For instance, Amanah et al., (2019) used Raman spectroscopy combined with the Hybrid Linear Analysis/ Goicoechea and Olivieri (HLA/GO) multivariate analysis technique for detecting AO adulterate with olive oil in the range of 0–20%. The study showed an excellent accuracy of $R^2_c = 0.98$ and $R^2_v = 0.97$ and low RMSEC of 0.41% and RMSEV of 0.36%. The obtained results demonstrated that the combination of Raman spectroscopy with HLA/GO is a strong analytical tool for detecting the adulteration of AO (Table 4).

3.4. Ultraviolet and visible spectroscopy

UV-Vis spectroscopy is an electronic spectroscopy technique involving photons

whose wavelengths are in the ultraviolet (100 nm - 400 nm) and visible (400 nm - 800 nm) range.

Kharbach et al., (2018), succeeded to authenticate 150 EVAO samples by using UV-Vis spectroscopy combined with PCA and PLS-DA according to their 5 geographical origin (Ait-Baha, Agadir, Essaouira, Taroudant and Tiznit) since 100% of correct classification for the five classes both in the calibration and the validation (Table 4).

Recently El et al., (2023) who succeeded to classify the oils based on their geographical origin and to detect different levels of EVAO adulterated with other, cheaper vegetable oils. By applying PCA and FDA, a perfect discrimination between EVAO samples according to their geographical origin was observed, achieving 98.67% of correct classification. Concerning the prediction of the purity level of EVAO, PLSR allowed for an excellent prediction of adulteration level, since $R^2=0.97$ was observed, in agreement with Orche et al.,

(2021) who succeeded to quantify the adulteration of AO with olive oils with acceptable values of R^2 and RMSE were obtained in which $R^2 = 0.98$, while the RMSE values ranged from 0.54% to 1.06% for calibration and from 0.54% to 1.75% for cross-validation (**Table 4**).

3.5. Nuclear magnetic resonance spectroscopy

Nuclear magnetic resonance (NMR) is a technique used to analyse the molecular structure and composition of substances. It can provide information about the presence and relative quantities of different fatty acids, as well as detect any potential adulteration or degradation of the oil (Fang et al., 2013) (Moro et al., 2020). In the food sector, the technique was used to: i) assess the freshness level of fish (Tan et al., 2018); ii) estimate the thermal stability of canola and soybean oils (Wanasundara et al., 1995); and so on.

Regarding AO, the NMR technique was used to determine the oxidative stability by monitoring the relative changes. For instance, Khallouki et al., (2008) used peroxides and conjugated diene hydroperoxides measurements as analytical indicators to determine the oxidative stability of food and cosmetic AO, which were kept in the dark at 60 C for 30 days. After 20 days, the peroxides and conjugated diene hydroperoxides measurements are more or less constant. This suggests that AO have a good stability (**Table 4**).

In a different approach, Gunning et al., (2020) used 60-MHz benchtop NMR to detect adulteration in argan oil. The study showed useful in detecting adulterated AO by oils containing high amounts of α -linolenic acid, which is almost absent from pure AO (**Table 4**).

Table 4: A summary overview of fluorescence, Raman, ultraviolet-visible and nuclear magnetic resonance spectroscopy methods used for determining quality and authenticity of argan oil.

Product	Number of samples	Materials & Methods	Data Analysis	Objectives	Main results	Reference
EVAO	100	FFFS	PCA, FDA and PLSR	Classification of EVAO according to their geographical origin and detection of the adulteration of EVAO with cheaper vegetable oils at different levels (1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50%)	-100% of correct classification of EVAO samples according to their geographical origins. - Excellent prediction of adulteration level, since $R^2=0.99$	(El Haddad Youssra et al., 2023)
AO	55	FFFS	PLSR and PLS-DA	Classification AO according to their purity and the prediction of the adulteration rate.	-Excellent detection of AO adulteration with 100% accuracy by applying PLS-DA. - Good results for the calibration and cross-validation for R^2 value of 0.99 - Detection of the adulteration of AO by olive oil with level of adulteration ranging between 0.5% and 32%	(Orche et al., 2021)
AO	56	LIF	PCA and PLSR	Detection of the adulteration of AO with OO at different levels (0 to 27 %).	Excellent detection of adulteration of AO since $R^2=0.99$	(Addou et al., 2016)
AO	84	SFS	PLS and AUC	Detection of the adulteration of AO with corn at different levels (0.5-10 %).	Detection of the adulteration of AO at purities up to 96%.	(Stokes et al., 2018)
AO	90	Raman spectroscopy	SVN and HLA/GO	Detection of the adulteration of AO with OO at different levels at different concentrations (0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, and 20%).	Excellent accuracy of $R^2_c = 0.98$ and $R^2_v = 0.97$	(Amanah et al., 2019)
EVAO	150	UV-Vis	PCA and PLS-DA	Characterisation and geographical discrimination between the 5 regions	100% of correct classification of EVAO samples according to their geographical origins.	(Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al., 2018)
EVAO	100	UV-Vis	PCA, FDA and PLSR	Classification of EVAO according to their geographical origin and detection of the adulteration of EVAO with cheaper vegetable oils	-98.67% of correct classification of EVAO samples according to their geographic origin.	(El Haddad et al., 2023)

					- Excellent prediction of adulteration level, since $R^2=0.97$	
AO	55	UV-Vis	PLSR and PLS-DA	Classification AO according to their purity and the prediction of the adulteration rate.	Good detection of adulteration of AO since $R^2=0.98$	(Orche et al., 2021)
AO	-	NMR ^1H and ^{13}C	not mentioned	Oxidative stability of AO	Peroxides and conjugated diene could be used as a valuable indicator of the oxidative stability	(Khallouki et al., 2008)
AO	47	NMR ^1H	nearest-neighbour	Screening the quality and authenticity of AO	Detecting adulterated AO by oils containing high amounts of α -linolenic acid, which is almost absent from pure AO.	(Gunning et al., 2020)

AO: Argan oil; AUC: Area under the curves; EVAO: Extra virgin argan oil; FDA: Factorial discriminant analysis; FFFS: Front-face fluorescence spectroscopy; HLA/GO: Hybrid linear analysis method developed by Goicoechea and Olivieri; LIF: laser-induced fluorescence; NMR: Nuclear magnetic resonance spectroscopy; OO: Olive oil; PCA: Principal component analysis; PLS-DA: Partial least squares discriminant analysis; PLSR: Partial least squares regression; SFS: Synchronous fluorescence spectroscopy; SNV: Standard normal variate; UV-Vis: Ultraviolet-Visible spectroscopy.

4. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and optical emission spectrometry

Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) are both analytical techniques used for elemental analysis (Broekaert, 2014). These techniques are valuable tools for quality control, ensuring the safety and purity of AO used in various applications. These techniques are valuable tools for quality control, ensuring the safety and purity of AO.

F. A. E. Mohammed et al., (2013) The content of eight dietary elements (cadmium, chrome, copper, zinc, iron, potassium, magnesium, and calcium) was determined ICP-AES in edible and beauty VAO collected from four different locations and over a three-year period. Similar levels were discovered in edible and beauty oils for the majority of the dietary elements examined, except for calcium, which was consistently found in lower amounts in

beauty oil. Results were also similar to those reported in an independent study González, Ghanjaoui, et al., (2010) used ICP-OES after microwave-assisted acid digestion to report the elemental content of AO. The elemental composition of AO presents significant differences as compared with other vegetable edible oils. These findings could be useful for authentication purposes. The ICP-OES demonstrated its potential to measure the elemental levels in AO with high precision. Recently, F. Mohammed et al., (2019) established the ability of the ICP-AES technique to detect AO adulteration by comparing the tin content in AO to that of olive, sesame, mustard, corn, peanut, and sunflower oils. It was observed that the tin content in AO differs significantly from these other oils. As a result, tin content can be considered a specific marker for certifying the authenticity of AO. in agreement with the findings of González et al., (2010) who depicted the ability of the ICP-OES technique with chemometric tools (hierarchical cluster analysis (HCA),

principal component analysis (PCA), and discriminant analysis (DA) to identify AO adulteration by comparing the elemental content in AO to that of other edible oils. The study revealed that the CHAID method achieved a detection rate of 94.12% for adulterated AO by employing only the content of K, and DA analysis showed a detection rate of 93.65%. Also F. Mohammed et al., (2020) who found that the element content can be considered a powerful marker for certifying the degree of maturity of the argan fruit (**Table 5**).

5. Other techniques

An electronic-nose (e-nose) and an electronic-tongue (e-tongue) are the technologies based on the capability of reproducing human senses using sensor arrays and pattern recognition systems. They are often used for the determination of the quality of AO. For instance, the first use of e-nose and e-tongue technologies to quantify the percentage of sunflower oil adulterant in argan oil was reported in Bougrini et al., (2014). PCA and DFA

results showed that the e-nose data were acceptable results for the differentiation between pure and adulterated AO. while SVM applied on e-nose afforded acceptable success ratios for roasted and unroasted AO of 91.67%, and 83.34%, respectively. Moreover, SVM applied on e-tongue attained 100% success rate in the recognition of both comestible and cosmetic AO adulterations. e-nose and voltammetric e-tongue were highlighted as useful tools for detecting adulteration of AO with sunflower oil at concentrations ranging from 10% to 70% (**Table 5**).

In contrast, few reported studies attempt to verify the provenance of AO. Recently, Taous et al., (2020), investigated the use of stable isotope ratios of carbon and oxygen to authenticate the geographical origin of AO production in five different locations. The results indicate that distinguishing AO producing regions is possible and can be linked to specific regional cooperatives. This valuable information has the potential to enhance efforts to promote and safeguard the quality and commercial value of this

significant Moroccan plant product (**Table**
5).

Table 5: A summary overview of inductively coupled plasma atomic and optical emission spectrometry and electronic-sensing methods used for determining quality and authenticity of argan oil.

Product	Number of samples	Materials & Methods	Data Analysis	Objectives	Main results	Reference
VAO	-	ICP-AES	Not mentioned	Determination the content of eight dietary elements in edible and beauty VAO	The roasting did not influence the elemental content of AO.	(F. A. E. Mohammed et al., 2013)
AO	-	ICP-OES	Not mentioned	Determination the trace element content of Moroccan AO	The ability to measure the elemental levels in AO with high precision.	(González, Ghanjaoui, et al., 2010)
AO	-	ICP-AES	Not mentioned	Detection of AO adulteration by comparing the tin content in AO with that of olive, sesame, mustard, corn, peanut, and sunflower oils.	Tin content can be considered a specific marker for certifying the authenticity of AO.	(F. Mohammed et al., 2019)
AO	17	ICP-OES	HCA, PCA, DA, CHAID	Contents for the detection of adulteration of AO with sunflower, olive, seeds and soya oil	-CHAID method achieved a detection rate of 94.12% for adulterated AO by employing only the content of K. -DA analysis showed a detection rate of 93.65%.	(González, Armenta, et al., 2010)
AO	-	ICP-AES	Tukey test	Determination the element content of edible and cosmetic AO extracted from argan fruit of different levels of maturity	Element content can be considered a powerful marker for certifying the degree of maturity of the argan fruit.	(F. Mohammed et al., 2020)
AO	36	Electronic nose and tongue	PCA, FDA and SVM	Detection of the Adulteration of AO by sunflower oil at concentrations ranging from 0% to 100%	100% success rate in the recognition of both comestible and cosmetic AO adulterations by SVM.	(Bougrini et al., 2014)
AO	24	Stable isotopes	Not mentioned	Characterisation and distinguish the 5 most important areas of Moroccan AO production	Importance of carbon and oxygen stable isotopes for the geographical characterization of AO.	(Taous et al., 2020)

AO: Argan oil; CHAID: Classification trees using Chi-squared Automatic Interaction Detector; DA: Discriminant analysis; FDA: Factorial discriminant analysis; HCA: Hierarchical cluster analysis; ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission; PCA: Principal component analysis, SVM: Support Vector Machines; VAO: Virgin argan oil

6. Conclusion

Considerable interest is paid to AO quality and methods of production due not only to its nutritive quality but also to the crises and scandals in the food industry, which have seriously undermined consumer confidence and grewed the need for rapid analytical techniques to determine AO quality and authenticity. This great need for authentication and quality assurance requires appropriate analytical tools for AO analysis before production (argan fruits analysis), and during both extraction and storage.

Targeted methods such as chemical, sensory, and chromatographic techniques considered as the official OIC methods were used to assess quality and authenticity of AO. However, most of these methods are either time consuming, destructive and demand trained personnel.

Recent scientific developments have focused on the authentication and quality assessment of argan oil. Spectroscopic techniques such as NIR, MIR, fluorescence and NMR, coupled with chemometric tools, have shown promise in differentiating argan oil samples based on their geographical origin and detecting adulteration. These non-destructive and cost-effective methods provide an efficient means of ensuring the authenticity and quality of argan oil. From the results presented in the present review, it could be mentioned that spectroscopic techniques coupled with chemometric tools have the potential to determine the quality and authenticity of AO. These pioneering approaches are destined to shape a future where AO, in all its authenticity and purity.

References:

- Addou, S., Fethi, F., Chikri, M., & Rrhious, A. (2016). Detection of argan oil adulteration with olive oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics tools. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(8), 2689–2698.
- Aithammou, R., Harrouni, C., Abouidlou, L., Hallouti, A., Mlouk, M., Elsbahani, A., & Daoud, S. (2019). Effect of clones, year of harvest and geographical origin of fruits on quality and chemical composition of Argan oil. *Food Chemistry*, 297(October 2018), 124749. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.024>
- Alamprese, C., & Casiraghi, E. (2015). Application of FT-NIR and FT-IR spectroscopy to fish fillet authentication. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 720–725. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.021>
- Amanah, Z., Lee, J., Mo, C., & Lee, H. (2019). Raman spectroscopic analysis to detect olive oil mixtures in argan oil. 46(March), 183–194.
- Andueza, D., Mourot, B. P., Ait-Kaddour, A., Prache, S., & Mourot, J. (2015). Utilisation de la spectroscopie dans le proche infrarouge et de la spectroscopie de fluorescence pour estimer la qualité et la traçabilité de la viande. *Productions Animales*, 28(2), 197–208.
- Belcadi-Haloui, R., Zekhnini, A., El-Alem, Y., & Hatimi, A. (2018). Effects of Roasting Temperature and Time on the Chemical Composition of Argan Oil. *International Journal of Food Science*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7683041>
- Boughattas, F., Le Fur, B., & Karoui, R. (2019). Identification and quantification of tuna species in canned tunas with sunflower medium by means of a technique based on front face fluorescence spectroscopy (FFFS). *Food Control*, 101(January), 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.003>
- Boughattas, F., Vilkova, D., Kondratenko, E., & Karoui, R. (2020). Targeted and untargeted techniques coupled with chemometric tools for the evaluation of sturgeon (*Acipenser gueldenstaedtii*) freshness during storage at 4 °C. *Food Chemistry*, 312(December 2019),

126000. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126000>

Bougrini, M., Tahri, K., Haddi, Z., Saidi, T., El Bari, N., & Bouchikhi, B. (2014). Detection of adulteration in argan oil by using an electronic nose and a voltammetric electronic tongue. *Journal of Sensors*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/245831>

Broekaert, J. A. C. (2014). Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Handbook of Spectroscopy: Second, Enlarged Edition*, 2–4, 583–646. <https://doi.org/10.1002/9783527654703.ch16>

Casale, M., & Simonetti, R. (2014). Review: Near infrared spectroscopy for analysing olive oils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 22(2), 59–80. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1106>

Cayuela, J. A., Rada, M., Pérez-Camino, M. D. C., Benaissa, M., Abdelaziz, E., & Guinda, Á. (2008). Characterization of artisanally and semiautomatically extracted argan oils from Morocco. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(12), 1159–1166. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800146>

Charrouf, Z., & Guillaume, D. (2008). Argan oil: Occurrence, composition and impact on human health. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(7), 632–636. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700220>

Cristal, L., Caporal, R., Roches, C., & Casablanca, N. (2011). *Analyse chimique et sensorielle de l'huile d'argane Chemical And Sensory Analysis Of Argan Oil*. 6, 13–23.

de Waroux, Y. le P. (2013). The Social and Environmental Context of Argan Oil Production. *Natural Product Communications*, 8(1), 1934578X1300800. <https://doi.org/10.1177/1934578x1300800101>

El Haddad, Y., Filali-Maltouf, A., Belkadi, B., Karoui, R., & Zaroual, H. (2023). Moroccan extra virgin argan oil authentication by using ultraviolet–visible and front face fluorescence spectroscopies combined with different descriptive and predictive chemometric tools. *European Food Research and Technology*, 249(12), 3247–3259.

<https://doi.org/10.1007/s00217-023-04364-0>

El Haddad Youssra, Abdelkarim Filal-iMaltouf, Bouchra Belkadi, Abderrahim Ferradous, Romdhane Karoui, & Zaroual Hicham. (2023). Comparative study of the potentiality of front - face fluorescence , near - and mid - infrared spectroscopies to authenticate extra virgin argan oil using different chemometric tools. *European Food Research and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00217-023-04260-7>

El Maouardi, M., Kharbach, M., Cherrah, Y., De Braekeleer, K., Bouklouze, A., & Vander Heyden, Y. (2023). Quality Control and Authentication of Argan Oils: Application of Advanced Analytical Techniques. *Molecules*, 28(4), 1–19.
<https://doi.org/10.3390/molecules28041818>

El MONFALOUTI, H., KARTAH, B. E., & Hilali, M. (2020). Evaluation of the chemical composition of Argan (*Argania spinosa* L.) oil according to its extraction method, origin of production and altitude. *Journal of World's Poultry Research*, 10(3), 111–118.
<https://doi.org/10.36380/scil.2020.ojaf15>

Fang, G., Goh, J. Y., Tay, M., Lau, H. F., Fong, S., & Li, Y. (2013). Characterization of oils and fats by 1 H NMR and GC / MS fingerprinting : Classification , prediction and detection of adulteration. *Food Chemistry*, 138(2–3), 1461–1469.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.136>

Farres, S., Srata, L., Fethi, F., & Kadaoui, A. (2019). Argan oil authentication using visible/near infrared spectroscopy combined to chemometrics tools. *Vibrational Spectroscopy*, 102(April), 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.04.003>

Gharby, S., Harhar, H., Bouzoubaâ, Z., Elmadani, N., & Charrouf, Z. (2015). The effect of storage conditions and roasting kernels on extra virgin argan oil quality. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(1), 254–263.

Gharby, S., Harhar, H., El Monfalouti, H., Kartah, B., Maata, N., Guillaume, D., & Charrouf, Z. (2012). Chemical and oxidative properties of olive and argan oils sold on the

- Moroccan market. A comparative study. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, 5(1), 31–38. <https://doi.org/10.1007/s12349-011-0076-5>
- Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Haddad, A., & Charrouf, Z. (2012). The origin of virgin argan oil's high oxidative stability unraveled. *Natural Product Communications*, 7(5), 621–624. <https://doi.org/10.1177/1934578x1200700520>
- Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Haddad, A., Matthäus, B., & Charrouf, Z. (2011). Oxidative stability of edible argan oil: A two-year study. *LWT - Food Science and Technology*, 44(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.07.003>
- Gharby, S., Harhar, H., Kartah, B. E., Monfalouti, H. El, Denhez, C., Hilali, M., Guillaume, D., & Charrouf, Z. (2013). Can fruit-form be a marker for Argan oil production? *Natural Product Communications*, 8(1), 25–28. <https://doi.org/10.1177/1934578x1300800106>
- González, A., Armenta, S., & de la Guardia, M. (2010). Adulteration detection of argan oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chemistry*, 121(3), 878–886. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.091>
- González, A., Ghanjaoui, M. E., El Rhazi, M., & De La Guardia, M. (2010). Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace element composition of argan oil. *Food Science and Technology International*, 16(1), 65–71. <https://doi.org/10.1177/1082013209353343>
- Gunning, Y., Jackson, A. J., Colmer, J., Taous, F., Philo, M., Brignall, R. M., El, T., Marianne, G., & Kemsley, E. K. (2020). *High-throughput screening of argan oil composition and authenticity using benchtop 1 H NMR*. October 2019, 1–10. <https://doi.org/10.1002/mrc.5023>
- Haloui, R. B.-. (2015). Effect of Light and Oxygen on Argan Oil Stability during a Long-Term Storage. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 04(02), 8–14. <https://doi.org/10.15680/ijirset.2015.0402002>
- Harhar, H., Gharby, S., Kartah, B., Pioch, D., Guillaume, D., & Charrouf, Z. (2014). Effect of

- harvest date of *Argania spinosa* fruits on Argan oil quality. *Industrial Crops and Products*, 56(August), 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.046>
- Haughey, S. A., Graham, S. F., Cancouët, E., & Elliott, C. T. (2013). The application of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) to detect melamine adulteration of soya bean meal. *Food Chemistry*, 136(3–4), 1557–1561. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.068>
- Hilali, M., Charrouf, Z., Soulhi, A. E. A., Hachimi, L., & Guillaume, D. (2005). Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 2081–2087. <https://doi.org/10.1021/jf040290t>
- Hilali, M., Charrouf, Z., Soulhi, A. E. A., Hachimi, L., & Guillaume, D. (2007). Detection of argan oil adulteration using quantitative campesterol GC-analysis. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(8), 761–764. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1084-y>
- Kamal, M., & Karoui, R. (2015). Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 46(1), 27–48. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.07.007>
- Kamal, M., & Karoui, R. (2016). Monitoring of mild heat treatment of camel milk by front-face fluorescence spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.013>
- Karoui, Dufour, É., Pillonel, L., Picque, D., Cattenoz, T., & Bosset, J. O. (2004). Determining the geographic origin of Emmental cheeses produced during winter and summer using a technique based on the concatenation of MIR and fluorescence spectroscopic data. *European Food Research and Technology*, 219(2), 184–189. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0936-z>

- Kartah, B. E., El Monfalouti, H., Harhar, H., Gharby, S., Charrouf, Z., & Matthaus, B. (2015). Effect of filtration on virgin argan oil: Quality and Stability. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(10), 2871–2878.
- Khallouki, F., Mannina, L., Viel, S., & Owen, R. W. (2008). Thermal stability and long-chain fatty acid positional distribution on glycerol of argan oil. *Food Chemistry*, 110(1), 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.055>
- Kharbach, M., Kamal, R., Bousrabat, M., Alaoui Mansouri, M., Barra, I., Alaoui, K., Cherrah, Y., Vander Heyden, Y., & Bouklouze, A. (2017). Characterization and classification of PGI Moroccan Argan oils based on their FTIR fingerprints and chemical composition. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 162(February), 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.02.003>
- Kharbach, M., Kamal, R., Mansouri, M. A., Marmouzi, I., Viaene, J., Cherrah, Y., Alaoui, K., Vercammen, J., Bouklouze, A., & Vander Heyden, Y. (2018). Selected-ion flow-tube mass-spectrometry (SIFT-MS) fingerprinting versus chemical profiling for geographic traceability of Moroccan Argan oils. *Food Chemistry*, 263, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.059>
- Kharbach, M., Kamal, R., Marmouzi, I., Barra, I., Cherrah, Y., Alaoui, K., Heyden, Y., Vander, & Bouklouze, A. (2018). Fatty-acid profiling vs UV-Visible fingerprints for geographical classification of Moroccan Argan oils. *Food Control*, 95, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.046>
- Kharbach, M., Marmouzi, I., Kamal, R., Yu, H., Barra, I., Cherrah, Y., Alaoui, K., Heyden, Y., Vander, & Bouklouze, A. (2021). Extra virgin Argan oils' shelf-life monitoring and prediction based on chemical properties or FTIR fingerprints and chemometrics. *Food Control*, 121(May 2020), 107607. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107607>
- Kharbach, M., Yu, H., Kamal, R., Barra, I., Marmouzi, I., Cherrah, Y., Alaoui, K., Bouklouze, A., & Vander, Y. (2021). Talanta New insights into the Argan oil categories

- characterization : Chemical descriptors , FTIR fingerprints , and chemometric approaches. *Talanta*, 225(October 2020), 122073.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122073>
- Maata, N., Kartah, B., Harhar, H., Gharby, S., Laboratoire, C. P. S. O. B., Sciences, F., & V, U. M. (2013). *Détection de l ' adulteration de l ' huile d ' argane par des huiles végétales YLHUIHV HW UDIëQ © HV. May 2014*, 179–184.
- Matthäus, B. (2013). Quality parameters for cold pressed edible argan oils. *Natural Product Communications*, 8(1), 37–41. <https://doi.org/10.1177/1934578x1300800109>
- Matthäus, B., Guillaume, D., Gharby, S., Haddad, A., Harhar, H., & Charrouf, Z. (2010). Effect of processing on the quality of edible argan oil. *Food Chemistry*, 120(2), 426–432.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.023>
- Miklavčič, M. B., Taous, F., Valenčič, V., Elghali, T., Strojnik, L., & Ogrinc, N. (2020). *Fatty Acid Composition of Cosmetic Argan Oil : Provenience and Authenticity Criteria*.
- Mohammed, F. A. E., Bchitou, R., Bouhaouss, A., Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., & Charrouf, Z. (2013). Can the dietary element content of virgin argan oils really be used for adulteration detection? *Food Chemistry*, 136(1), 105–108.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.098>
- Mohammed, F., Guillaume, D., Abdulwali, N., Harhar, H., & Al-Jobory, H. J. (2020). Argan Oil Element Content is a Powerful Marker of the Quality of the Fruit Used for its Preparation. *Plant Foods for Human Nutrition*, 75(2), 230–235.
<https://doi.org/10.1007/s11130-020-00797-0>
- Mohammed, F., Guillaume, D., Abdulwali, N., Zabara, B., & Bchitou, R. (2019). Tin Content Is a Possible Marker to Discriminate Argan Oil Against Olive, Sesame, Mustard, Corn, Peanut, and Sunflower Oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121(7), 1–8. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800180>
- Mohammed, F., Guillaume, D., Warland, J., & Abdulwali, N. (2021). Analytical methods to

- detect adulteration of argan oil : A critical review. *Microchemical Journal*, 168(June), 106501. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106501>
- Momchilova, S. M., Taneva, S. P., Dimitrova, R. D., Totseva, I. R., & Antonova, D. V. (2016). Evaluation of authenticity and quality of argan oils sold on the bulgarian market. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 93(2), 95–103.
- Monfalouti, H. El, Guillaume, D., Denhez, C., & Charrouf, Z. (2010). Therapeutic potential of argan oil: A review. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 62(12), 1669–1675. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2010.01190.x>
- Moro, M. K., Neto, Á. C., Lacerda, V., Romão, W., Chinelatto, L. S., Castro, E. V. R., & Filgueiras, P. R. (2020). FTIR, 1H and 13C NMR data fusion to predict crude oils properties. *Fuel*, 263(September), 116721. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116721>
- Orche, A. El. (2020). *Coupling Mid Infrared Spectroscopy to mathematical and statistical tools for automatic classification , qualification and quantification of Argan oil adulteration*. 1–4.
- Orche, A. El, Elhamdaoui, O., Cheikh, A., & Zoukeni, B. (2021). *Comparative study of three fingerprint analytical approaches based on spectroscopic sensors and chemometrics for the detection and quantification of argan oil adulteration*. May. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11335>
- Ourrach, I., Rada, M., Pérez-Camino, M. C., Benaissa, M., & Guinda, Á. (2012). Detection of argan oil adulterated with vegetable oils: New markers. *Grasas y Aceites*, 63(4), 355–364. <https://doi.org/10.3989/gya.047212>
- Oussama, A., Elabadi, F., & Devos, O. (2012). Analysis of argan oil adulteration using infrared spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 45(6), 458–463. <https://doi.org/10.1080/00387010.2011.639121>
- Oussama, A., Elabadi, F., Platikanov, S., Kzaiber, F., & Tauler, R. (2012). Detection of olive oil adulteration using FT-IR spectroscopy and PLS with variable importance of projection

- (VIP) scores. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(10), 1807–1812. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2091-1>
- Pagliuca, G., Bozzi, C., Gallo, F. R., Multari, G., Palazzino, G., Porrà, R., & Panusa, A. (2018). Triacylglycerol “hand-shape profile” of Argan oil. Rapid and simple UHPLC-PDA-ESI-TOF/MS and HPTLC methods to detect counterfeit Argan oil and Argan-oil-based products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 150, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.059>
- Rahmani, M. (2005). Composition chimique de l’huile d’argane « vierge ». *Agricultures (Montrouge)*, 14(5), 461–465.
- Řezanka, T., & Řezanková, H. (1999). Characterization of fatty acids and triacylglycerols in vegetable oils by gas chromatography and statistical analysis. *Analytica Chimica Acta*, 398(2–3), 253–261. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00385-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00385-2)
- Rueda, A., Samaniego-Sánchez, C., Olalla, M., Giménez, R., Cabrera-Vique, C., Seiquer, I., & Lara, L. (2016). Combination of analytical and chemometric methods as a useful tool for the characterization of extra virgin argan oil and other edible virgin oils. Role of polyphenols and tocopherols. *Journal of AOAC International*, 99(2), 489–494. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.15-0121>
- Salghi, R., Armbruster, W., & Schwack, W. (2014). Detection of argan oil adulteration with vegetable oils by high-performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection. *Food Chemistry*, 153, 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.084>
- Shiroma, C., & Rodriguez-saona, L. (2015). *Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips*. 22(2009), 596–605. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.09.003>
- Stokes, T. D., Foteini, M., Brownfield, B., Kalivas, J. H., Mousdis, G., Amine, A., & Georgiou, C. (2018). Feasibility Assessment of Synchronous Fluorescence Spectral

- Fusion by Application to Argan Oil for Adulteration Analysis. *Applied Spectroscopy*, 72(3), 432–441. <https://doi.org/10.1177/0003702817749232>
- Tan, C., Huang, Y., Feng, J., Li, Z., & Cai, S. (2018). Freshness assessment of intact fish via 2D 1H J-resolved NMR spectroscopy combined with pattern recognition methods. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 255, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.060>
- Taous, F., Amenzou, N., Marah, H., Maia, R., Maguas, C., Bahmad, L., & Kelly, S. (2020). Stable isotope ratio analysis as a new tool to trace the geographical origin of Argan oils in Morocco. *Forensic Chemistry*, 17(October 2019), 100198. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100198>
- Taous, F., Ghali, T. El, Marah, H., Laraki, K., Islam, M., Cannavan, A., & Kelly, S. (2022). Geographical Classification of Authentic Moroccan Argan Oils and the Rapid Detection of Soya and Sunflower Oil Adulteration with ATR-FTIR Spectroscopy Geographical Classification of Authentic Moroccan Argan Oils and the Rapid Detection of Soya and Sunflow. *Food Analytical Methods*, July. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02333-z>
- Wanasundara, U. N., Shahidi, F., & Jablonski, C. R. (1995). Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chemistry*, 52(3), 249–253. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(95\)92819-6](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)92819-6)
- Yaseen, T., Sun, D., & Cheng, J. (2017). SC. *Trends in Food Science & Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.012>
- Zaroual, H., Chénè, C., El Hadrami, E. M., & Karoui, R. (2022). Application of new emerging techniques in combination with classical methods for the determination of the quality and authenticity of olive oil: a review. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 62, Issue 16, pp. 4526–4549). <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1876624>
- Zaroual, H., Chènè, C., Mestafa El Hadrami, E., & Karoui, R. (2022). Comparison of four

classification statistical methods for characterising virgin olive oil quality during storage up to 18 months. *Food Chemistry*, 370(July 2021).

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131009>

Zaroual, H., El Hadrami, E. M., & Karoui, R. (2020). A preliminary study on the potential application of Fourier-transform mid infrared for the evaluation of overall quality and authenticity of Moroccan virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and*

Agriculture, jsfa.10922. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10922>

Zougagh, M., Salghi, R., Dhair, S., & Rios, A. (2011). Nanoparticle-based assay for the detection of virgin argan oil adulteration and its rapid quality evaluation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(7), 2395–2405. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4628-1>



OBJECTIFS ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE



L'objectif principal de ce travail est le développement des méthodes spectrales pour : i) authentifier les échantillons d'HAEV marocaine en fonction de leurs origines géographiques ; ii) détecter la falsification des échantillons d'HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères ; et iii) suivre la qualité des échantillons d'HAEV durant leur entreposage.

Partie 1 : Cette partie se base sur la reconnaissance de l'origine géographique de l'HAEV marocaine aux moyens des méthodes spectroscopiques. En effet, cette partie a été consacrée à la détermination des potentialités des méthodes spectroscopiques non-destructives de (fluorescence, MIR, PIR et UV-visible) à déterminer l'authenticité de 100 échantillons d'HAEV marocaines, provenant de 5 régions (Chtouka Ait-Baha, Essaouira, Sidi-Ifni, Taroudant et Tiznit) et collectées durant la campagne (2020). **L'ensemble de ces résultats ont fait l'objet de 2 articles publiés et dont les contenus correspondent au corps de la partie I.**

Partie 2 : Cette partie porte sur l'étude de la potentialité des méthodes spectroscopiques à détecter la falsification de l'HAEV par d'autres huiles végétales moins chères (arachide, noix, noisette, tournesol, raisin, colza, sésame, huile d'olive, et un mélange des huiles végétales précédentes) à des pourcentages variant entre 1 et 50%. Pour réaliser ces objectifs, les données spectrales ont été couplées avec des outils chimiométriques descriptives (ACP), discriminantes (AFD) et de régression (PLSR) pour : i) différencier les échantillons d'HAEV purs des échantillons falsifiés (ACP, AFD) et ii) prédire le niveau de falsification de l'HAEV (PLSR). **L'ensemble de ces résultats ont fait l'objet de 2 articles publiés et dont les contenus correspondent au corps de la partie I.**

Partie 3 : Cette partie consiste à évaluer le potentiel des méthodes spectroscopiques à suivre la qualité des HAEV au cours de leur entreposage, pendant 12 mois, dans différentes conditions. À cet égard, 40 échantillons d'HAEV appartenant en provenance de deux régions du Maroc (Essaouira et Tiznit) ont été analysés. Comme pour les deux premières parties, les données spectrales ont été couplées avec des outils chimiométriques descriptives (ACP), discriminantes (AFD) et de régression (PLSR), (PCR) et (SVMR). **Ces résultats ont été valorisés sous forme de 1 article soumis dans un journal à comité de lecture.**



RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



PARTIE 1 : Reconnaissance de l'origine géographique de l'huile d'argane extra vierge marocaine aux moyens des méthodes spectroscopiques

Introduction Générale

Les travaux réalisés dans cette partie concernent l'étude de la reconnaissance de l'origine géographique de l'huile d'argane extra vierge marocaine (**Figure 18**). L'huile d'argane bénéficie d'une image très positive auprès des consommateurs grâce à sa richesse, entre autres, en vitamine E, en acides gras polyinsaturés (oméga-6) et en antioxydants, qui représentent des composants naturels très bénéfiques pour la santé humaine (El Orche et al. 2021). En effet, ces molécules protègent les vaisseaux sanguins du stress oxydatif et des radicaux libres responsables du durcissement des artères, des cancers et des maladies inflammatoires (Slavin et Lloyd 2012).

La qualité de l'huile d'argane est une notion complexe, à la fois subjective et objective, qui recouvre des critères nutritionnels et technologiques. Ainsi la détermination de la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane est importante pour les intervenants dans le secteur d'argane et les services d'inspection afin de fournir un produit compatible avec les normes en vigueur et les exigences du consommateur. C'est dans ce cadre, que plusieurs méthodes d'authentification de l'huile d'argane ont été développées ; parmi lesquelles, on peut citer les méthodes chimiques, sensorielles et chromatographiques. En effet, en se basant sur la composition en antioxydants (polyphénols et tocophérols), les méthodes chromatographiques ont permis d'authentifier les huiles d'argane en fonction de leurs origines géographique (El Monfalouti, Kartah, et Hilali 2020). Cependant, la plupart de ces méthodes sont destructives, coûteuses et longues à mettre en œuvre, et permettent d'évaluer l'état de qualité de l'huile d'argane plus que son origine. La recherche de marqueurs d'origine géographique devient ainsi une préoccupation majeure, non seulement des consommateurs mais aussi des producteurs et des distributeurs. Dans ce cadre, les méthodes spectroscopiques émergent en tant qu'outils non destructifs, rapides et non polluants et peuvent être appliquées en recherche fondamentale et en ligne dans l'usine pour la détermination de la qualité de produits alimentaires d'origine animale et végétale. En dépit de l'intérêt que présentent les méthodes spectroscopiques comme la SFF, le PIR, le MIR et l'UV-visible pour l'authentification de l'huile d'argane, peu de travaux ont été publiés dans ce domaine.

Ainsi, cette partie de thèse vise à conforter les résultats obtenus antérieurement sur la potentialité de la SFF, le PIR, le MIR et l'UV-visible à authentifier les HAEV selon l'origine

géographique. Les résultats ont fait l'objet de deux publications publiées dans *European Food Research and Technology* (**Article 1, 2**). D'autres résultats complémentaires sont également présentés dans la section résultats et discussions de chaque chapitre.



Figure 18: Schéma récapitulatif de la stratégie expérimentale de la première partie
 ACP : analyse en composante principale ; AFD : analyse factorielle discriminante ; PLSR : régression des moindres carrés partiels.

Chapitre 1 : Potentiel de la spectroscopie de fluorescence à authentifier l'huile d'argane extra vierge marocaine

I. Résumé schématique

La **figure 18** résume la démarche expérimentale adoptée pour authentifier 100 échantillons d'HAEV collectées pendant la saison de récolte de (2020) provenant de 5 régions (Chtouka ait-baha, Essaouira, Sidi Ifni, Taroudant, Tiznit). Pour chaque échantillon, des mesures chimiques et spectrales en utilisant la spectroscopie de fluorescence ont été réalisées, et ce après 15 jours de l'extraction de l'huile d'argane.

II. Introduction

Les acteurs du secteur de l'huile d'argane recherchent des approches fiables, simples et rapides pour garantir la qualité et l'authenticité de leurs produits, tout en se démarquant des produits de qualité inférieure. Afin de lutter contre la fraude et la contrefaçon, divers outils analytiques ont été développés pour vérifier l'origine géographique des produits et promouvoir une concurrence équitable. Actuellement, les méthodes utilisées pour vérifier l'authenticité de l'huile d'argane reposent principalement sur des méthodes subjectives telles que l'évaluation sensorielle et des approches objectives comme les analyses chimiques (acidité, IP, k_{232} , k_{270} , ...) (Kharbach et al. 2017) et les méthodes chromatographiques (Aithammou et al. 2019).

Cependant, ces analyses sont longues, destructives et nécessitent des opérateurs experts. De nombreuses méthodes instrumentales rapides et non invasives, telles que les techniques spectroscopiques, ont été mises au point récemment pour déterminer l'authenticité d'HAEV.

La présente étude a été effectuée sur 100 échantillons collectés pendant la saison de récolte de (2020). Des analyses chimiques et spectroscopie de fluorescence ont été réalisées en *triplicata*.

III. Résultats et discussions

1. Composition chimique des échantillons

Selon l'acidité (FA), l'IP, les k_{232} et k_{268} , les échantillons d'HAEV peuvent être classés en quatre catégories : i) HAEV ($FA \leq 0,8 \%$, $IP \leq 15$ meq O_2/kg d'huile et $k_{268} \leq 0,35$), ii) HAV ($FA \leq 1,5 \%$, $IP \leq 20$ meq O_2/kg d'huile et $k_{268} \leq 0,35$), iii) HAV ordinaire (OHAV) ($FA < 2,5 \%$, $IP \leq 20$ meq O_2/kg d'huile et $k_{268} \leq 0,45$) et iv) HAV lampante (LHAV) ($FA > 2,5 \%$ et aucune limite de IP et de k_{268}) (Rahmani 2005).

Les résultats des analyses chimiques réalisées sur les échantillons d'HAEV ont montré que les 100 échantillons ont été classés comme HAEV.

2. Évolution des données spectrales

Dans cette étude, trois fluorophores ont été utilisés : polyphénols (excitation : 270nm ; émission : 290 - 450 nm), tocophérols (excitation : 290 nm ; émission : 305 - 450 nm) et chlorophylles (excitation : 430 nm ; émission : 450 - 800 nm). Les résultats obtenus ont montré que les spectres d'émission obtenus sur l'HAEV provenant des cinq régions, après une excitation fixée à 430 nm, montrent deux maxima situés autour de 521 et 673 nm (**Figures 19**). Ces pics sont respectivement liés à des produits d'oxydation et à des composés de chlorophylle comme décrit par Mbesse Kongbonga et al (2011). Le pic à 521 nm montre que les échantillons de Taroudant et d'Essaouira ont l'intensité de fluorescence (IF) la plus élevée, tandis que les échantillons de Tiznit présentent l'intensité la plus faible. En revanche, pour le pic à 673 nm, les intensités sont inversées ou l'échantillons de Tiznit présentent l'IF la plus élevée, alors que la plus faible a été présentée par des échantillons d'Essaouira. Les chlorophylles, et en particulier les phéophytines A et B, peuvent être utilisées comme marqueurs pour authentifier l'origine géographique des échantillons.

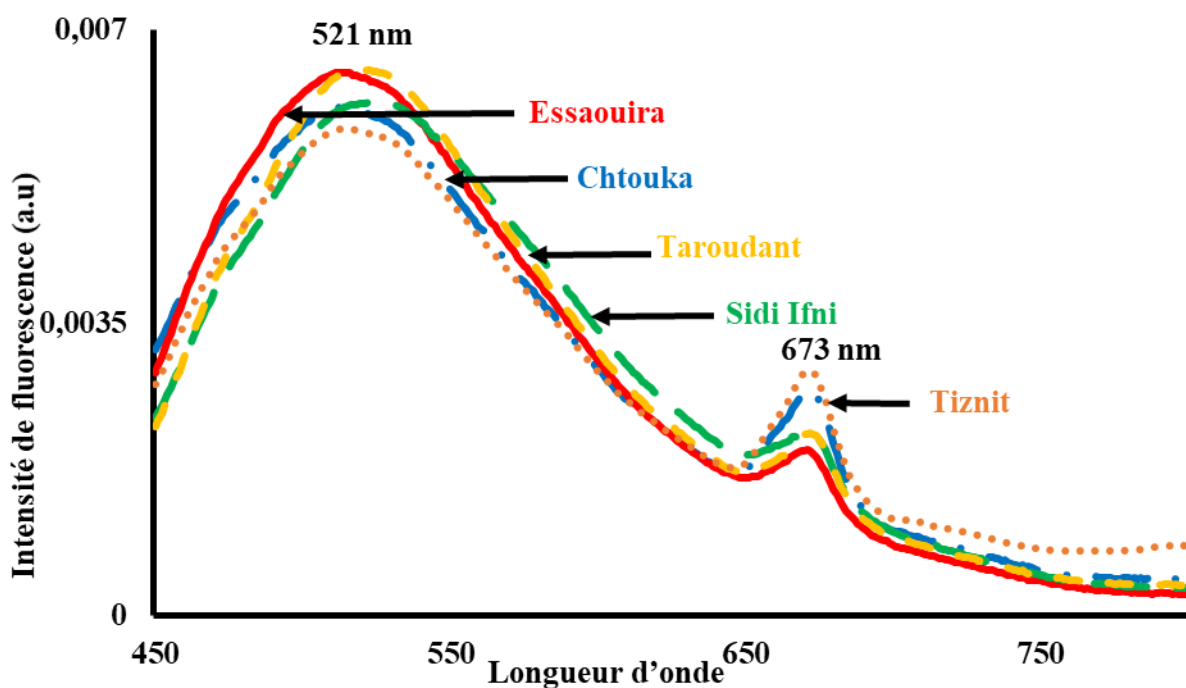


Figure 19 : Spectres d'émission des chlorophylles acquis après excitation à 430 nm

Les pics de fluorescence observés dans la zone 300-440 nm peuvent être attribués aux tocophérols et les polyphénols. Il a été rapporté que les spectres de la vitamine E, obtenus après une excitation fixée à 290 nm, présentent un maximum d'intensité de fluorescence autour de 367 nm. La région de Taroudant présente l'intensité de fluorescence la plus élevée, tandis que la région d'Essaouira présente l'IF la plus faible (**Figure 20**). Cela pourrait s'expliquer par le

fait que la biosynthèse des tocophérols, l'un des principaux antioxydants présents dans l'HAEV, est influencée par la température. Dans les régions chaudes comme Taroudant, où les températures peuvent atteindre 49°C, favorisent une plus grande production de tocophérols, contrairement à la région froide d'Essaouira où les températures maximales sont autour de 29°C. En accord avec Ait Hammou et al., (2019) ont montré que les régions chaudes peuvent générer jusqu'à 1068 mg/kg de tocophérol dans l'huile d'argan, contre 816 mg/kg dans des régions plus froides, comme Essaouira.

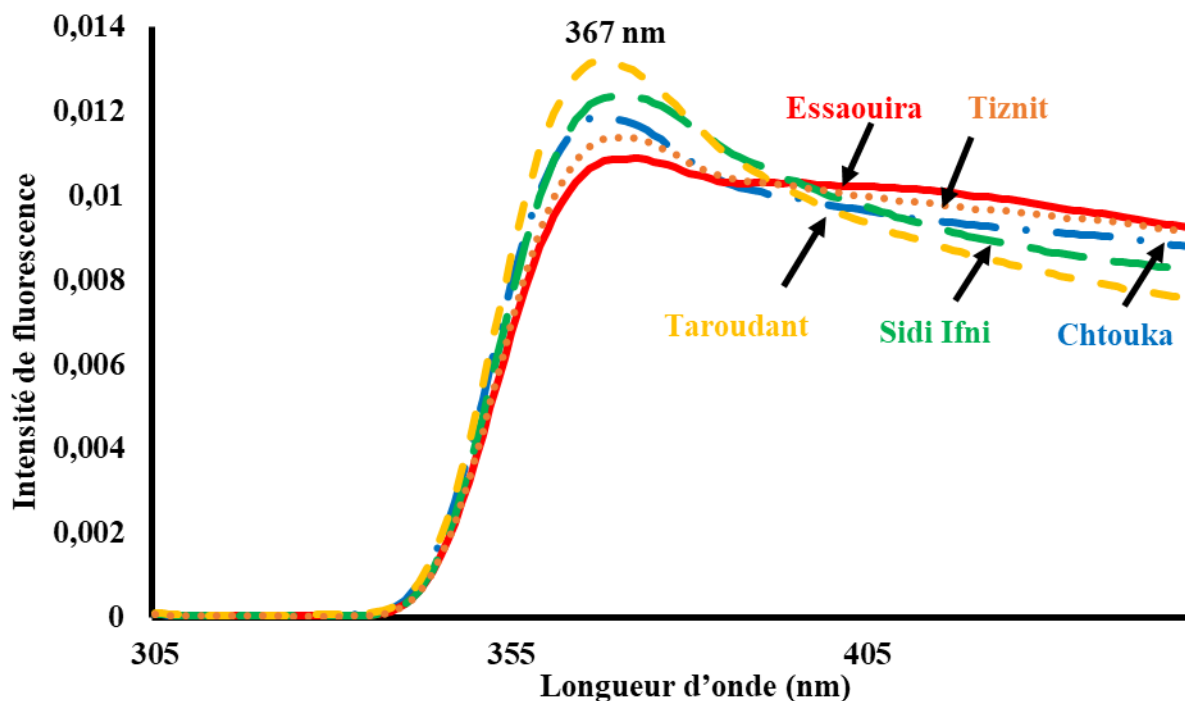


Figure 20 : Spectres d'émission des tocophérols acquis après excitation à 290 nm

Concernant les spectres d'émission des polyphénols acquis après excitation à 270 nm, la région de Taroudant présente l'intensité de fluorescence la plus élevée autour de 375 nm, tandis que les régions d'Essaouira et Tiznit montrent l'IF la plus faible (**Figure 21**). En accord avec Khallouki et al. (2017) ont montré que les teneurs en polyphénols étaient liées à l'origine géographique, avec des valeurs de 13 984 mg/kg et 9 977 mg/kg dans les régions d'Essaouira et d'Agadir, respectivement.

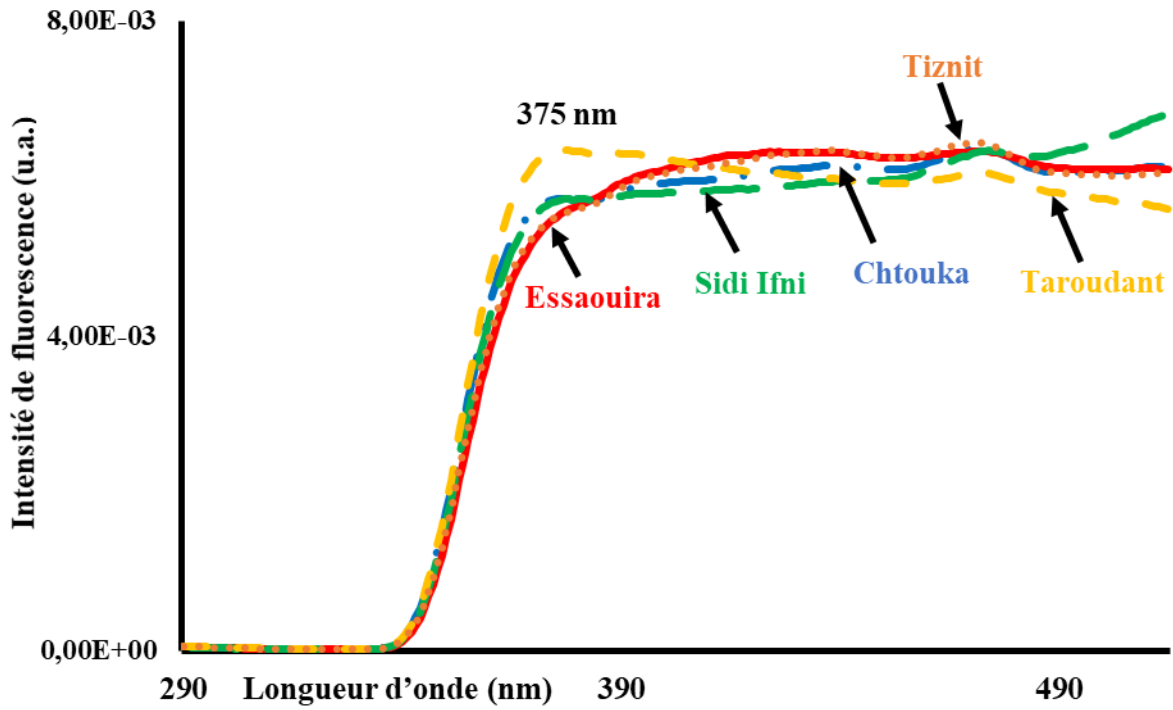


Figure 21 : Spectres d'émission des polyphénols acquis après excitation à 270 nm

Les résultats des ACPs réalisées, séparément, sur les spectres de fluorescence des trois fluorophores ont permis de différencier les échantillons en fonction de leur origine (**Figure 22**).

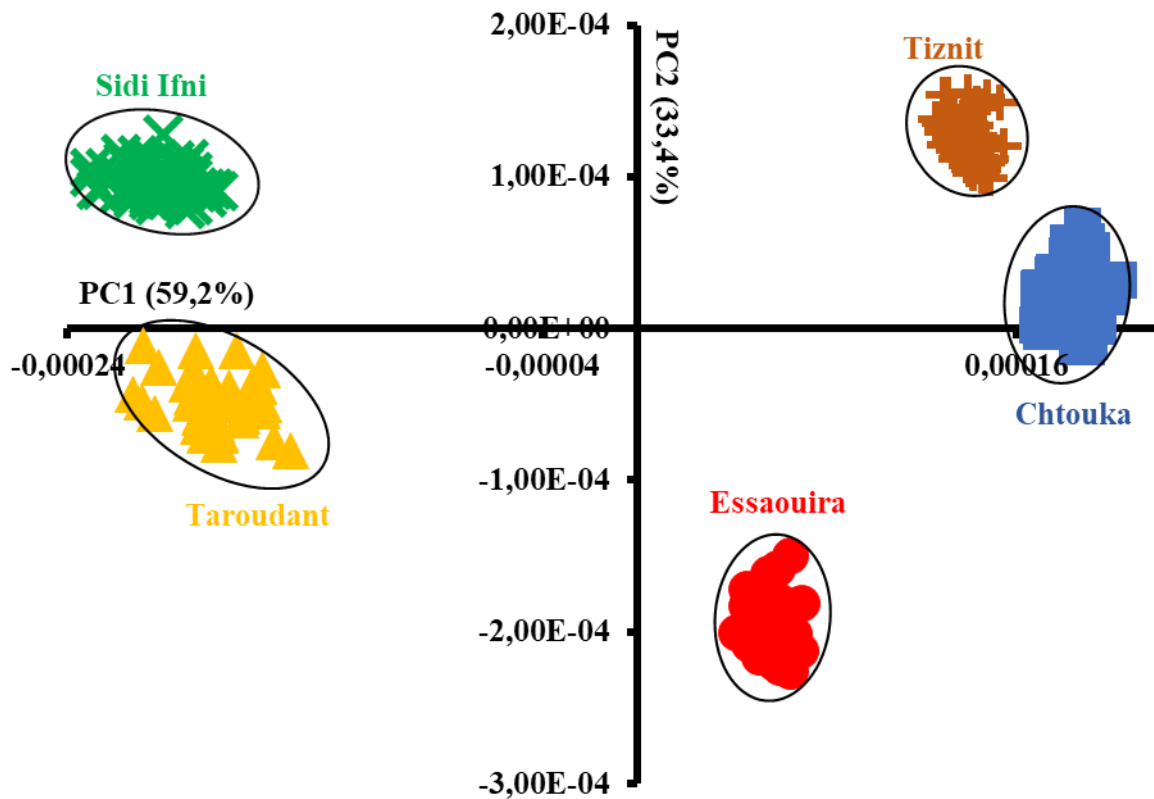


Figure 22: Carte ACP réalisée sur les données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles

L'application de l'AFD réalisée sur les 5 premières composantes principales calculées à partir des données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles en fonction de l'origine géographique a permis d'avoir une excellente discrimination des échantillons selon leur origine géographique, avec un taux de classification parfait de 100% (**Figure 23**). Concernant les spectres d'émission enregistrés après une excitation fixée à 290 nm et 270 nm, des résultats similaires ont été obtenus, avec des taux de classification corrects excellents de 99,67 % et 100 %, respectivement.

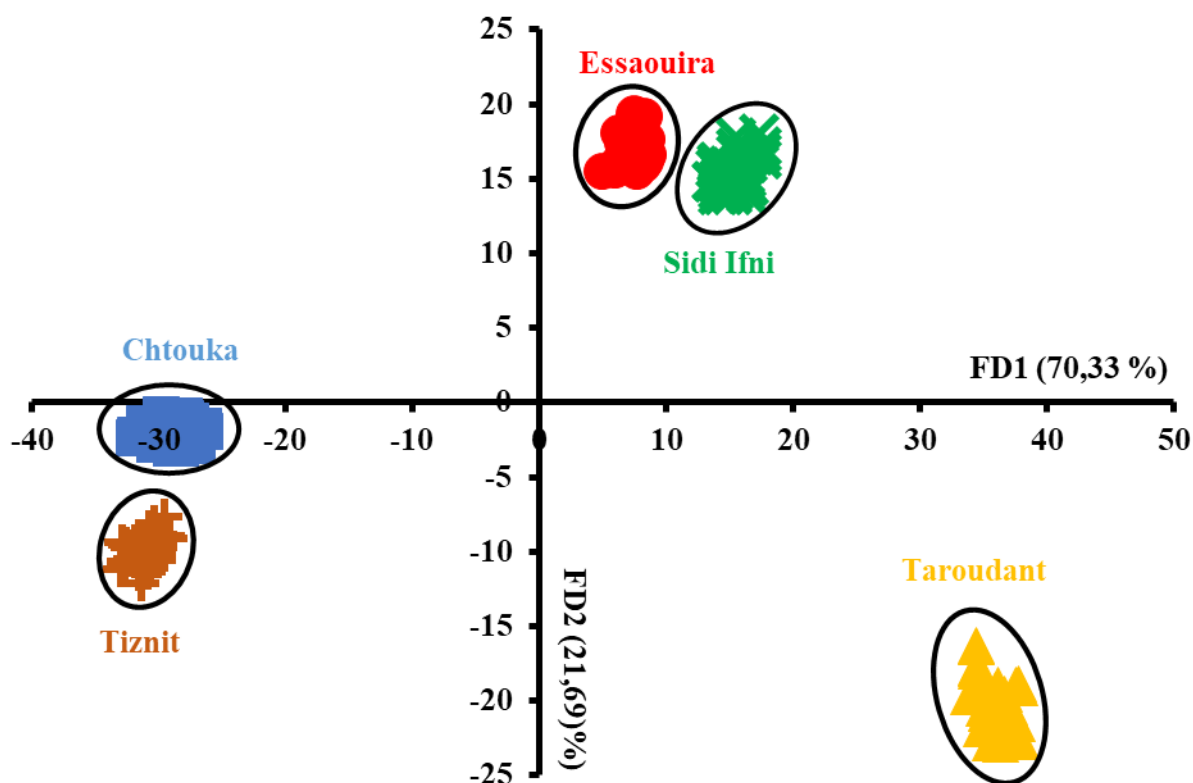


Figure 23: Carte AFD réalisée sur les 5 premières composantes principales calculées à partir des données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles

IV. Conclusion

À notre connaissance, cette étude est la première à évaluer le potentiel de la SFF à authentifier des HAEV collectées provenant de 5 origines géographiques. En effet, les longueurs d'onde d'excitation fixées à 270, 290 et 430 nm ont permis de différencier les échantillons en fonction de leur origine géographique avec une excellente classification de 100%. Les chlorophylles se sont révélées être des marqueurs efficaces pour authentifier l'origine géographique des échantillons.

Ces résultats sont prometteurs et donnent une base pour le développement des méthodes spectrales pouvant être utilisés dans la protection de notre patrimoine arganier marocain, dans le cadre des Systèmes de Dénomination d'Origine et de Qualité.

Chapitre 2 : Potentiel de la spectroscopie dans le proche infrarouge à authentifier l'huile d'argane extra vierge marocaine

I. Résumé schématique

La **figure 18** résume la démarche expérimentale adoptée pour authentifier 100 échantillons d'HAEV collectées pendant la saison de récolte de (2020) selon l'origine géographique. Pour chaque échantillon, des mesures spectrales en utilisant la spectroscopie dans le PIR a été réalisée, et ce après 15 jours de l'extraction de l'huile d'argane.

II. Introduction

La spectroscopie dans le PIR a été utilisée pour déterminer l'authenticité de différents produits alimentaires comme : Fish filet (Alamprese et Casiraghi 2015), qualité de l'huile d'olive (Mailer 2004), cheese (Alinovi, Mucchetti, et Tidona 2019). Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur le potentiel de la spectroscopie pour l'authentification de l'HAEV. La présente étude a été effectuée sur 100 échantillons collectés pendant la saison de récolte de (2020). Des analyses spectroscopie dans le PIR a été réalisée en *triplicata*.

III. Résultats et discussions

Les spectres PIR de l'huile d'argane scannée entre 890 et 2336 nm sur des échantillons provenant de 5 régions (Chtouka, Essaouira, Sidi Ifni, Taroudant et Tiznit) sont présentés dans la **figure 24**. Les plus fortes absorbances ont été observées à 1184, 1409, 1736 et 2141 nm, ce qui pourrait être attribué aux groupes fonctionnels des esters de triglycérides gras, comme indiqué par Farres et al. (2019). Les pics observés à 1184 et 1409 nm pourraient être liés aux harmoniques secondes des vibrations d'étirement C–H des groupes fonctionnels CH₃– et –CH₂– ; tandis que le pic observé à 1736 nm correspond à la première harmonique des vibrations d'étirement C–H du groupe fonctionnel –CH₂–. Le pic observé à 1925 nm pourrait être associé à la première harmonique des vibrations d'étirement C–H du groupe fonctionnel –CH₂–. Les pics observés à 2066 et 2141 nm pourraient être attribués aux bandes de combinaison des vibrations d'étirement =C–H et C=O des groupes fonctionnels –COOR et –HC=CH–, respectivement.

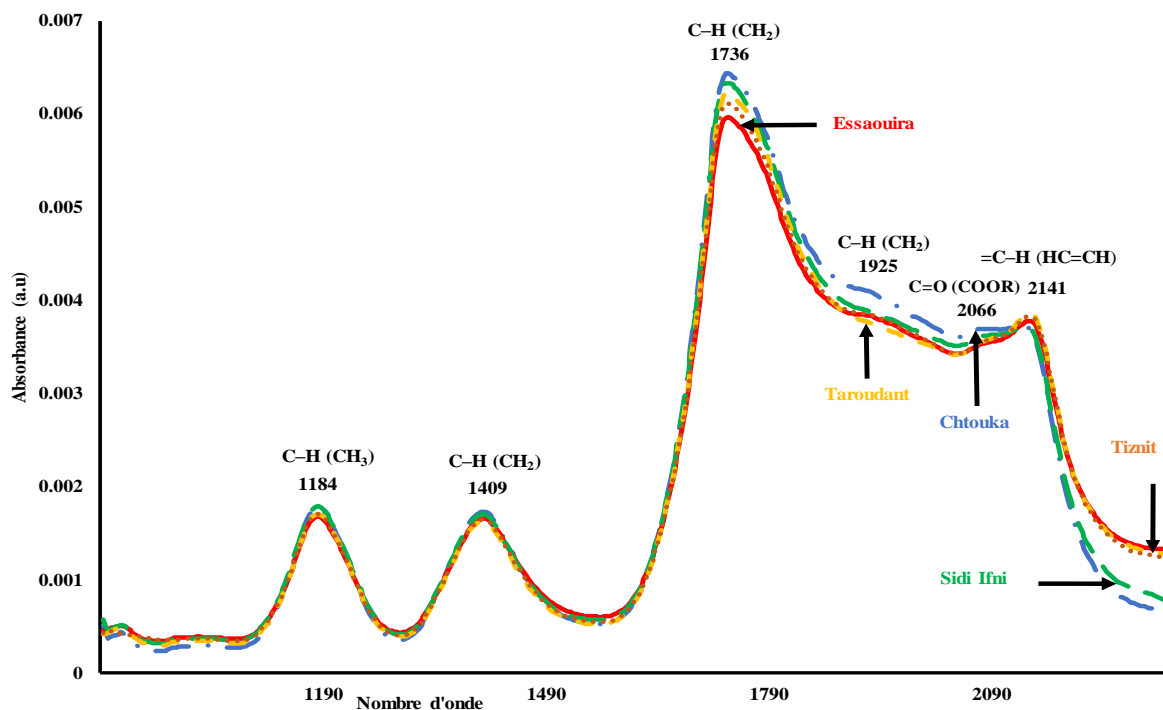


Figure 24: Spectres du proche infrarouge

L'ACP appliquée aux données normées du PIR a montré a révélé une séparation peu nette des échantillons selon leur origine géographique, tandis que l'AFD appliquée sur les 5 premières CPs de l'ACP réalisée sur des données spectrales NIR normalisées, dérivées secondes et MSC a fourni une meilleure discrimination entre les échantillons. En fait, la carte de similarité de la FDA réalisée sur des données normalisées a montré une claire séparation des échantillons en fonction de leur origine géographique avec 99% de bonne classification.

IV. Conclusion

Cette étude est la première à évaluer le potentiel de la spectroscopie dans le PIR pour déterminer l'authenticité de l'HAEV marocaine issues de différentes origines géographiques. La capacité du PIR couplée à des outils chimiométriques pour authentifier rapidement des échantillons d'HAEV marocaines a été démontrée. Les résultats obtenus au cours de cette étude, certes sur un nombre limité d'échantillon sont encourageants et laisse entrevoir la possibilité d'utiliser le PIR comme méthode rapide et non destructive pour déterminer l'authenticité de l'HAEV.

Chapitre 3 : Potentiel de la spectroscopie dans le moyen infrarouge à authentifier l'huile d'argane extra vierge marocaine

I. Résumé schématique

La **Figure 18** résume la démarche expérimentale adoptée pour authentifier 100 échantillons d'HAEV collectées pendant la saison de récolte de (2020) selon l'origine géographique. Pour chaque échantillon, des mesures spectrales en utilisant la spectroscopie dans le MIR ont été réalisées, et ce après 15 jours de l'extraction de l'huile d'argane.

II. Introduction

La spectroscopie dans le MIR a été utilisée dans le secteur de l'huile d'argane afin de : (i) authentifier les HAEV en fonction de leur origine géographique (Kharbach et al. 2017) ; ii) détecter l'adultération d'huile d'argane avec l'huile d'olive (El Orche et al. 2021) ; (iii) suivre le vieillissement de 120 HAEV pendant 2 ans (Kharbach, Marmouzi, et al. 2021). Cependant, à notre connaissance, peu d'étude a été réalisée sur le potentiel de la spectroscopie MIR à authentifier l'HAEV. La présente étude a été effectuée sur 100 échantillons collectés pendant la saison de récolte de (2020). Des analyses spectroscopie de MIR a été réalisée en *triplicata*.

III. Résultats et discussions

Les huiles d'argane sont principalement constituées d'esters de triglycérides gras, ainsi que d'autres composés mineurs tels que les stérols, les polyphénols et les pigments (Harhar et al., 2014). Les spectres MIR de l'huile d'argane scannée entre 4000 et 700 cm^{-1} sur des échantillons provenant de 5 régions (Chtouka, Essaouira, Sidi Ifni, Taroudant et Tiznit) sont présentés dans la **figure 25**. La région 3100–2700 cm^{-1} est dominée par les bandes d'étirement C–H des groupes méthylène et méthyle : CH_2 et CH_3 (Zaroual, El Hadrami, et Karoui 2020), qui sont associées aux chaînes d'acides gras des triglycérides. Une différence est observée entre les HAEV, les échantillons provenant de Tiznit présentant les absorbances maximales à 2853, 2921 et 3004 cm^{-1} , tandis que les échantillons d'Essaouira affichent les plus faibles absorbances (~ 2854 et 2920 cm^{-1}) (**Figure 25**). Le pic observé autour de 1743 cm^{-1} , correspondant au groupe ester C=O des triacylglycérols (Tay et al. 2002), présente une absorbance maximale pour les échantillons de HAEV de Tiznit, tandis que ceux d'Essaouira présentent l'absorbance la plus faible. Cette différence pourrait être due à des variations de teneur en triacylglycérol. Le pic autour de 1651 cm^{-1} est attribué aux acides gras libres (RHC=CHR, isomère cis) (Uncu et Ozen 2019). La région comprise entre 1500 et 900 cm^{-1} , connue comme la région d'empreinte, est caractéristique de la structure moléculaire. Autour de 1459 cm^{-1} , une bande liée à la vibration de flexion du groupe méthylène (–C–H) est observée, suivie d'une bande vers 1376 cm^{-1} , correspondant à la vibration de flexion symétrique des groupes méthyle. Entre 1220 et

1000 cm^{-1} , trois bandes se distinguent : à 1232 et 1157 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'étirement de $-\text{C}-\text{O}$ et aux vibrations de flexion hors du plan du groupe méthylène, et à 1099 cm^{-1} , attribuable aux vibrations d'étirement de $-\text{C}-\text{O}$ dans les esters. La bande observée à 961 cm^{-1} est associée à une déformation hors du plan correspondant à l'absorption des diènes conjugués trans/trans et cis/trans, tandis que la bande autour de 721 cm^{-1} est liée à la vibration de bascule de CH_2 (Navarra et al. 2011).

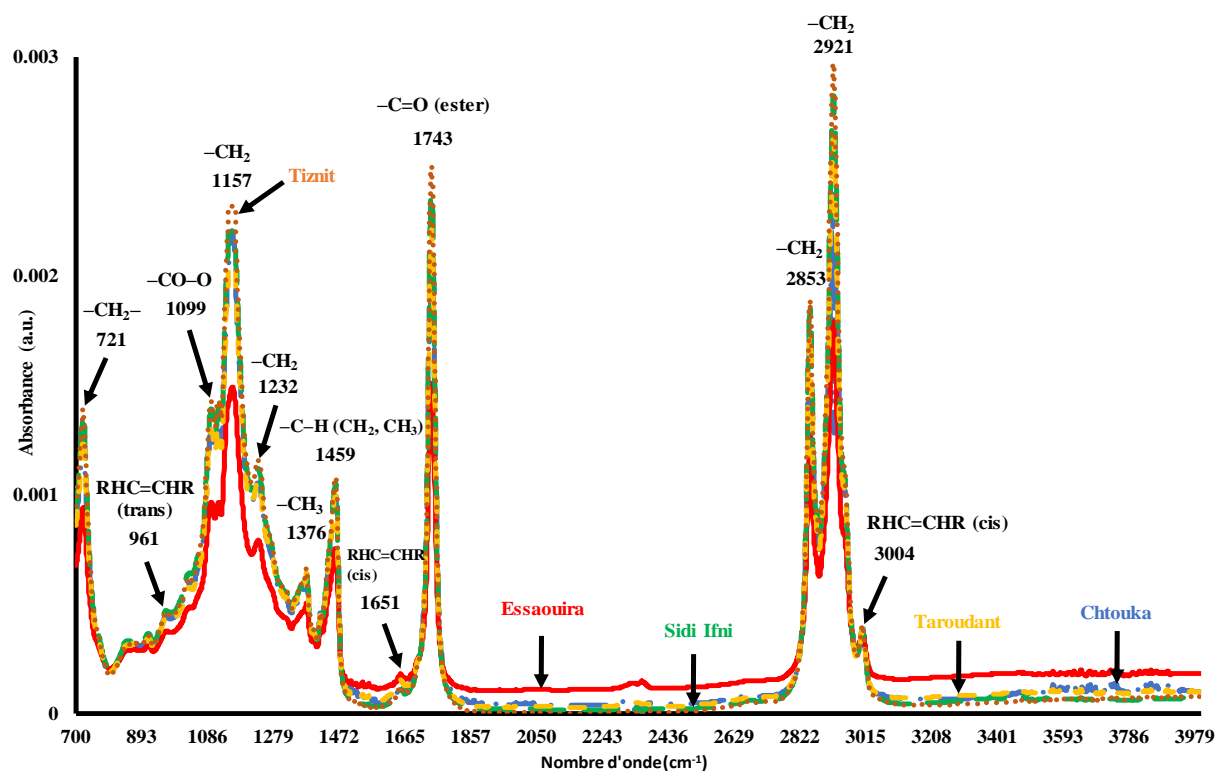


Figure 25 : Spectres du moyen infrarouge

L'ACP appliquée aux données normées du MIR a montré quelques erreurs de classification entre les échantillons. L'AFD appliquée sur les données des spectres MIR normalisés a permis une discrimination claire de tous les échantillons provenant des cinq régions, avec un excellent taux de classification correcte de 91,67 %. Concernant les données MSC, la carte de similarité des deux premiers facteurs discriminants a montré que les HAEV provenant de Chtouka ont présenté des scores négatifs selon FD1 et FD2, contrairement aux échantillons de Taroudant. Les échantillons de la région d'Essaouira ont présenté des valeurs négatives et positives selon FD1 et FD2, respectivement, tandis que les échantillons des régions de Tiznit et de Sidi Ifni ont présenté des scores négatifs de FD2 avec quelques erreurs de classification entre les deux groupes. Bonne discrimination des échantillons selon leurs origines géographiques avec une bonne classification de 92,33% (**Figure 26**).

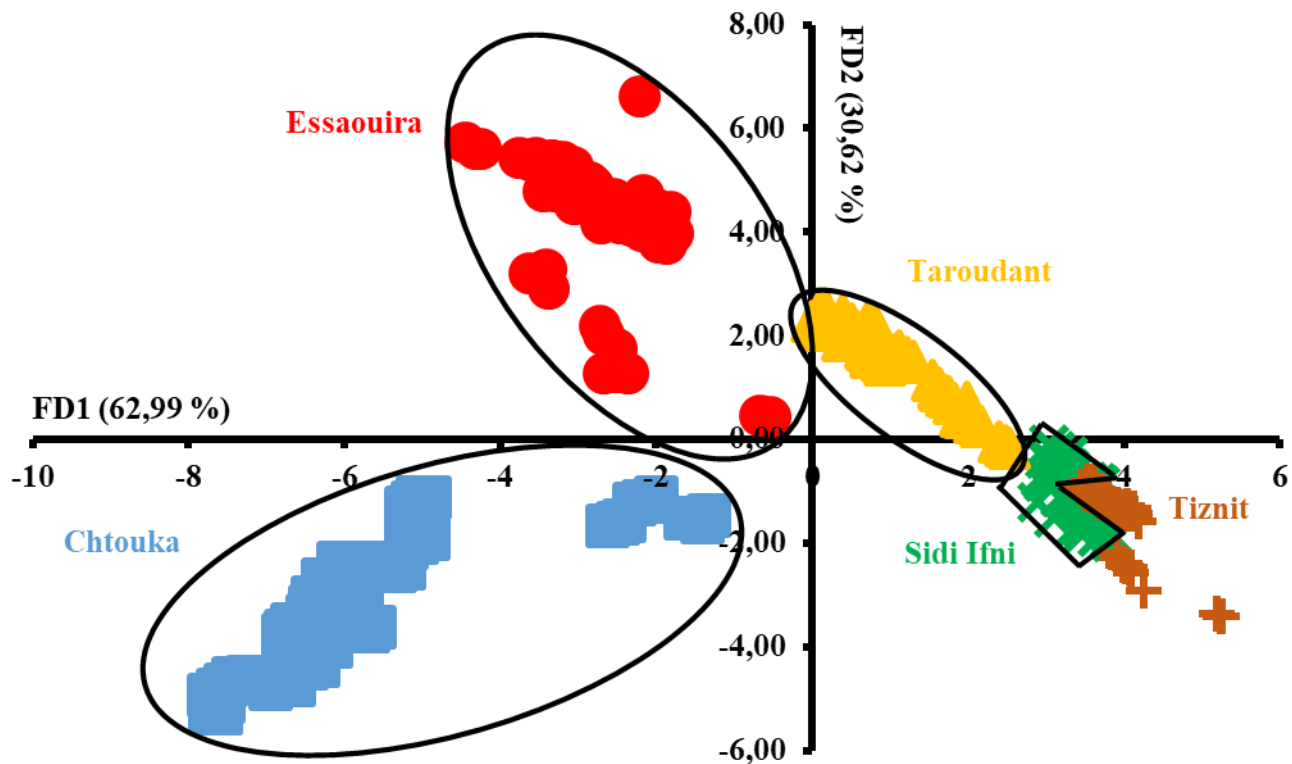


Figure 26: Carte AFD réalisée sur les données des spectres du MIR

IV. Conclusion

La capacité du MIR couplée à des outils chimiométriques tels que l'ACP et la FDA, a permis d'obtenir 92,33 % de classification correcte des échantillons d'HAEV en fonction de leur origine géographique. Les résultats obtenus au cours de cette étude, certes sur un nombre limité d'échantillon sont encourageants et laisse entrevoir la possibilité d'utiliser le MIR comme méthode rapide et non destructive pour déterminer l'authenticité de l'HAEV.

Chapitre 4 : Potentiel de la spectroscopie d'ultraviolet-visible à authentifier l'huile d'argane extra vierge marocaine

I. Résumé schématique

La **figure 18** résume la démarche expérimentale adoptée pour authentifier 100 échantillons d'HAEV collectées pendant la saison de récolte de (2020) selon l'origine géographique. Pour chaque échantillon, des mesures spectrales en utilisant la spectroscopie d'ultraviolet-visible a été réalisée, et ce après 15 jours de l'extraction de l'huile d'argane.

II. Introduction

Pour les huiles d'argane marocaines, peu d'études ont été menées avec l'ultraviolet-visible. On peut citer l'étude réalisée par Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al., (2018) ont utilisé la spectroscopie UV-visible et ont réussi à classer parfaitement les huiles selon leurs origines géographiques, et leur processus d'extraction en appliquant l'ACP et l'AD-PLS. La présente étude a été effectuée sur 100 échantillons collectés et pendant la saison de récolte de (2020). Des analyses spectroscopie d'ultraviolet-visible ont été réalisées en *triplicata*.

III. Résultats et discussions

Les spectres UV-visible de l'huile d'argane scannée entre 200-800 nm. Tout d'abord, deux segments des spectres ont été supprimés avant le traitement des données. Le premier, entre 200 et 350 nm, car l'absorbance des échantillons dépasse 2 ($A > 2$), et le second, entre 550 et 800 nm, en raison d'un faible rapport signal/bruit. Par conséquent, 200 variables ont été sélectionnées (Kharbach, Kamal, Marmouzi, et al. 2018). Les absorptions maximales pour la lutéine et le β -carotène ont été détectées aux longueurs d'onde suivantes : 431 et 457 nm. Les HAEV collectées dans la région de Taroudant ont présenté la plus faible absorbance entre 365 et 550 nm. Ces différences pourraient s'expliquer par la quantité variable de pigments, notamment le β -carotène, qui pourrait être utilisé comme marqueur géographique et botanique dans les huiles végétales.

Les résultats de l'ACP appliquée aux données UV-visible issues des deux prétraitements (dérivée seconde et MSC) n'ont pas permis d'avoir une nette séparation des échantillons en fonction de leur origine géographique, contrairement aux données normées a permis d'avoir une claire séparation des échantillons en fonction de leur origine géographique (**Figure 27**).

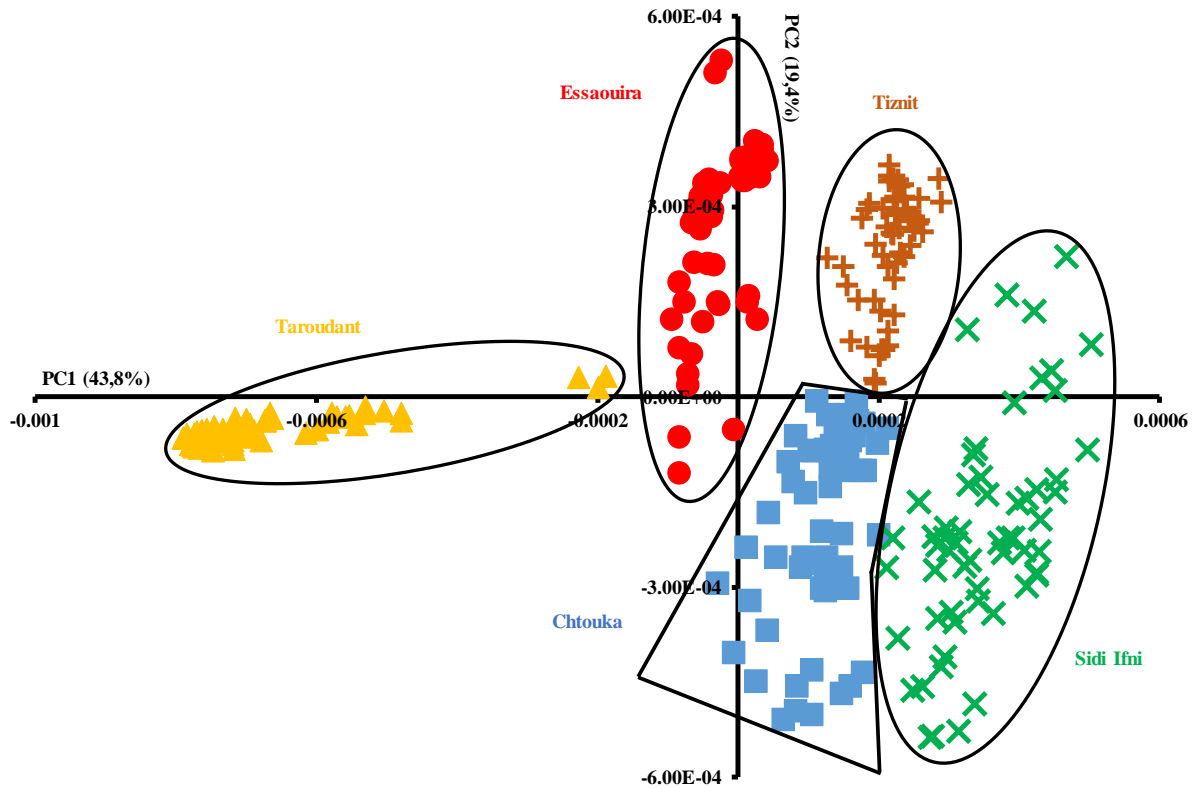


Figure 27: Carte ACP réalisée sur les données normées des spectres de fluorescence des chlorophylles

L'AFD appliquée sur les 5 premières CPs de l'ACP a montré une claire séparation des échantillons en fonction de leur origine géographique (**Figure 28**) avec 98,67% de bonne classification. La carte de similarité de l'AFD appliquée aux ensembles de données normalisés montre une discrimination nette des échantillons selon les cinq régions, basée sur les deux premiers facteurs discriminants FD1 et FD2 (53,13 % et 43,73 % de la variance totale, respectivement). En effet, les échantillons de Chtouka et Sidi Ifni affichent des valeurs négatives de FD1, tandis que les HAEV attribués à Taroudant et Essaouira présentent des valeurs positives de FD1.

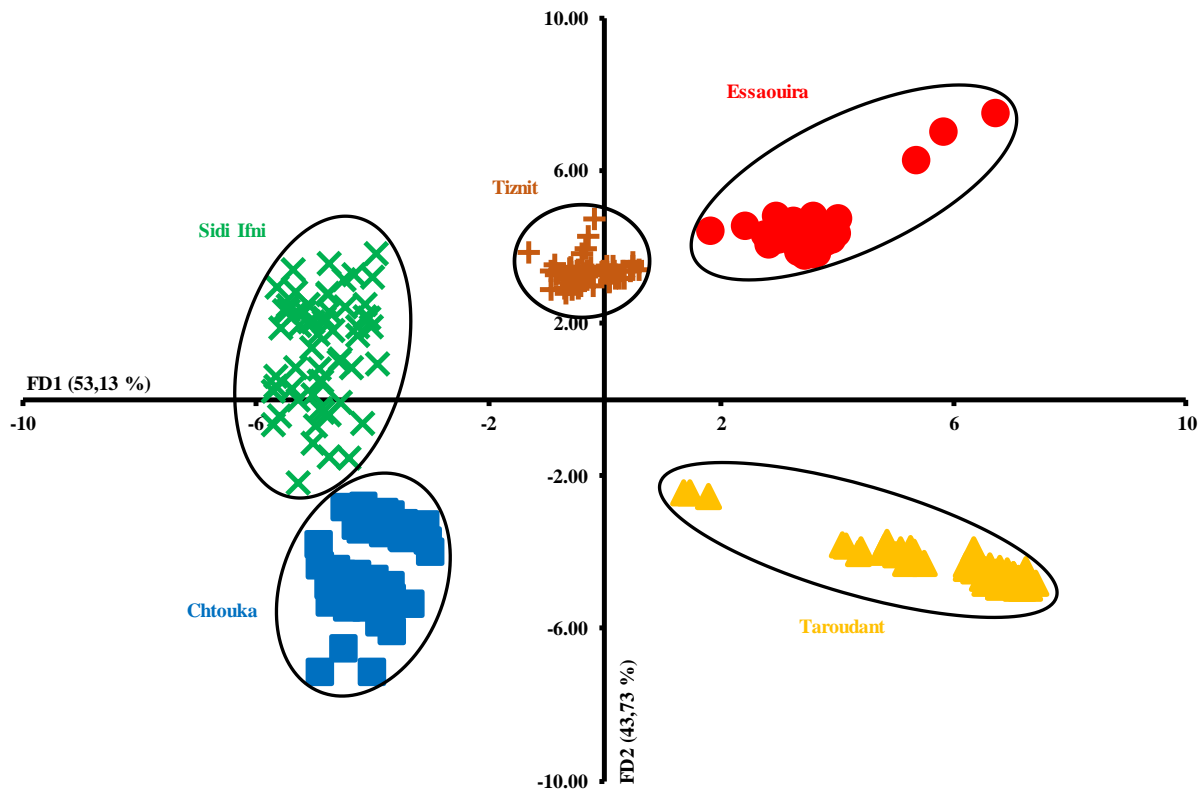


Figure 28: AFD réalisée sur les 5 premières composantes principales calculées à partir des données normées des spectres d'UV-visible en fonction de l'origine géographique

IV. Conclusion

Au vu des résultats obtenus, cette nouvelle approche, combinant la spectroscopie UV-visible et les outils chimiométriques, fournit des informations plus fiables pour prédire l'origine géographique des huiles d'argane marocaines. Enfin, il convient de noter que la méthode proposée est respectueuse de l'environnement, rapide et facile à utiliser.

PARTIE 2 : Potentialités des méthodes spectroscopiques à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères

Introduction Générale

Durant les dernières années, des mots tels que « falsification », « adultération », « substitution », « fraude alimentaire », etc... ont vu leur apparition dans le jargon des différentes normes régissant l'industrie agroalimentaire (Aparicio-Ruiz et al. 2017). La commercialisation de l'huile d'argane présente des échanges extrêmement importants au niveau mondial. En général, les huiles d'argane vierges peuvent être classées en 4 catégories qui ne s'équivalent pas : HAEV, HAV, HAV ordinaire et HAV lampante (Rahmani 2005). En effet, le prix de vente de l'huile alimentaire dépasse 100 euros en Europe (Benbihi 2021). En effet, l'HAEV, connue par ses bienfaits pour la santé humaine et son prix élevé, est le produit le plus falsifié avec d'autres huiles végétales moins chères (huile de tournesol, coton, colza, soja, ...) (Maata et al. 2013).

Pour lutter contre la fraude et la contrefaçon, plusieurs outils analytiques ont été mis en place pour garantir la qualité et l'authenticité de l'HAEV et assurer une concurrence loyale. Des techniques basées sur l'utilisation des méthodes chromatographiques ont été utilisées pour détecter la falsification de l'HAEV et l'HAV par des huiles végétales moins chères. Par exemple : (i) la CPLHP a été appliquée pour révéler la présence de l'huile de tournesol, de soja et d'olive dans l'huile d'argane (Salghi, Armbruster, et Schwack 2014) ; (ii) la CPG a été appliquée pour détecter l'huile de soja, de colza, de tournesol, d'abricot, d'arachide, de noisette, de sésame et d'olive dans l'huile d'argane (Hilali et al. 2007). Cependant, ces analyses sont longues, destructives et nécessitent des opérateurs experts. Un grand nombre de techniques instrumentales rapides et non destructives, comme les méthodes spectroscopiques, ont été développées au cours de ces dernières années pour détecter la falsification de différents produits alimentaires comme les HAV (Valli et al. 2016).

Les spectroscopies de fluorescence (Addou et al. 2016), dans le MIR (Oussama, Elabadi, et Devos 2012), du PIR (Farres et al. 2019) et d'UV-visible (El Orche et al. 2021) ont démontré leur efficacité à détecter la falsification de l'HAV avec d'autres types d'huiles végétales de moindre valeur commerciale (tournesol, soja, colza, canola ...).

Cette partie de la thèse vise à déterminer la potentialité de la SFF, du PIR, du MIR et d'UV-visible à détecter la falsification de l'HAEV avec des huiles végétales moins chères (**Figure 29**), puisque à ce jour, il existe peu de travaux traitant ce thème de recherche. Les

résultats ont fait l'objet de deux projets de publication (**Articles 1 et 2**). D'autres résultats complémentaires sont également présentés dans la section résultats et discussions de chaque chapitre.

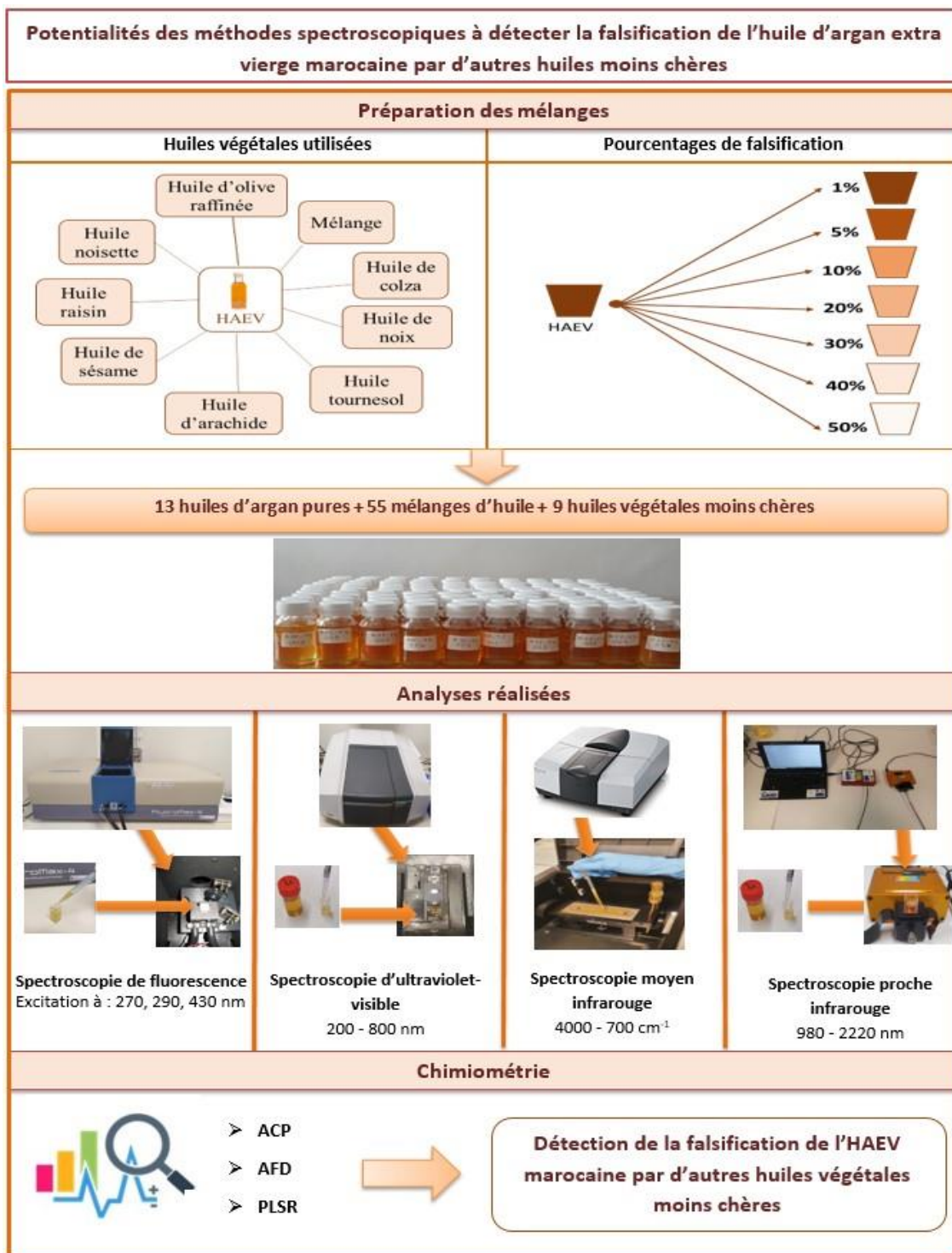


Figure 29: Schéma récapitulatif de la stratégie expérimentale de la deuxième partie
ACP : analyse en composantes principales ; *AFD* : analyse factorielle discriminante ; *PLSR* : régression des moindres carrés partiels.

Chapitre 1 : Potentialités de la spectroscopie de fluorescence à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères

I. Résumé schématique

La **Figure 29** résume la démarche expérimentale adoptée pour déterminer la potentialité de la spectroscopie de fluorescence à détecter la falsification de l'HAEV par des huiles végétales moins chères à différents pourcentages (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50%). Pour chaque échantillon, des spectres de fluorescence ont été acquis en *triplicata*.

II. Introduction

Au Maroc, la valeur commerciale de l'huile d'argane varie généralement entre 350 et 480 Dirhams par litre. Étant donné son coût relativement élevé, il est raisonnable de supposer que certaines huiles moins coûteuses pourraient être intentionnellement substituées à l'huile d'argane extra vierge de plus grande valeur lors de sa mise en bouteille, par des fabricants peu scrupuleux. L'adultération de l'huile d'argane par d'autres huiles moins chères pose un problème majeur pour tous les acteurs de l'industrie de l'huile d'argane (producteurs, organismes gouvernementaux et non gouvernementaux, consommateurs, etc.). Pour contourner ce problème, différentes méthodes d'analyse ont été développées comme les méthodes chimiques, chromatographiques et spectrales. Addou et al., (2016) a déterminé la potentialité de la spectroscopie de fluorescence à détecter la présence d'huile d'olive dans l'huile d'argane de 0 à 27% d'adultération. . Suite à l'application de l'ACP et PLSR, les auteurs ont observé 99% de bonne prédiction avec un RMSEP de 0,35%

L'objectif de ce chapitre consiste à tester la potentialité de la spectroscopie de fluorescence à détecter la présence des huiles moins chères dans l'HAEV marocaine et ce à des pourcentages variants entre 1 et 50%. Soixante-quatre (64) échantillons comprenant 9 échantillons d'huile pures et de 55 échantillons de mélange d'HAEV avec d'autres types d'huiles moins chères à différents niveaux (1 à 50%) et treize (13) échantillons d'HAEV pures ont été préparés. Des analyses par spectroscopie de fluorescence ont été réalisées en *triplicata* pour chaque échantillon.

III. Résultats et discussions

Les spectres d'émission des chlorophylles acquis sur les huiles végétales pures après excitation à 430 nm, ont observé que les spectres de l'huile de colza et de l'huile de noix présentent l'intensité de fluorescence la plus élevée autour de 665 nm, ce qui pourrait être lié au chevauchement des pheophytines A et B. En revanche, les échantillons d'huile d'olive ont

montré un pic large entre 450 et 630 nm, attribué aux produits secondaires de l'oxydation, ainsi qu'un autre pic autour de 675 nm lié aux traces de pheophytines A et B (**Figure 30**) (Poulli et al. 2009).

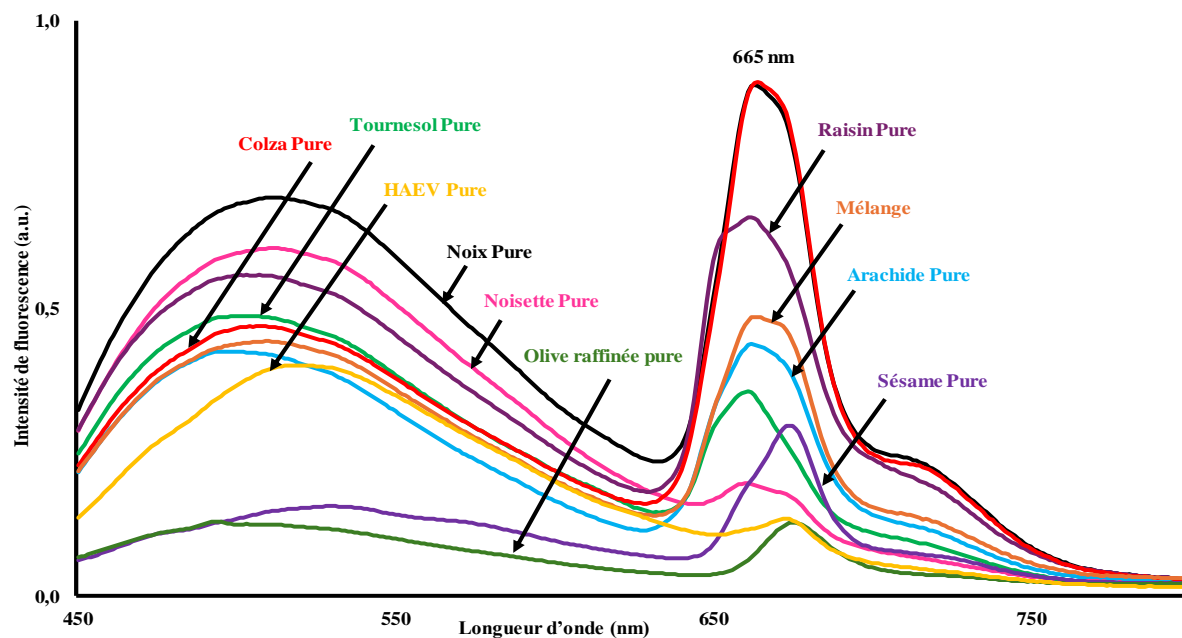


Figure 30: Spectres d'émission des chlorophylles acquis sur les huiles pures après excitation à 430 nm

En comparant les spectres d'émission de l'HAEV avec ceux de l'HAEV mélangée à différents niveaux d'huile de colza, on observe des différences nettes dans les formes des spectres entre les échantillons purs et adultérés. Notamment, l'HAEV mélangée avec 1 % d'huile de colza présentait l'intensité de fluorescence la plus basse et la plus proche de celle de l'HAEV pure à 673 nm. En augmentant le taux de colza à 1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50%, l'IF augmente progressivement.

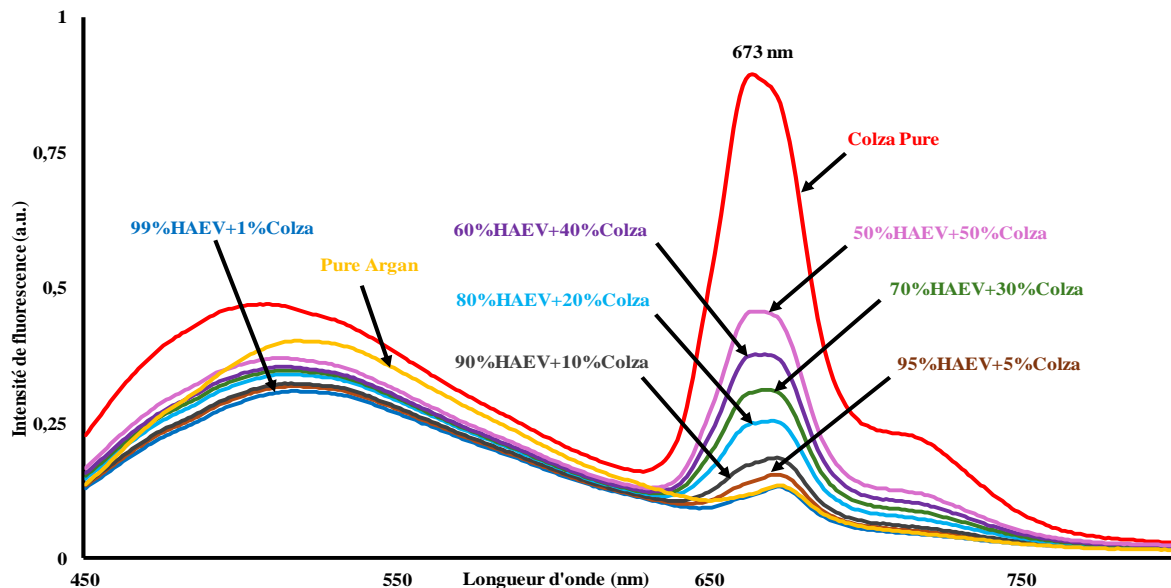


Figure 31: Spectres d'émission des chlorophylles acquis sur les HAEV falsifiées avec l'huile de colza après excitation à 430 nm

Dans un premier temps, l'ACP a été appliquée, séparément, aux spectres normés d'émission enregistrés après excitation à 270, 290 et 430 nm. En considérant la carte factorielle de l'ACP réalisée sur des spectres acquis après excitation à 430 nm définie par les CP1 et CP2, une nette séparation des échantillons d'HAEV pure de ceux qui ont été falsifiés a été observée.

L'AFD avec validation croisée a été appliquée sur les 5 premières CPs de l'ACP réalisée sur chaque fluorophore. Avant d'effectuer cette analyse : i) 8 groupes qualitatifs associés aux HAEV en fonction de leur taux de falsification ont été créés (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50% ainsi que les 5 huiles d'argane pures) ; et ii) 10 groupes qualitatifs associés aux HAEV en fonction de l'huile végétale utilisée comme adultérant (les 9 huiles d'arachide, noix, noisette, tournesol, raisin, colza, sésame, olive et un mélange des huiles végétales précédentes) ont été créés. Les résultats obtenus ont montré que 32 et 69% des échantillons ont été classés pour le i) et ii), respectivement. Pour les deux AFD, 100% de bonne classification des échantillons d'HAEV extra pures a été observé.

Pour étudier la capacité de discrimination des spectres d'émission acquis après les trois longueurs d'onde d'excitation conjointement, la concaténation FDA a été appliquée aux quatre tableaux d'analyse formés des cinq premiers PC des trois fluorophores : i) spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430 et 290 nm ; ii) spectres d'émission enregistrés après une excitation fixée à 430 et 270 nm ; iii) spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 290 et 270 nm ; et iv) spectres d'émission des données des trois fluorophores. Les meilleurs résultats ont été obtenus en combinant les 5 premiers PC des données des trois fluorophores

avec 96,57 % de classification correcte selon le type d'huile végétale utilisée comme adultérant (Figure 32).

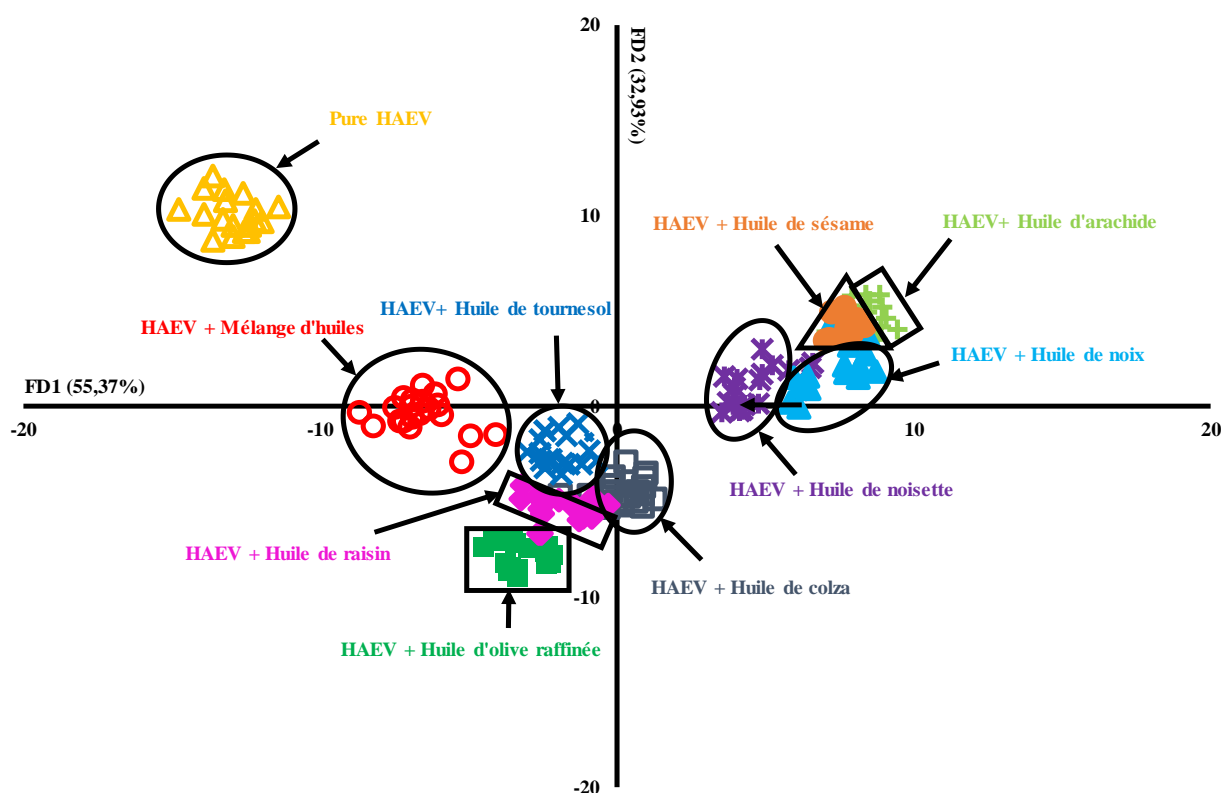


Figure 32: Carte AFD réalisée sur les données concaténées des spectres des chlorophylles, des tocophérols et des polyphénols en fonction du type d'huile de falsification

L'application de la PLSR aux spectres acquis après excitation à 430 nm a permis d'avoir un excellent modèle de prédiction du pourcentage de falsification ($R^2=0,99$; $RPD=9,43$) avec une bonne précision ($RMSEP=3,05\%$) (Figure 33). Ces résultats sont conformes à ceux de Stokes et al., (2018) qui ont rapporté que l'application de la PLSR aux données de la spectroscopie de fluorescence synchrone permettait de prédire le niveau d'adultération de l'HAV par huile de maïs (0,5-10%) avec un $R^2 = 0,98$ et un $RMSEP = 0,37\%$.

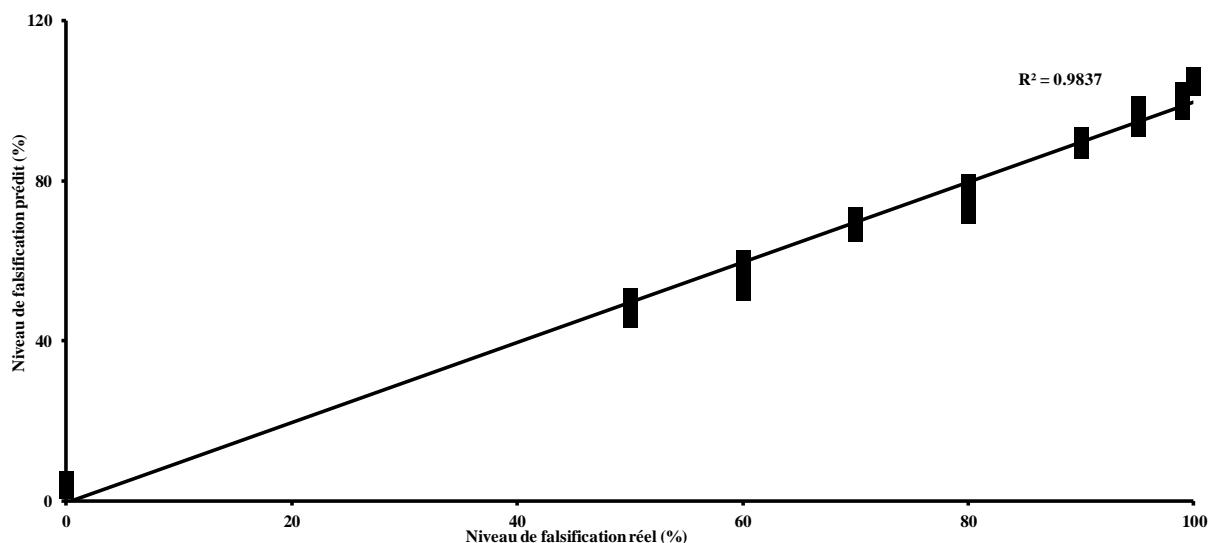


Figure 33 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d’adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres de fluorescence acquis sur les échantillons après excitation à 430

IV. Conclusion

Les résultats obtenus au cours du présent chapitre, certes sur un nombre limité d’échantillons, sont intéressants et laissent envisager la possibilité de différencier entre une HAEV pure de celle qui a subi une adultération avec d’autres huiles végétales moins chères. L’AFD appliquée aux données spectrales a permis d’avoir une bonne classification puisque 69% des échantillons ont été bien classés. Ce résultat a été confirmé par la PLSR qui a permis l’obtention d’un modèle robuste, à partir des spectres acquis après excitation à 430 nm, pour la prédiction du taux de falsification avec un $R^2 = 0,99$, un $RPD = 9,43$ et un $RMSEP = 3.05\%$.

Il s’avère ainsi que la SFF apparaît comme une technique prometteuse et intéressante pour l’utiliser comme méthode de screening rapide pour détecter la falsification de l’HAEV avec d’autres huiles moins chères. Il serait ainsi intéressant d’évaluer la potentialité de la méthode sur d’autres types d’huiles.

Chapitre 2 : Potentialités de la spectroscopie dans le PIR à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères

I. Résumé schématique

La **Figure 29** résume la démarche expérimentale adoptée pour déterminer la potentialité de la spectroscopie dans le PIR à détecter la falsification de l'HAEV par des huiles moins chères à différents pourcentages (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50%). Pour chaque échantillon, des spectres PIR ont été acquis en *triplicata*.

II. Introduction

La spectroscopie dans le PIR est largement utilisée pour la détection de la falsification des denrées alimentaires comme : i) contrôler la qualité des frites de pomme de terre (Shiroma et Rodriguez-saona 2015) ; ii) authentifier des filets de daurade (Alamprese et Casiraghi 2015) ; et iii) Huile d'olive (Oussama et al. 2012) etc. Dans le secteur de l'huile d'argane, Farres et al., (2019) ont utilisé visible et PIR pour détecter la falsification de l'huile d'argane avec des huiles moins chères.

L'objectif mené dans le cadre de ce chapitre consiste à tester la potentialité de la spectroscopie dans le PIR à détecter la falsification de l'HAEV par des huiles moins chères à différents pourcentages (1 à 50%). Soixante-quatre (64) échantillons comprenant 9 échantillons d'huile pures ainsi que 55 échantillons de mélanges d'HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères à différents niveaux (1 à 50%) ont été préparés. Des analyses par spectroscopie dans le PIR ont été réalisées en *triplicata* pour chaque échantillon.

III. Résultats et discussions

Les résultats de l'ACP appliquée aux données PIR issues des différents prétraitements n'ont pas permis d'avoir une nette séparation des échantillons en fonction du taux de falsification.

L'application de l'AFD aux données issues des trois prétraitements (normalisation, dérivée seconde et MSC) a permis d'avoir une bonne discrimination des échantillons en fonction de l'huile végétale utilisée comme adultérant (groupes : n=10) avec 68% de bonne classification ; quant à l'AFD appliquée pour discriminer les échantillons en fonction du taux de falsification (groupes : n=8), 23% des échantillons ont été classés. A nouveau, et comme cela a été obtenu avec la spectroscopie de PIR, 100% de bonne classification des échantillons d'HAEV pures a été observé pour les deux AFD.

L'application de la PLSR aux données MSC des spectres PIR (900-2200 nm) a permis d'avoir un excellent modèle de prédiction du niveau d'adultération ($R^2=0,98$; $RPD=9,72$) avec une excellente précision ($RMSEP=3,39\%$) (**Figure 34**) a été obtenu. Les résultats obtenus indiquent qu'un spectre PIR enregistré sur une huile d'argane est caractéristique de celle-ci, en accord avec les travaux de Farres et al., (2019) qui ont rapporté que l'application de la PLSR aux spectres permettait de prédire le niveau d'adultération de l'huile d'argane par l'huiles végétales avec $R^2 = 0,99$ et $RMSEP = 4,67\%$.

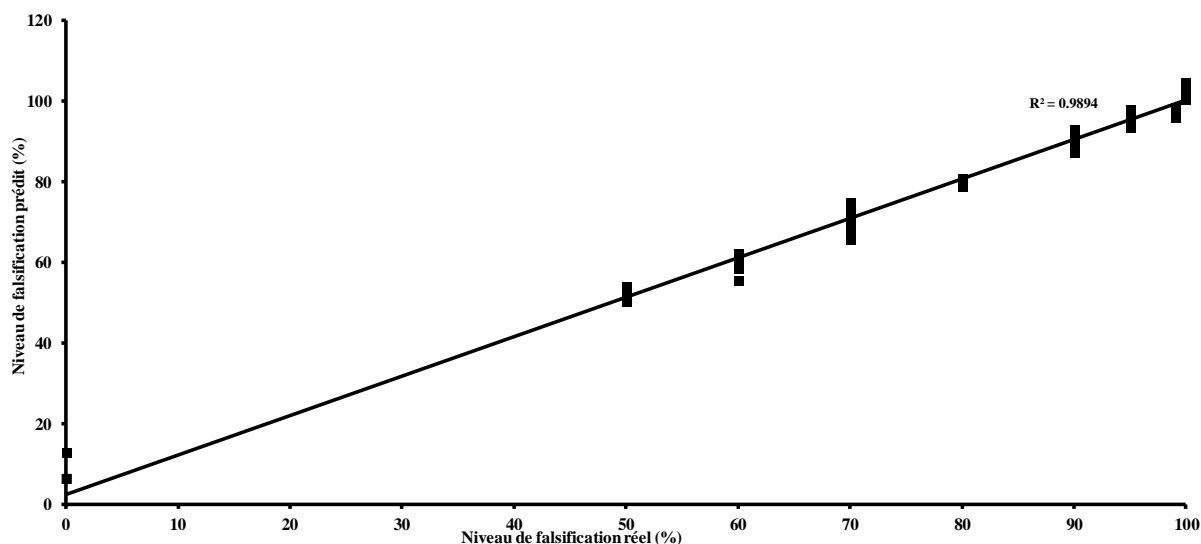


Figure 34 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d'adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres du PIR

IV. Conclusion

Les résultats de ce chapitre démontrent clairement qu'il est possible de mettre en œuvre une méthode rapide de détection de la falsification de l'HAEV avec d'autres types d'huile moins chères en utilisant la spectroscopie dans le PIR. En effet, l'application de l'AFD aux données normées des spectre PIR a permis de détecter la falsification de l'HAEV avec d'autres huiles moins chères avec un taux de bonne classification de 68%. Ce constat a été confirmé par les résultats obtenus avec la PLSR pour la prédiction du niveau d'adultération puisque des valeurs de R^2 et $RMSEP$ de 0,99 et 3,39% ont été obtenus, respectivement.

Il s'avère ainsi que la spectroscopie dans le PIR apparaît comme une technique prometteuse et intéressante pour l'utiliser comme méthode de screening rapide pour détecter la falsification de l'HAEV avec d'autres huiles moins chères. Il serait ainsi intéressant d'évaluer la potentialité de la méthode sur d'autres types d'huiles et d'autres pourcentage de falsification.

Chapitre 3 : Potentialités de la spectroscopie dans le MIR à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères

I. Résumé schématique

La **Figure 29** résume la démarche expérimentale adoptée pour déterminer la potentialité de la spectroscopie dans le MIR à détecter la falsification de l'HAEV par des huiles moins chères à différents pourcentages (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50%). Pour chaque échantillon, des spectres MIR ont été acquis en *triplicata*.

II. Introduction

La spectroscopie dans le MIR est largement utilisée pour la détection de la falsification des denrées alimentaires comme : la viande bovine (Alamprese et al. 2013), huile d'olive (Jiménez-Carvelo et al. 2017), le thon (Boughattas, Le Fur, et Karoui 2020), etc. Concernant l'huile d'argane, la spectroscopie dans le MIR a été utilisée pour détecter la falsification de l'HAEV avec l'huile de : i) tournesol (Oussama, Elabadi, et Devos 2012), ii) olive (El Orche et al. 2021), iii) soja (Taous et al. 2022).

L'objectif mené dans le cadre de ce chapitre consiste à tester la potentialité de la spectroscopie dans le MIR à détecter la falsification de l'HAEV par d'autres huiles végétales moins chères (arachide, noix, noisette, tournesol, raisin, colza, sésame, olive et un mélange des précédentes huiles végétales) à différents pourcentages (1 à 50%). Soixante-quatre (64) échantillons comprenant 9 échantillons d'huile pures ainsi que 55 échantillons de mélanges d'HAEV avec d'autres types d'huiles moins chères à différents niveaux (1 à 50%) et treize (13) échantillons d'HAEV pures ont été préparés. Des analyses par spectroscopie dans le MIR ont été réalisées en *triplicata* pour chaque échantillon.

III. Résultats et discussions

Les résultats de l'ACP appliquée aux données MIR issues des différents prétraitements n'ont pas permis d'avoir une nette séparation des échantillons en fonction du taux de falsification.

L'application de l'AFD aux données issues des prétraitements (brute, normalisation, dérivée seconde et MSC) a permis d'avoir une meilleure discrimination des échantillons en fonction de l'huile végétale utilisée comme adultérant (groupes : n=10) avec 94% de bonne classification (**Figure 35**) ; quant à l'AFD appliquée pour discriminer les échantillons en fonction du taux de falsification (groupes : n=8), 29% des échantillons ont été classés.

Il convient de mentionner que les HAEV purs étaient parfaitement séparés des autres échantillons de 100% de bonne classification a été observé pour les deux AFD.

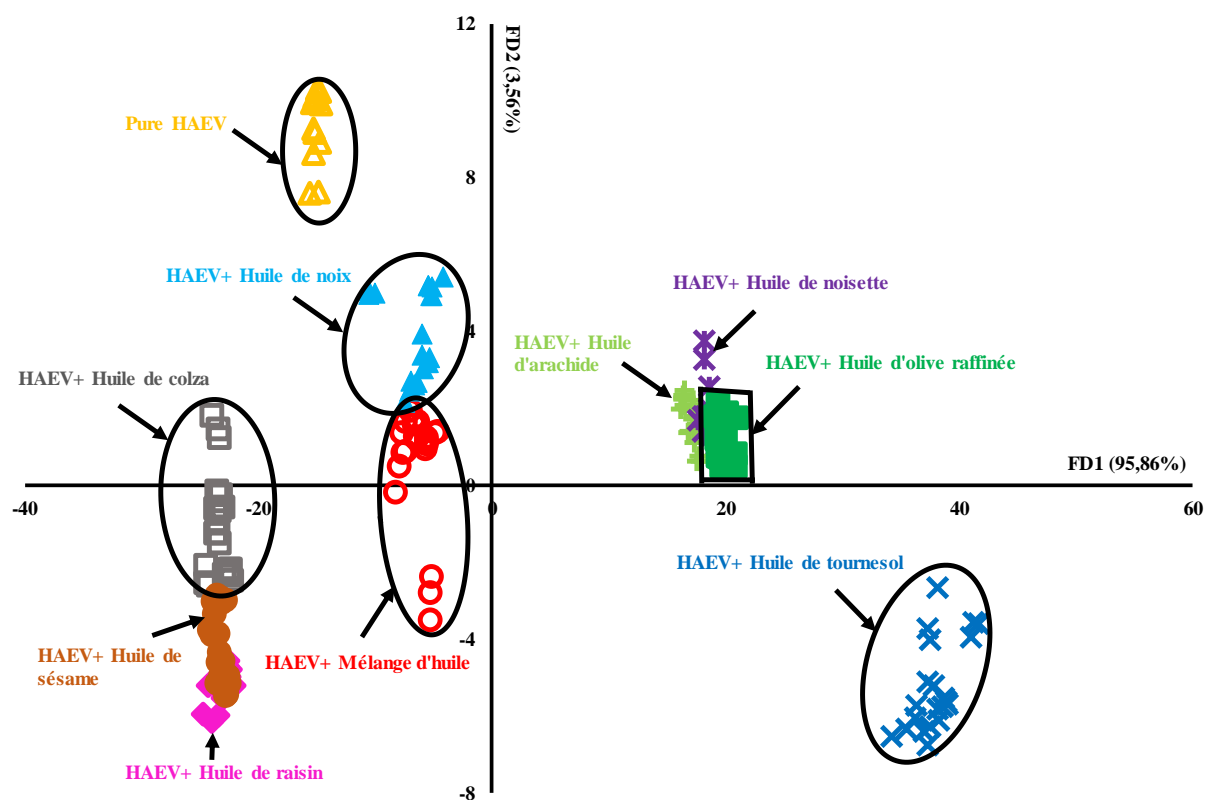


Figure 35: Carte AFD réalisée sur les données des spectres normés du MIR en fonction du type d'huile de falsification

L'application de la PLSR aux données MSC des spectres MIR ($4000-700\text{ cm}^{-1}$) a donné des résultats similaires à ceux obtenus avec les spectres de fluorescence acquis après excitation à 430 nm ; en effet, un excellent modèle de prédiction du niveau d'adultération ($R^2=0,99$; $RPD=10,83$) avec une excellente précision ($RMSEP=2,96\%$) (**Figure 36**) a été obtenu. Les résultats obtenus indiquent qu'un spectre MIR enregistré sur une HAEV est caractéristique de celle-ci, en accord avec les travaux de Oussama et al., (2012) qui ont rapporté que l'application de la PLSR aux spectres MIR ($4000-700\text{ cm}^{-1}$) permettait de prédire le niveau d'adultération de l'huile d'argane par l'huile de tournesol et de soja avec $R^2 = 0,99$ et $RMSEP = 0,68\%$.

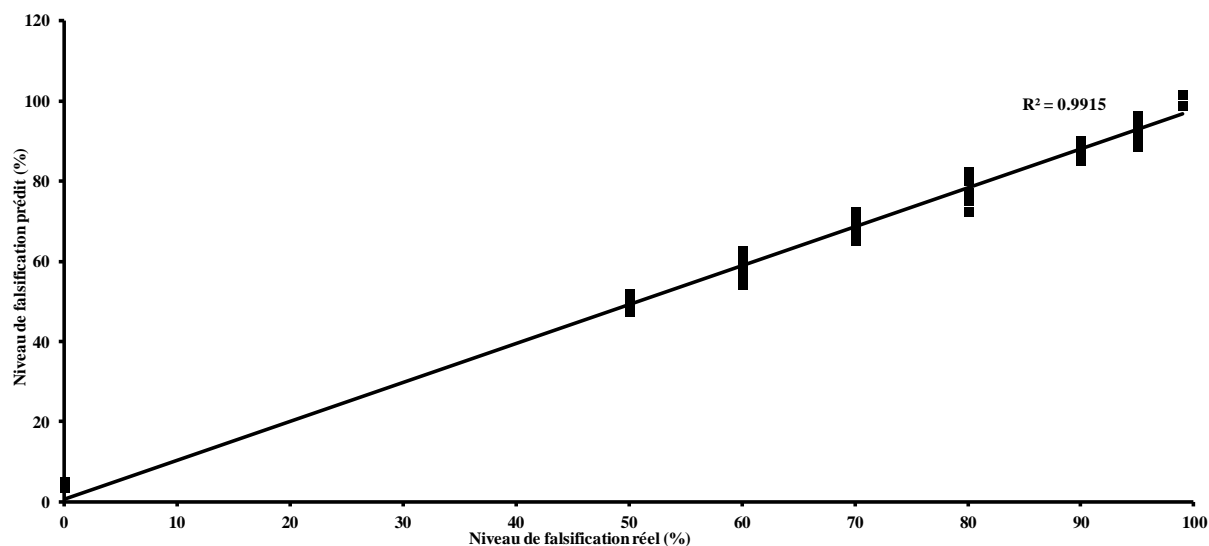


Figure 36 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d’adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres du MIR

IV. Conclusion

Les résultats de ce chapitre démontrent clairement qu’il est possible de mettre en œuvre une méthode rapide de détection de la falsification de l’HAEV avec d’autres types d’huile moins chères en utilisant la spectroscopie dans le MIR. En effet, l’application de l’AFD aux données normées des spectre MIR a permis de détecter la falsification de l’HAEV avec d’autres huiles végétales moins chères avec 94% de bonne classification. Ce constat a été confirmé par les résultats obtenus avec la PLSR pour la prédiction du niveau d’adultération puisque des valeurs de R^2 et RMSEP de 0,99 et 2,96% ont été obtenus, respectivement.

Il s’avère ainsi que la spectroscopie dans le MIR apparaît comme une technique prometteuse et intéressante pour l’utiliser comme méthode de screening rapide pour détecter la falsification de l’HAEV avec d’autres huiles végétales moins chères. Il serait ainsi intéressant d’évaluer la potentialité de la méthode sur d’autres types d’huiles ou d’autres pourcentage d’adultération.

Chapitre 4 : Potentialités de la spectroscopie de l'ultra-violet visible à détecter la falsification de l'huile d'argane extra-vierge marocaine par d'autres huiles végétales moins chères

I. Résumé schématique

La **Figure 29** résume la démarche expérimentale adoptée pour déterminer la potentialité de la spectroscopie de l'ultra-violet visible (UV-visible) à détecter la falsification de l'HAEV par des huiles végétales moins chères à différents pourcentages (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50%). Pour chaque échantillon, des spectres UV-visible ont été acquis en *triplicata*.

II. Introduction

La spectroscopie dans le UV-visible est largement utilisée pour la détection de la falsification des denrées alimentaires comme : l'huile d'olive (Torrecilla et al. 2010a), le poisson (Chai, Wang, et Bi 2021), etc. Cependant, à notre connaissance, une seule étude a été réalisée sur le potentiel de la spectroscopie UV-visible à détecter la falsification d'HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères.

L'objectif mené dans le cadre de ce chapitre consiste à tester la potentialité de la spectroscopie d'ultraviolet-visible à détecter la falsification de l'HAEV par des huiles végétales moins chères à différents pourcentages (1 à 50%). Soixante-quatre (64) échantillons comprenant 9 échantillons d'huile pures ainsi que 55 échantillons de mélanges d'HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères à différents niveaux (1 à 50%) et treize (13) échantillons d'HAEV pures ont été préparés. Des analyses par spectroscopie d'ultraviolet-visible ont été réalisées en *triplicata* pour chaque échantillon.

III. Résultats et discussions

Dans un premier temps, l'ACP a été appliquée, aux données UV-visible. En considérant la carte factorielle de l'ACP réalisée sur des spectres UV-visible définie par les CP1 et CP2, une nette séparation des échantillons d'HAEV pure de ceux qui ont été falsifiés a été observée.

L'application de l'AFD aux données issues des trois prétraitements (normalisation, brute et MSC) a permis d'avoir une meilleure discrimination des échantillons en fonction de l'huile végétale utilisée comme adultérant (groupes : n=10) avec 85,78% de bonne classification ; quant à l'AFD appliquée pour discriminer les échantillons en fonction du taux de falsification (groupes : n=8), 45,59% des échantillons ont été bien classés. Pour les deux AFD, 100% de bonne classification des échantillons d'HAEV pures a été observé.

L'application de la PLSR aux spectres UV-visible a permis d'avoir un excellent modèle de prédiction du pourcentage de falsification ($R^2=0,97$; $RPD=6,41$) avec une excellente précision ($RMSEP=6,18\%$) (**Figure 37**). Les résultats obtenus indiquent qu'un spectre UV-visible sur une HAEV est caractéristique de celle-ci, en accord avec les travaux de Orche et al., (2021) qui ont réussi à quantifier l'adultération de l'huile d'argane vierge avec des huiles d'olive avec un R^2 de 0,98.

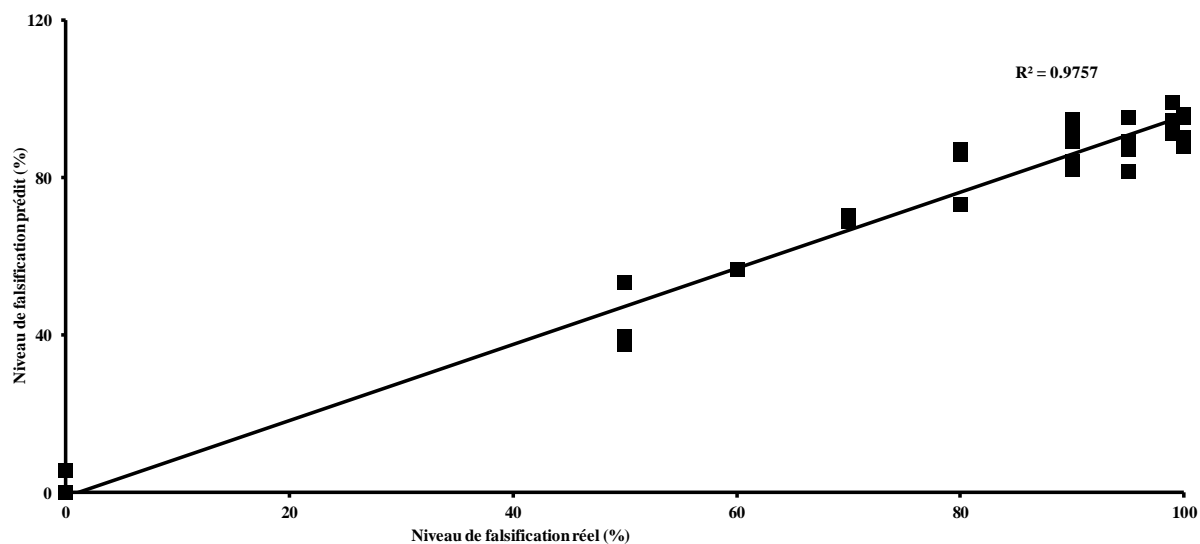


Figure 37 : Valeurs mesurées versus valeurs prédites du pourcentage d'adultération des HAEV après application de la PLSR sur les spectres d'UV-visible

IV. Conclusion

Les résultats obtenus au cours du présent chapitre, certes sur un nombre limité d'échantillons, sont intéressants et laissent envisager la possibilité de différencier entre une HAEV pure de celle qui a subi une adultération avec d'autres huiles végétales moins chères. L'AFD appliquée aux données des spectre UV-visible a permis de détecter la falsification de l'HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères avec 85,78% de bonne classification. Ce résultat a été confirmé par la PLSR qui a permis l'obtention d'un modèle robuste, à partir des spectres UV-visible, pour la prédiction du taux de falsification avec un $R^2 = 0,97$ et un $RMSEP = 6.18\%$.

Il s'avère ainsi que la spectroscopie d'ultraviolet-visible apparaît comme une technique prometteuse et intéressante pour l'utiliser comme méthode de screening rapide pour détecter la falsification de l'HAEV avec d'autres huiles végétales moins chères. Il serait ainsi intéressant d'évaluer la potentialité de la méthode sur d'autres types d'huiles ou d'autres pourcentage d'adultération.


ARTICLE 1

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *European Food Research and Technology* :

El Haddad Youssra, Abdelkarim Filali-Maltouf, Bouchra Belkadi, Abderrahim Ferradous, Romdhane Karoui, Hicham Zaroual, (2023). Comparative study of the potentiality of front-face fluorescence, near and mid-infrared spectroscopies to authenticate extra virgin argane oil using different chemometric tools (**Article 1**).



Comparative study of the potentiality of front-face fluorescence, near- and mid-infrared spectroscopies to authenticate extra virgin argan oil using different chemometric tools

El Haddad Youssra¹ · Abdelkarim Filali-Maltouf¹ · Bouchra Belkadi¹ · Abderrahim Ferradous² · Romdhane Karoui^{3,4} · Hicham Zaroual^{5,6} 

Received: 8 January 2023 / Revised: 26 March 2023 / Accepted: 1 April 2023
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

This study examines the feasibility of using front-face fluorescence (FFFS), near-infrared (NIR), and mid-infrared (MIR) spectroscopies for the authentication of 100 extra virgin argan oil (EVAO) samples originated from 5 regions in Morocco (Chtouka, Essaouira, Sidi Ifni, Taroudant, and Tiznit) characterised by their different altitudinal levels, rainfall, and temperatures. Another objective of this study is to detect the adulteration of pure EVAO provided from the five regions with cheaper vegetable oils (peanut, walnuts, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of the previous vegetable oils) at different levels (1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50%) and predict the percentage of fraud. By applying principal component analysis and factorial discriminant analysis, to the emission spectra acquired after excitation wavelengths set at 430, 290, and 270 nm, a perfect discrimination between EVAO samples according to their geographical origin was observed achieving 100% of correct classification; while 92 and 99% of correct classification were obtained using MIR and NIR spectra data, respectively. As for the prediction of the purity level of EVAO, partial least square regression applied on FFFS, MIR, and NIR spectra data allowed to obtain an excellent prediction of adulteration level, since R^2 of 0.99, 0.99 and 0.98 were calculated, respectively.

Keywords Extra virgin argan oil · Authentication · Quality · Geographical origin · Fraud · Authenticity · Spectral analysis

Introduction

Argan is an endemic tree of Morocco, especially in the south-west regions (Chyadma, Souss and Massa mountains and plains) that belongs to the spiny family (*Argania Spinosa*). It is known by the Berbers as the tree of life for the many health benefits of its oil [1]. The oil extracted from the kernel of the fruits can be used in many foods and beauty applications. Two types of extra virgin argan oil (EVAO), namely, non-roasted and roasted kernel oils, can be used in cosmetic applications and culinary preparations, respectively [2].

Roasted argan oil (also called edible EVAO) is obtained from the roasted argan kernels solely by mechanical or other physical means and goes through the following steps: (i) the collecting, the sun-drying, and the dehulling of the fruits; (ii) the nuts breaking or kernel collection; (iii) the cold-pressing; and (iv) the filtration of the oil [3, 4]. The EVAO represents a valuable food product whose international trade has extensively grown and gained in popularity because of its

✉ Hicham Zaroual
iaa.hzaroual@gmail.com

¹ Faculty of Sciences, Microbiology and Molecular Biology Laboratory, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

² Regional Center for Forestry Research, M-40000 Marrakech, Morocco

³ University Artois, Univ. Lille, Univ. Littoral Côte d'Opale, Univ. Picardie Jules Verne, Univ. de Liège, INRAE, Junia, UMR-T 1158, BioEcoAgro, F-62300 Lens, France

⁴ ADRIANOR, 62217 Tilloy Les Mofflaines, France

⁵ Applied Organic Chemistry Laboratory, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, M-30000 Fez, Morocco

⁶ Sustainable AgriFoodtech Innovation & Research (SAFIR), Arras, France

potential health benefits. Argan oils are believed to prevent the prostate cancer thanks to its content on polyphenol and glyceridic fractions [5]; and to decrease the risk of obesity [6, 7].

To preserve the good reputation of the Moroccan EVAO, several research studies have been conducted aiming at its authentication using, mostly, chemical and chromatographic techniques. For example, Kharbach et al. [8] succeeded to authenticate 120 protected geographical indication (PGI) EVAO samples by applying principal component analysis (PCA) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) on chemical [(free acidity (FA), peroxide value (PV), extinction coefficient at 270 nm (k_{270})] and chromatographic [(high-performance liquid chromatography (HPLC) for tocopherols determination; and gas chromatography (GC) for fatty acids and sterols' quantification)] data sets. These results were confirmed in a more recent study conducted to discriminate between 95 samples provided from 5 regions of southern Morocco area by applying PLS-DA and support vector machine classification on FA, PV, k_{270} , fatty acid profile, tocopherols, and sterols data, showing perfect classification rates [9]. In the same context, Hilali et al. [10] succeeded to assess the argan oil purity up to 98% by using GC to determine the campesterol level of mixtures of argan oil with soybean, rapeseed, sunflower, apricot, arachis, hazelnut, sesame, and olive oils. Salghi et al., [11] detected the adulteration of argan oil with vegetable oils such as sunflower, soybean, and olive oils up to the level of 5% by comparing the triacylglycerol levels obtained using HPLC evaporative light scattering detection.

However, most of the techniques mentioned above are expensive and time-consuming, and require often the use of pollutant chemical solvents. Therefore, growing research has attempted to develop new, rapid, environmentally friendly, cost-effective, quick-response, and low-cost techniques, such as spectroscopic ones [12]. Recently, spectral methods had shown their efficiency to determine the authenticity of different raw and transformed food products. Indeed, mid-infrared (MIR), ultraviolet-visible (UV-Vis), near-infrared (NIR) and fluorescence spectroscopies showed their efficiency to authenticate virgin olive oil [13], citrus fruit [14], fish filet [15], and tuna species [16], among others.

Fluorescence spectroscopy was used to detect the adulteration of argan oil with olive oil at different levels ranging from 0 to 27% [17]. The authors differentiated between the pure and the adulterated samples by applying PCA and partial least-squares regression (PLSR) on emission spectra data sets, since values of root-mean-square error of prediction (RMSEP) = 0.35% and coefficient of determination (R^2) = 0.99 were obtained. Farres et al. [18] used Vis-NIR associated with chemometric tools (PCA and PLSR) achieved to detect the adulteration of EVAO by vegetable oils, since values of R^2 and RMSEP of 0.90 and

4.67% were obtained. MIR spectroscopy was used to: (i) authenticate 120 virgin argan oil samples according to their geographical origin [8]; (ii) detect the adulteration of argan oil by soybean and sunflower oils [19]; and (iii) monitor the aging of 120 EVAO during 2 years [20]. However, only a few studies have compared the potential of several spectroscopic techniques to detect the adulteration of argan oils.

Therefore, the present work aims to investigate and compare the potential of front-face fluorescence (FFFS), MIR and NIR spectroscopies to: (i) classify 100 EVAO samples provided from five (5) different regions of Morocco (Chtouka Ait-Baha, Essaouira, Sidi-Ifni, Taroudant and Tiznit) according to their geographical origin; and (ii) detect the adulteration of EVAO with cheaper vegetable oils (peanut, nuts, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of the previous vegetable oils) at different levels (1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50%) by applying PCA, factorial discriminant analysis (FDA) and PLSR.

Materials and methods

Sampling and experimental design

In the first step, EVAO samples ($n = 100$), labelled PGI, were collected from five Moroccan production regions characterised by different: (i) altitudinal levels (Chtouka: 562 m, Essaouira: 822 m, Sidi Ifni: 439 m, Taroudant: 936 m and Tiznit: 616 m); (ii) rainfall (Chtouka 335 mm, Essaouira: 295 mm, Sidi Ifni: 203 mm, Taroudant: 272 mm and Tiznit: 206 mm); and (iii) temperatures (Chtouka: min = 9 °C—max = 45 °C, Essaouira: min = 15 °C—max = 29 °C, Sidi Ifni: min = 10 °C—max = 26 °C, Taroudant: min = 9 °C—max = 49 °C and Tiznit: min = 8 °C—max = 45 °C) during the harvest seasons of 2020. The selected producers were informed about the aim of the study and were supervised and paid to produce a high-quality PGI argan oil.

To extract the high-quality argan nut, ripe fruits were pulped by hand to remove the pericarp using a stone; then, kernels were manually extracted from the nuts after carefully cracking them open between two stones. Later, kernels were carefully roasted at 100 °C in clay plates for 30 min, and then, the oil of roasted kernels were extracted using a traditional method and filtrated using high-pressure filtration machine to obtain a pure EVAO. All the EVAO samples were analysed in France after 15 days of storage in dark conditions at 20 °C.

In the second step, peanut (PO), Walnuts (NO), hazelnut (HO), sunflower (SFO), grape (GO), rapeseed (RO), sesame (SO), and refined olive (OO) oil samples were purchased from a commercial store in France. The mixtures were prepared and homogenised in bottles and left standing for at least 3 h in dark room before analysis. The mixtures were

prepared at 1, 5, 10, 20, 30, 40, and 50% of GO, HO, NO, OO, PO, RO, SO, SFO, and an equivalent volume mixture of the vegetable oils (MO). In total, sixty-four (64) samples composed of nine pure vegetable oils, one (1) equivalent volume mixture of the oils and fifty-four (54) EVAO mixture samples were prepared. Thirteen (13) pure EVAO provided from different regions were analysed, jointly, with the 64 prepared samples.

Chemical analyses

The determination of FA, PV, and the specific extinction coefficient k_{268} of the samples was carried out according to the analytical methods described in Regulations EEC/2568/91 of the European Union Commission [21]. The FA is expressed as a percentage (%) of oleic acid, the PV in milliequivalent O_2 per kilogramme of oil (meq O_2 /kg oil), while the specific extinction coefficient k_{268} was determined by spectrophotometry at 268 nm. All the chemical analyses were made in triplicate.

Fluorescence spectroscopy

Fluorescence spectra were recorded using a Fluoromax-4 spectrofluorimeter (Jobin Yvon, Horiba, NJ, USA) equipped with a thermostat at 20 °C. The incidence angle of the excitation radiation was set at 60° to ensure that reflected light, scattered radiation, and depolarisation phenomena were minimised.

For each oil sample, 3 mL were poured in a quartz cuvette and fluorescence spectra were recorded in triplicate. The emission spectra of polyphenols (290–520 nm), tocopherols (305–450 nm) [22], and chlorophylls and oxidation products (450–800 nm) [23] were acquired with the excitation wavelength set at 270, 290, and 430 nm, respectively.

Near-infrared spectroscopy

The NIR measurements and their processing were carried out using a Miniature Fiber Optic Spectrometer working on NIR spectral range (RED-Wave NIRX-SR InGaAs extended range NIR series, StellarNet Inc.) equipped with a fiber optic cable (F1000-VISNIR, StellarNet Inc.) and a halogen tungsten SL1 lamp source with integrated cuvette holder manufactured by StellarNet Inc. (SL1-CUV, stellarNet Inc.). This light source has a wide spectral range for 890–2336 nm-effective for color, reflectance, transmittance, and absorbance measurements. The Y-shaped optical fiber was used to transport light from the source to the sample and from sample to the spectrometer with the same incident angle of illumination.

Three mL of the samples were poured in a quartz cuvette and analysed by the NIR spectrometer connected to a PC on

which the SpectraWiz StellarNet Inc. software is installed for controlling the data acquisition.

Mid-infrared spectroscopy

The MIR spectra were recorded at room temperature (20 °C) between 4000 and 700 cm^{-1} using a resolution of 16 cm^{-1} on a Fourier transform spectrometer IRTracer-100 (Shimadzu, Duisburg, Germany) which was mounted with an attenuated total reflection (ATR) accessory equipped with a grip (Pike Technologies, Inc. Madison, United States). The ATR cell was made of a horizontal ZnSe crystal which presented an incidence angle of 45° and a total reflection of 10. For each sample, three spectra were recorded using 40 scans for each sample. Before each measurement, the spectrum of the ZnSe crystal was recorded and used as background. Between different oil samples, the crystal was carefully cleaned using ethanol and ultra-pure water. For each sample, three spectra were acquired preserving the same analysis conditions.

Statistical analyses

Different pre-treatment was applied to the fluorescence, NIR, and MIR spectra to discriminate oil samples. Indeed, normalisation, by reducing the area under each spectrum to a value of 1 to reduce scattering effects, was applied to the fluorescence, NIR and MIR spectra [24], while second derivative [15] and multiplicative scatter correction (MSC) [13] were applied to MIR and NIR spectra.

To extract the information linked to the discrimination of the samples from the data tables, PCA was applied to the fluorescence, MIR, and NIR spectra data. PCA is the descriptive chemometric technique commonly used for dimensionality reduction by projecting each data point onto only the first few principal components to obtain lower-dimensional data while preserving as much of the data's variation as possible [25].

To improve the discrimination between the samples, FDA was performed on the first 5 principal components of the PCA. The FDA with cross-validation was applied on EVAO spectra data according to their geographical origin ($n = 5$ groups), level of falsification ($n = 8$), and purity ($n = 10$). For the geographical authentication, 200 spectral measurements were used for the establishment of the statistical models called calibration models, while 100 were used for the validation model building. As for adulteration detection, 154 spectral measurements were used to build the calibration model, and 77 ones were used for validation.

Finally, the ability of fluorescence, NIR, and MIR spectroscopies to predict the level of adulteration was assessed by applying PLSR. The objective of this task was to determine the best regression model allowing us to determine the level of adulteration of samples.

The 231 spectral measurements were divided into two groups of 154 and 77 spectra. The former group was used for the establishment of the statistical models called calibration models, whereas the latter group was utilised for the validation of the former established models. The first group (154 spectra) designated as a calibration set and representing samples belonging to the different classes was used. The calibration equation was determined for each parameter. To validate the calibration, an independent set of 77 samples, were randomly selected from all sets representing the different class. The robustness of the models was evaluated by determining the coefficient of determination (R^2), root-mean-square error of calibration (RMSEC), and root-mean-square error of prediction (RMSEP) [13].

The PCA was performed using MATLAB (Version 6.5, Release 12, The MathWorks), and the FDA was realised using XLSTAT 2016 (Addinsoft SARL USA, New York, NY, USA); while the PLSR was performed using The Unscramble X (V.10.4, Camo Software AS, Oslo, Norway) software.

Results and discussion

Chemical composition of argan oil

According to the FA, PV, and k_{268} , the argan oil samples analysed in this study could be classified into 4 classes: (i) EVAO (FA $\leq 0.8\%$, PV ≤ 15 meq O_2 /kg oil and $k_{268} \leq 0.35$), (ii) virgin argan oil (FA $\leq 1.5\%$, PV ≤ 20 meq O_2 /kg oil and $k_{268} \leq 0.35$), (iii) ordinary virgin argan oil (FA $< 2.5\%$, PV ≤ 20 meq O_2 /kg oil and $k_{268} \leq 0.45$), and (iv) lampante virgin argan oil (FA $> 2.5\%$ and no limit of PV and k_{268}) [26]. The FA, PV, and k_{268} of the samples are illustrated in (Table 1). According to this table, the 100 samples classified as EVAO.

Analysis of fluorescence spectra

The emission spectra acquired on EVAO originating from the five regions after excitation set at 430 nm exhibited two maxima located at ~ 521 and 673 nm (Fig. 1a). These peaks

are linked to oxidation products and pheophytin compounds, respectively, as depicted by Mbesse Kongbonga et al., [27].

The EVAO collected from Taroudant and Essaouira regions exhibited the highest fluorescence intensity (FI) ~ 521 nm, followed by Sidi Ifni and Chtouka samples, while those collected from Tiznit region showed the lowest one (Fig. 1a). As for the band located at ~ 673 nm, Tiznit EVAO samples exhibited the highest FI, while the lowest one was presented by Essaouira samples. It could be concluded that the levels of oxidation products were higher in EVAO samples provided from Taroudant and Essaouira regions, while the contents of pheophytin compounds were higher in EVAO obtained from Tiznit region. Chlorophyll compounds, especially pheophytins, could be used as geographical origin marker in vegetable oils as demonstrated by Issaoui et al., [28] who depicted that the OO chlorophyll level was linked to the geographical origin, since it ranged between 8.8 and 12.5 mg/kg oil and 9.9 and 17.5 mg/kg oil in the southern and northern regions of Tunisia, respectively.

By comparing the different pure vegetable oil fluorescence spectra, it could be observed that RO and NO spectra exhibited the highest FI ~ 665 nm, which could be linked to the overlapping of pheophytins A and B [29], while OO samples exhibited a board peak between 450 and 630 nm linked to secondary products of oxidation and another peak ~ 675 nm linked to traces of pheophytin A and B (Fig. 1b) [30].

By comparing emission spectra of pure EVAO with EVAO mixed with RO at different levels, it was clearly shown that the shapes of the EVAO spectra are clearly different compared to the adulterated ones. Add to this that EVAO mixed with rapeseed at 1% presented the low and closer FI to the pure EVAO at 673 nm, followed by EVAO mixed at 5, 10, 20, 30, and 40% of RO; while those mixed at 50% presented the highest FI ~ 669 nm compared to the others adulterated EVAO samples (data not shown).

The fluorescence signals observed in the 300–440 nm could be ascribed to tocopherols together with polyphenols [31]. It was reported that the vitamin E spectra acquired after excitation set at 290 nm presented a maximum FI ~ 367 nm [23]. The EVAO collected from Taroudant region presented the highest FI in the 367 nm range, while Essaouira region

Table 1 Chemical parameters performed on EVAO

Region	Free acidity (%)	Peroxide value (meq O_2 /kg oil)	k_{268}	Category
Chtouka-Ait Baha	0.014 \pm 0.0024	1.17 \pm 0.13	0.17 \pm 0.005	EVAO*
Essaouira	0.032 \pm 0.0017	1.17 \pm 0.15	0.15 \pm 0.0033	EVAO
Sidi-Ifni	0.018 \pm 0.0012	0.99 \pm 0.12	0.14 \pm 0.0032	EVAO
Taroudant	0.03 \pm 0.0073	2.46 \pm 0.49	0.17 \pm 0.0034	EVAO
Tiznit	0.024 \pm 0.0014	1.77 \pm 0.43	0.15 \pm 0.0067	EVAO

*EVAO Extra virgin argan oil

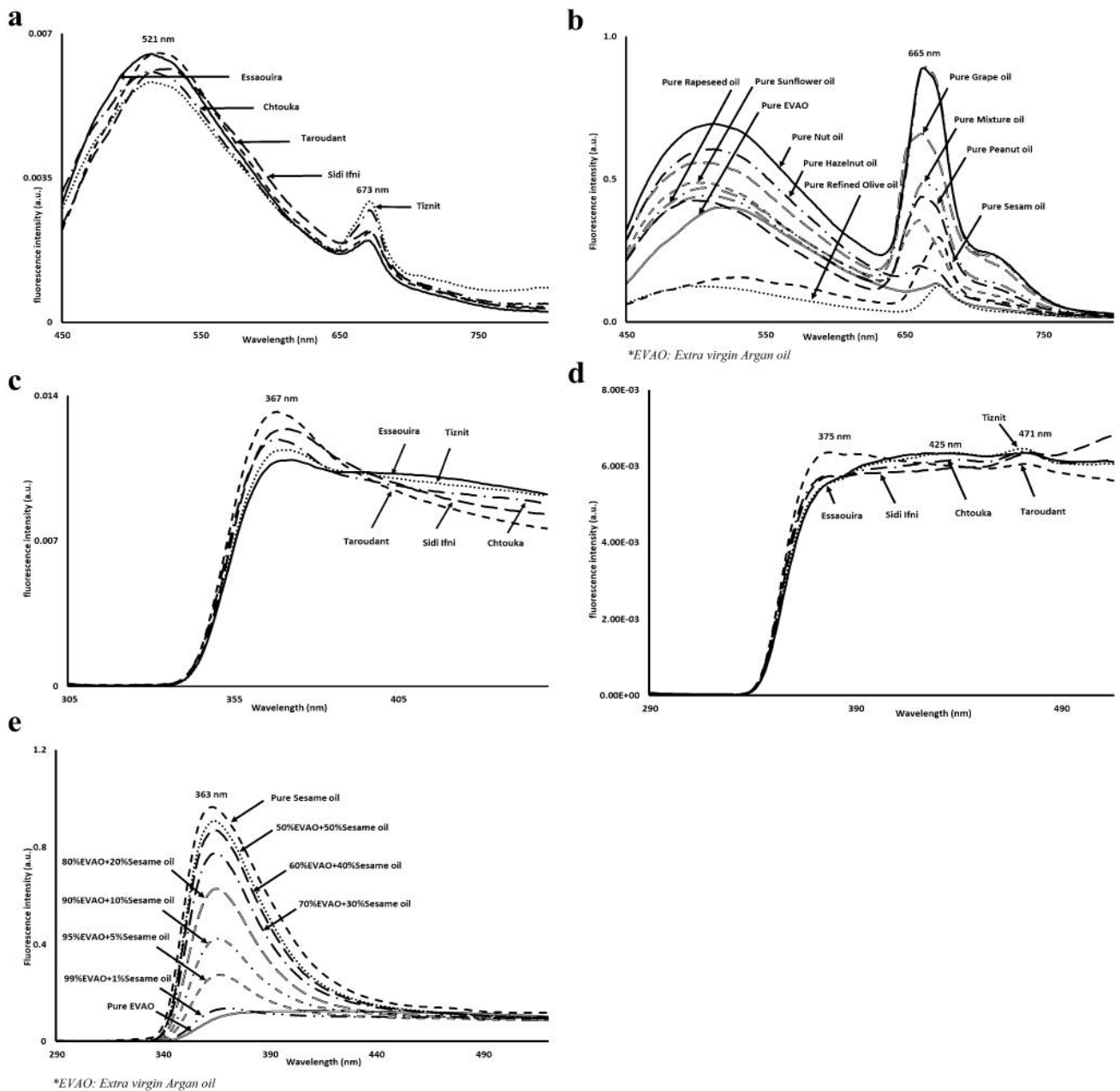


Fig. 1 Normalised emission spectra acquired after excitation set at 430 nm of: **a** extra virgin argan oil samples collected from 5 different regions in Morocco; **b** different pure vegetable oils; **c** at 290 nm of extra virgin argan oil samples collected from 5 different regions in

Morocco; and at 270 nm of **d** extra virgin argan oil samples collected from 5 different regions in Morocco; and **e** extra virgin argan oil samples adulterated with sesame oil at different levels

spectra exhibited the lowest FI in the same spectral range (Fig. 1c). This could be explained by the fact that the biosynthesis of tocopherols, one of the main antioxidants present in EVAO, is more important in the warm regions as Taroudant (max. temperature of 49 °C), contrary to the cold region of Essaouira (max. temperature of 29 °C). In a study by Ait-hammou et al., [32], it was shown that tocopherol level was

linked to the geographical origin, since it presented 1068 and 816 mg/kg oil in the Ida-Ou-Semlal (the warmer region of the study) and Smimou (one of the districts of Essaouira) regions, respectively.

Polyphenols are functional ingredients of edible oils with health-promoting properties, which traditionally have been attributed to direct antioxidant activity.

According to Rueda et al., [33], caffeic acid, vanillic acid, tyrosol, and syringic acid are the main phenolic compounds present in argan oil. These latter compounds are known for their fluorescent properties with the excitation wavelength set at 270 nm and emission wavelengths ranging between 375 and 425 nm [31]. The emission spectra of Taroudant EVAO samples exhibited the highest FI \sim 375 nm, while EVAO collected from Essaouira and Tiznit regions presented the lowest one at this wavelength (Fig. 1d). It seems that polyphenol compounds are affected by the geographical origin, in agreement with Khallouki et al., [34] who depicted that polyphenol levels were linked to the geographical origin, since it presented 13,984 and 9977 mg/kg oil in Essaouira and Agadir regions, respectively. The pic observed at \sim 471 nm could be linked to some oxidation products derived from the oxidation of polyphenols as showed by [23] who demonstrated that the emission wavelengths of these products range between 400 and 500 nm (Fig. 1d).

Concerning the emission spectra of the different vegetable oils, the highest FI presented by pure SO samples \sim 363 nm, while the pure SFO exhibited the lowest values between 345 and 392 nm (data not shown).

By comparing pure EVAO samples with adulterated ones by SO, it could be concluded that the spectra of pure EVAO samples are clearly differentiated from the adulterated ones (Fig. 1e).

Analysis of near-infrared spectra

Vegetable oils are constituted basically of fatty triglyceride esters with different substitution patterns, lengths, and degrees of saturation of the chains and other minor components, such as sterols, polyphenols, and pigments [39]. The NIR spectra of argan oil scanned between 890 and 2336 nm are showed in Fig. 2a. The highest absorbance were observed at 1184, 1409, 1736, and 2141 nm that could be ascribed to the functional groups of the fatty triglyceride esters as pointed out by Farres et al. [18]. The peaks observed at 1184 and 1409 nm could be attributed to second overtones of C–H-stretching vibrations of CH₃– and –CH₂– functional groups; while the peak observed at 1736 nm corresponds to the first overtone of C–H-stretching vibrations of –CH₂– functional group. The peaks observed at 1925 nm could be assigned to the first overtone of C–H-stretching vibrations of –CH₂– functional group [18]. The peaks observed at 2066 and 2141 nm could be attributed to the combination bands of =C–H- and C=O-stretching vibrations of –COOR and –HC=CH– functional groups, respectively [18] (Fig. 2a).

Analysis of mid-infrared spectra

According to Fig. 2b, the highest absorbances were observed \sim 2921, 2853, 1743, and 1157 cm⁻¹ that could be ascribed to the functional groups of the fatty triglyceride esters as depicted by Kharbach et al. [20].

The 3100–2700 cm⁻¹ region is dominated by C–H-stretching bands of the methylene and methyl groups: CH₂ and CH₃ [13]; these bands are related to fatty acid chains of the triglycerides. A difference between EVAO is observed, since the highest absorbance at 2853, 2921, and 3004 cm⁻¹ were observed for EVAO originating from Tiznit. The lowest absorbance (\sim 2854 and 2920 cm⁻¹) was noticed for EVAO samples of Essaouira (Fig. 2b).

The peak observed \sim 1743 cm⁻¹ corresponding to the triacylglycerol C=O ester group [35] presented the highest absorbance for EVAO samples originating from Tiznit region, while the samples from Essaouira region presented the lowest absorbance. These results could be explained by the difference in the level of triacylglycerol [36]. The peak observed at \sim 1651 cm⁻¹ was attributed to free fatty acids (RHC = CHR (cis)) [36].

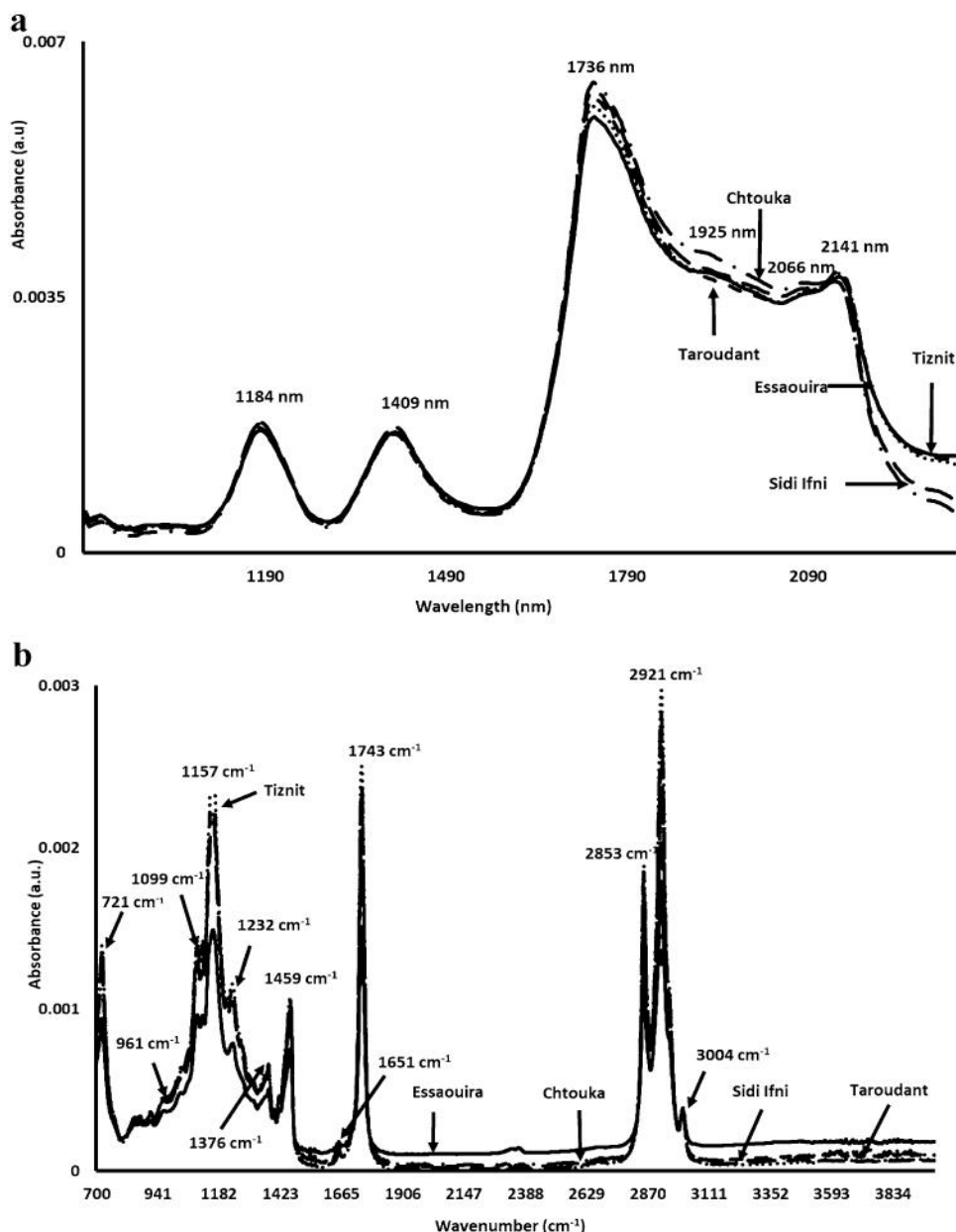
The region between 1500 and 900 cm⁻¹ is the fingerprint region [35]. Around 1459 cm⁻¹, a band related to the bending vibration of the methylene group (–C–H) is observed, followed by another one \sim 1376 cm⁻¹ that could be ascribed to symmetric bending vibration of methyl groups [35]. Between 1220 and 1000 cm⁻¹, three bands can be distinguished at 1232 and 1157 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibrations of the –C–O and the bending vibration out-of-plane of the methylene group, and at 1099 cm⁻¹ which is attributed to the stretching vibrations of the –C–O in esters [36]. The band appeared at 961 cm⁻¹ corresponds to out-of-plane deformation with the corresponding absorption of conjugated trans/trans and cis/trans dienes, while the band \sim 721 cm⁻¹ is linked to CH₂ rocking vibration [37, 38].

Discrimination of EVAO samples

Discrimination of EVAO samples according to their geographical origin

In the first step, PCA was applied to the fluorescence spectra recorded after excitation set at 430 nm. The similarity map defined by the first principal component (PC1) (59.2%) and the second one (PC2) (33.4%), accounting for 92.6% of the total variance, allowed to observe a clear differentiation between the EVAO provided from the 5 regions (Fig. 3a). Indeed, the samples belonging to Sidi Ifni region presented negative and positive scores of PC1 and PC2, respectively. At the opposite, Essaouira samples showed negative scores according to PC2 and positive values of PC1. Taroudant EVAO samples exhibited negative scores of both PC1

Fig. 2 Normalised spectra of: **a** NIR and **b** MIR spectra scanned on EVAO samples collected from 5 different regions in Morocco



and PC2, while EVAO samples provided from Tiznit and Chtouka regions presented positive values according to PC1 and PC2. Concerning the emission spectra recorded after excitation set at 290 and 270 nm, similar results were obtained regarding the PCA applied to the normalised data (data not shown). According to the results of the PCA, it could be concluded that the spectra acquired after excitation set at 430 nm could be considered as a potential intrinsic probe for the differentiation between EVAO according to their geographical origins.

In the second step, FDA with cross-validation was applied to the first 5 PCs of the PCA performed on the different fluorescence spectra. The similarity map presented by the first

two discriminant factors FD1 and FD2 (59.22% and 33.49% of the total variance, respectively) of the FDA applied to the emission spectra recorded after excitation set at 430 nm (Fig. 3b) provided a clear discrimination between the samples of the 5 regions according to their geographical origin. Indeed, EVAO originating from Essaouira and Sidi Ifni regions presented negative scores of FD1, while the samples from Tiznit and Chtouka regions exhibited positive values. As for the classification rate, a perfect correct classification was observed (Table 2), in agreement with the results obtained by Zaroual et al., [40] who, by applying PCA and FDA on emission spectra data acquired after excitation set at 430 nm, succeeded to authenticate 41 virgin olive oil

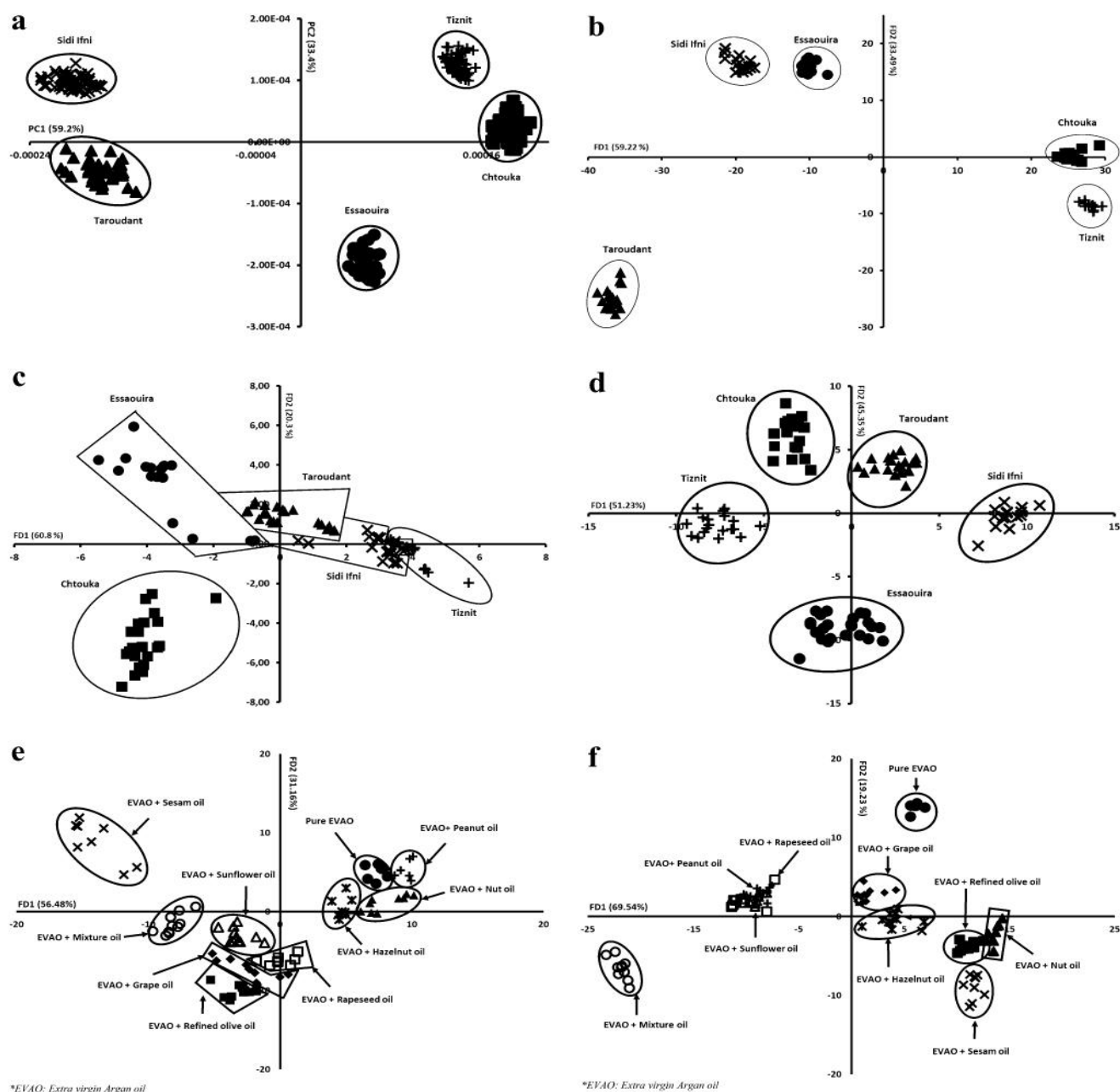


Fig. 3 **a** Principal components analysis similarity map determined by PC1 and PC2 of the emission spectra scanned on EVAO samples after excitation set at 430 nm; discriminant analysis similarity map determined by FD1 and FD2 of: **b** emission spectra acquired after excitation set at 430 nm; **c** mid-infrared; **d** near-infrared spec-

tra scanned on EVAO samples originating from different regions; Discriminant analysis similarity map determined by FD1 and FD2 of the concatenation of: **e** the three emission spectra data acquired after excitation set at 430, 290 and 270; and **f** mid- and near-infrared spectra scanned on pure and adulterated EVAO samples

specimens collected from 5 regions in Morocco during two consecutive crop seasons. Concerning the emission spectra recorded after excitation set at 290 nm and 270 nm, similar results were obtained giving excellent correct classification rates of 99.67 and 100%, respectively (Table 2).

The PCA was applied to the normalised MIR spectra data sets allowed to observe some misclassifications between the samples according to their geographical origin (data not shown). Nevertheless, the similarity map of the FDA applied to the normalised MIR spectra data

Table 2 Classification table of factorial discriminant analysis (FDA) with cross-validation of extra virgin argan oil (EVAO) samples according to their geographical origin

	Calibration				Validation			
	Raw data	Normalised data	Second derivative data	Multiplicative scatter correction data	Raw data	Normalised data	Second derivative data	Multiplicative scatter correction data
Emission spectra data after excitation set at 430 nm	100.00%	100.00%	–	–	100.00%	100.00%	–	–
Emission spectra data after excitation set at 290 nm	98.00%	100.00%	–	–	97.00%	99.00%	–	–
Emission spectra data after excitation set at 270 nm	100.00%	100.00%	–	–	99.00%	100.00%	–	–
Mid-infrared spectra data	89.50%	93.00%	82.00%	95.00%	87.00%	91.00%	81.00%	92.00%
Near-infrared spectra data	64.00%	100.00%	56.00%	68.00%	49.00%	99.00%	45.00%	58.00%

sets provided a clear discrimination for all the samples originating from the five regions with excellent correct classification rate of validation of 91% (Table 2). Regarding the MSC data, the similarity map of the two first discriminant factors showed that the EVAO originating from Chtouka presented negative scores according to FD1 and FD2. Correct classification rate of validation achieving 92% was obtained (Fig. 3c; Table 2). Approximate results were obtained for the validation second derivative MIR spectra data, since a correct classification rate of 81% was obtained (Table 2). These results confirmed the findings of Devos et al., [41] who, by applying partial least square discriminant analysis (PLS-DA) on MIR spectra of 210 Ligurian and 700 non-Ligurian olive oil samples, noted correct classification rates ranging between 78 and 82%.

As for NIR spectroscopy, the PC1 and PC2 of the PCA applied on normalised NIR spectra data, taking into account 97.3% of the total variance, showed unclear separation of EVAO according to their geographical origin, while the FDA applied to the first 5 PCs of the PCA performed on normalised, second derivative and MSC NIR spectra data provided a better discrimination between the samples. In fact, the similarity map of the FDA performed on normalised data provided a great discrimination between the five groups achieving a correct classification rate of validation of 99% (Fig. 3d; Table 2). These results are in agreement with those obtained by Jiménez-Carvelo et al. [42] who succeeded to differentiate 65 extra virgin olive oil samples as a function of their six (6) geographical

origins. Indeed, by applying PLS-DA on NIR spectra data, 100% of correct classification was achieved.

The results obtained from normalised data were better compared to MSC and second derivative NIR spectra data, since correct classification rates of 58 and 45% were obtained for the MSC and second derivative NIR spectra data, respectively (Table 2).

Discrimination of EVAO samples according to their purity

The application of FDA on the first 5 PCs of the PCA performed on emission spectra recorded after excitation set at 430 nm to discriminate the samples according to the vegetable oil used as adulterant ($n = 10$ groups) and the level of adulteration ($n = 8$ groups) allowed approximate classification. Correct classification rates of validation ranging between 32 and 69% were obtained. Similar results were obtained for the emission spectra recorded after excitation set at 290 and 270 nm (Table 3).

To study the discriminant ability of the emission spectra recorded after the three excitation wavelengths conjointly, FDA concatenation was applied on the four analysis tables formed of the five first PCs of the three fluorophores: (i) emission spectra recorded after excitation set at 430 and 290 nm; (ii) emission spectra recorded after excitation set at 430 and 270 nm; (iii) emission spectra recorded after excitation set at 290 and 270 nm; and (iv) emission spectra of the three fluorophores data. The best results were shown by combining the 5 first PCs of the three fluorophores data. The

Table 3 Classification table of factorial discriminant analysis (FDA) with cross-validation of extra virgin argan oil (EVAO) samples according to their purity

	Calibration						Validation					
	Raw data		Normalised data		Second derivative data		Normalised data		Second derivative data		Multiplicative scatter correction data	
	Level of adulteration ant	Type of adulteration ant	Level of adulteration ant	Type of adulteration ant	Level of adulteration ant	Type of adulteration ant	Level of adulteration ant	Type of adulteration ant	Level of adulteration ant	Type of adulteration ant	Level of adulteration ant	Type of adulteration ant
Emission spectra data after excitation set at 430 nm	53%	83%	45%	70%	-	-	32%	69%	34%	60%	-	-
Emission spectra data after excitation set at 290 nm	41%	67%	45%	68%	-	-	29%	58%	25%	58%	-	-
Emission spectra data after excitation set at 270 nm	34%	71%	32%	72%	-	-	27%	59%	23%	56%	-	-
Emission spectra data after excitation set at 430 and 290 nm	67.31%	88.46%	75%	95.19%	-	-	48%	91%	41%	87%	-	-

Table 3 (continued)

		Validation							
Calibration		Raw data		Normalised data		Second derivative data		Multiplicative scatter correction data	
Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration
Emission spectra data after excitation set at 430 and 270 nm	96.15%	68.27%	91.35%	--	--	37%	87%	44%	88%
Emission spectra data after excitation set at 290 and 270 nm	85.58%	50%	92.31%	--	--	40%	82%	35%	87%
Emission spectra data after excitation set at 430, 290 and 270 nm	95.19%	74.04%	98.08%	--	--	48%	94%	46%	91%

Table 3 (continued)

		Calibration						Validation							
Raw data		Normalised data		Second derivative data		Multiplicative scatter correction data		Raw data		Normalised data		Second derivative data		Multiplicative scatter correction data	
Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration	Level of adulteration	Type of adulteration
Concatenation of mid- and near-infrared spectra data	100%	89.42%	100%	--	--	--	--	81%	100%	60%	98%	--	--	--	--
Mid-infrared spectra data	95.19%	40.38%	92.31%	31.73%	99.04%	44.23%	95.19%	22%	94%	29%	89%	16%	93%	29%	91%
Near-infrared spectra data	75.96%	45.19%	63.46%	35.58%	69.23%	38.46%	65.38%	19%	60%	19%	68%	21%	58%	23%	55%
Concatenation of mid- and near-infrared spectra data	100%	47.12%	97.12%	50.96%	97.12%	45.19%	100%	28%	89%	29%	87%	18%	93%	32%	97%

similarity map defined by the FD 1 and 2 presented 94% of correct classification of validation according to the type of vegetable oil used as adulterant (Fig. 3e; Table 3).

MIR spectra exhibit a good discrimination of the samples according to the vegetable oil used as adulterant. FDA applied to raw spectra data showed 94% of correct classification rate of validation according to the vegetable oil used as adulterant, while low correct classification rates were observed regarding the levels of adulteration. It must be mentioned that the pure EVAO were perfectly separated from the other samples (Table 3). Similar results were obtained for second derivative and normalised data (Table 3).

As for NIR spectroscopy, correct classification rates of 68 and 19% were obtained according to the vegetable oil used as adulterant and the level of adulteration, respectively, by performing FDA on normalised data. Similar results were obtained for second derivative and MSC data (Table 3).

A concatenation analysis between the data of the two infrared spectroscopic methods were performed. Indeed, the application of FDA concatenation on the 5 first PCs of the MSC MIR and NIR spectra data, conjointly, allowed better results since 97% of correct classification of validation was obtained according to the type of vegetable oil adulteration (Fig. 3f; Table 3). Nevertheless, the discrimination between the samples according to the level of adulteration showed low correct classification rates (Table 3).

Concatenation of fluorescence, mid- and near-infrared spectra data gave correct classifications of 100% in line with the findings of Li et al., [43] who achieved to detect

the presence of soybean oil in olive oil samples at a level of 2% by applying PCA and linear discriminant analysis to laser-induced fluorescence spectra. As for the discrimination of samples according to their level of adulteration, 60% of correct classification of validation was obtained (Table 3).

Prediction of adulteration levels of EVAO

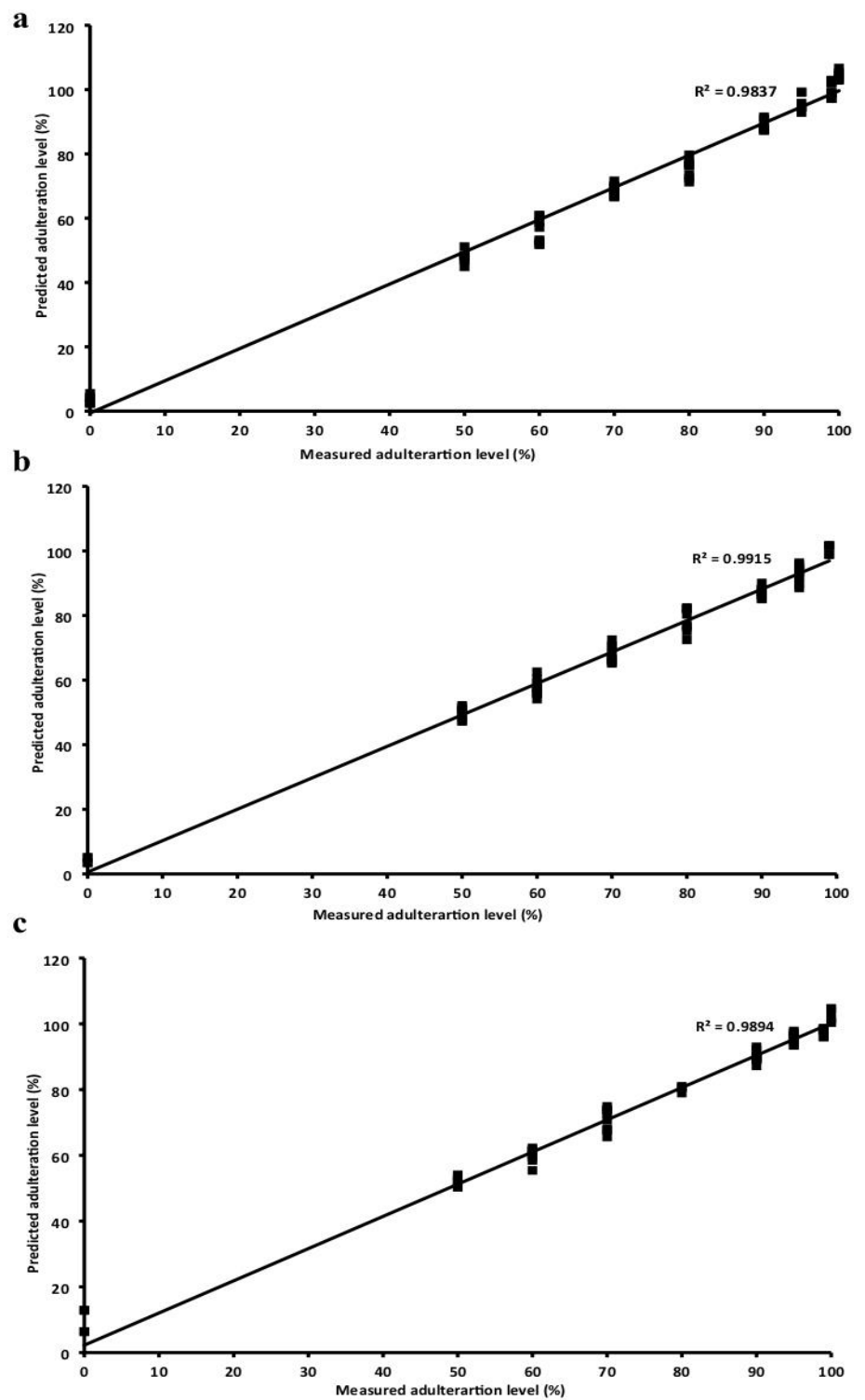
A summary of the predictive performance of models developed for the level of adulteration using the fluorescence, MIR, and NIR spectra data sets is showed in Table 4.

According to the R^2 , the prediction of the adulteration level can be considered excellent, since $R^2=0.99$ was observed. The best prediction of the adulteration level was obtained by applying PLSR on emission spectra recorded after excitation set at 430 nm with $R^2=0.99$; RPD=9.43 and RMSEP=3.05% (Fig. 4a; Table 4). These results were in line with those of: (i) Stokes et al., [44] who, by applying PLSR to the synchronous fluorescence spectra, succeeded to detect the presence of corn oil (0.5–10%) in EVAO with R^2 of 0.98 and RMSEP of 0.37%; (ii) Addou et al., [17] who obtained R^2 of 0.99 and RMSEP of 1.314% by applying PLSR on laser-induced fluorescence spectra in the aim to detect the presence of olive oil in EVAO at a level of (0–31.8%); and (iii) El Orche et al., [45] who provided the best results for the calibration and cross-validation sets, as it showed the highest R^2 (0.99) and the lowest root-mean-square error of calibration and cross-validation (0.55, 0.79). The previous works were realised on only one type of vegetable oils, while our work used nine adulterants.

Table 4 Cross-validation results of the adulteration level with partial least square regression (PLSR) of the calibration and validation models

Excitation Wavelength (nm)		Calibration				Validation			
		R^2	RMSEC (%)	LV	RPD	R^2	RMSEP (%)	LV	RPD
Front-face fluorescence spectroscopy									
Emission spectra data after excitation set at 430 nm		0.99	2.22	5	13.87	0.99	3.05	5	9.43
Emission spectra data after excitation set at 290 nm		0.45	22.65	4	1.34	0.32	24.61	4	1.22
Emission spectra data after excitation set at 270 nm		0.81	13.25	6	2.30	0.73	15.81	6	1.93
Infrared spectroscopy									
Zone	Data pre-treatment	Calibration				Validation			
		R^2	RMSEC (%)	LV	RPD	R^2	RMSEP (%)	LV	RPD
Near-infrared spectroscopy	Raw	0.98	3.35	6	8.81	0.98	3.81	6	8.43
	Normalisation	0.98	3.75	6	7.87	0.98	4.45	6	7.17
	Second derivative	0.98	3.41	7	9.91	0.95	6.33	7	4.61
	MSC	0.98	3.25	5	9.12	0.98	3.39	5	9.72
Mid-infrared spectroscopy	Raw	0.96	5.54	7	5.46	0.96	5.81	7	5.26
	Normalisation	0.98	4.24	7	7.19	0.98	3.94	7	8.08
	Second derivative	0.95	6.48	7	4.67	0.80	14.22	7	2.22
	MSC	0.99	2.86	7	10.83	0.99	2.96	7	10.83

Fig. 4 Scatter plot of measured versus predicted level of adulteration obtained for EVAO samples with full-cross-validation after partial least square regression (PLSR) using: **a** emission spectra recorded after excitation set at 430 nm; **b** mid-infrared; and **c** near-infrared spectra data



As for MIR spectra data, R^2 and RMSEP of 0.99 and 2.96% were obtained using MSC data sets (Fig. 4b; Table 4) in agreement with Oussama et al. [19], detecting the adulteration of argan oil with sunflower and soybean oils with levels of adulteration ranging between 0 and 30%, since R^2 of 0.99 and RMSEP of 0.68% were obtained.

Similar results were obtained for MSC NIR spectra data with R^2 and RMSEP of 0.98 and 3.39% (Fig. 4c; Table 4). These findings are in line with those of Farres et al., [18] who succeeded to detect the adulteration of argan oil with vegetable oils at levels between 0 and 30%, since R^2 of 0.99 and RMSEP of 4.67% were recorded.

These results showed that fluorescence spectroscopy is more efficient than infrared spectroscopies, which confirm the findings of Wójcicki et al., [46] who showed that fluorescence spectroscopy is more selective and efficient to authenticate virgin olive oil compared to MIR and NIR spectroscopies.

Conclusion

The potential of FFFS, MIR, and NIR spectroscopies used in this original work has been very successful at authenticating EVAO. These methods combined with different chemometric tools, such as PCA and FDA, allowed to obtain 100% of correct classification of the EVAO samples according to their geographical origin. Regarding the prediction of adulteration levels of EVAO with cheaper vegetable oils, FFFS, MIR, and NIR demonstrated its high capability to predict the percentage of adulteration with R^2 of 0.99 with a slight advantage of fluorescence method compared to the infrared ones.

It could be concluded that the spectra of FFFS, MIR and NIR could be considered as a potential efficient tool for the determination of geographical origin and purity of EVAO, offering rich opportunities for the characterisation and authentication of EVAO at a very low cost. In addition, the technique has the potential to dramatically reduce analytical time and cost compared to traditional chemical measurements.

Acknowledgements Ms. EL Haddad is grateful to Erasmus+ MIC for its financial support of her Ph.D. during her stay at Artois University.

Funding This work was funded by Fonds Erasme, with Grant No. 1.

Data availability The data that support the findings of this study are available.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no conflict of interest.

Research involving human and animal studies Not Applicable

Informed consent Informed consent was obtained from all individual participants included in the study.

References

1. El Midaoui A, Haddad Y, Couture R (2016) Beneficial effects of argan oil on blood pressure, insulin resistance, and oxidative stress in rat. *Nutrition* 32:1132–1137. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.02.021>
2. Guillaume D, Charrouf Z (2011) Argan oil and other argan products: use in dermocosmetology. *Eur J Lipid Sci Technol* 113:403–408. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000417>
3. Kartah BE, El Monfalouti H, Harhar H et al (2015) Effect of filtration on virgin argan oil: quality and Stability. *J Mater Environ Sci* 6:2871–2878
4. Zaroual H, Boughattas F, Karoui R (2019) Traditional Foods in Maghreb: Production and Research Progress. Food Engineering Series. Springer International Publishing, Cham Switzerland, pp 51–113
5. Bennani H, Fiet J, Adlouni A (2009) Impact de l'huile d'argan sur le cancer de la prostate : étude de l'effet antiprolifératif des polyphénols. *Rev Francoph des Lab* 2009:23–26. [https://doi.org/10.1016/s1773-035x\(09\)70271-0](https://doi.org/10.1016/s1773-035x(09)70271-0)
6. Adlouni A, Christon R, Cherki M et al (2008) The nutritional benefits of argan oil in obesity risk prevention. *Atheroscler Suppl* 9:137–138. [https://doi.org/10.1016/s1567-5688\(08\)70554-3](https://doi.org/10.1016/s1567-5688(08)70554-3)
7. Sour S, Belarbi M, Sari N et al (2015) Argan oil reduces, in rats, the high fat diet-induced metabolic effects of obesity. *Nutr Metab Cardiovasc Dis* 25:382–387. <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2015.01.001>
8. Kharbach M, Kamal R, Bousrabat M et al (2017) Characterization and classification of PGI Moroccan Argan oils based on their FTIR fingerprints and chemical composition. *Chemom Intell Lab Syst* 162:182–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.02.003>
9. Kharbach M, Kamal R, Mansouri MA et al (2018) Selected-ion flow-tube mass-spectrometry (SIFT-MS) fingerprinting versus chemical profiling for geographic traceability of Moroccan Argan oils. *Food Chem* 263:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.059>
10. Hilali M, Charrouf Z, Soulhi AEA et al (2007) Detection of argan oil adulteration using quantitative campesterol GC-analysis JAOCS. *J Am Oil Chem Soc* 84:761–764. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1084-y>
11. Salghi R, Armbruster W, Schwack W (2014) Detection of argan oil adulteration with vegetable oils by high-performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection. *Food Chem* 153:387–392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.084>
12. Mohammed F, Guillaume D, Warland J, Abdulwali N (2021) Analytical methods to detect adulteration of argan oil: a critical review. *Microchem J* 168:106501. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106501>
13. Zaroual H, El Hadrami EM, Karoui R (2020) A preliminary study on the potential application of Fourier-transform mid infrared for the evaluation of overall quality and authenticity of Moroccan virgin olive oil. *J Sci Food Agric Jsf. 101(7):10922*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10922>
14. Ncama K, Opara UL, Tesfay SZ et al (2017) Application of Vis/NIR spectroscopy for predicting sweetness and flavour parameters of 'Valencia' orange (*Citrus sinensis*) and 'Star Ruby' grapefruit

- (Citrus x paradisi Macfad). *J Food Eng* 193:86–94. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.08.015>
15. Alamprese C, Casiraghi E (2015) Application of FT-NIR and FT-IR spectroscopy to fish fillet authentication. *LWT Food Sci Technol* 63:720–725. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.021>
 16. Boughattas F, Vilkova D, Kondratenko E, Karoui R (2020) Targeted and untargeted techniques coupled with chemometric tools for the evaluation of sturgeon (*Acipenser gueldenstaedtii*) freshness during storage at 4 °C. *Food Chem* 312:126000. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126000>
 17. Addou S, Fethi F, Chikri M, Rhioua A (2016) Detection of argan oil adulteration with olive oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics tools. *J Mater Environ Sci* 7:2689–2698
 18. Farres S, Srata L, Fethi F, Kadaoui A (2019) Argan oil authentication using visible/near infrared spectroscopy combined to chemometrics tools. *Vib Spectrosc* 102:79–84. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.04.003>
 19. Oussama A, Elabadi F, Devos O (2012) Analysis of argan oil adulteration using infrared spectroscopy. *Spectrosc Lett* 45:458–463. <https://doi.org/10.1080/00387010.2011.639121>
 20. Kharbach M, Marmouzi I, Kamal R et al (2021) Extra virgin Argan oils' shelf-life monitoring and prediction based on chemical properties or FTIR fingerprints and chemometrics. *Food Control* 121:107607. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107607>
 21. EEC (2019) EUR-Lex - 31991R2568 - EN - EUR-Lex. EUR-Lex - 31991R2568 - EN - EUR-Lex
 22. Gliszczyńska-świągło A, Sikorska E, Khmelinskii I, Sikorski M (2007) Tocopherol content in edible plant oils. *Polish J Food Nutr Sci* 57:157–161
 23. Kongbonga YGM, Ghalila H, Onana MB et al (2011) Characterization of vegetable oils by fluorescence spectroscopy. *Food Nutr Sci* 02:692–699. <https://doi.org/10.4236/fns.2011.27095>
 24. Karoui DÉ, Pillonel L et al (2004) Determining the geographic origin of Emmental cheeses produced during winter and summer using a technique based on the concatenation of MIR and fluorescence spectroscopic data. *Eur Food Res Technol* 219:184–189. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0936-z>
 25. Kharbach M, Yu H, Kamal R et al (2021) Talanta New insights into the Argan oil categories characterization : Chemical descriptors, FTIR fingerprints, and chemometric approaches. *Talanta* 225:122073. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122073>
 26. Rahmani M (2005) Composition chimique de l'huile d'argane « vierge ». *Agric* 14:461–465
 27. Mbessse Kongbonga Y, Ghalila H, Majdi Y et al (2015) Investigation of heat-induced degradation of virgin olive oil using front face fluorescence spectroscopy and chemometric analysis *JAOCs*. *J Am Oil Chem Soc* 92:1399–1404. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2704-6>
 28. Issaoui M, Flamini G, Brahmi F et al (2010) Effect of the growing area conditions on differentiation between Chemlali and Chétoui olive oils. *Food Chem* 119:220–225. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.06.012>
 29. Zhao Z, Wu X, Liu H (2022) Vision transformer for quality identification of sesame oil with stereoscopic fluorescence spectrum image. *LWT* 158:113173. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113173>
 30. Poulli KI, Chantzov NV, Mousdis GA, Georgiou CA (2009) Synchronous fluorescence spectroscopy: tool for monitoring thermally stressed edible oils. *J Agric Food Chem* 57:8194–8201. <https://doi.org/10.1021/jf902758d>
 31. Zaroual H, El Hadrami EM, Karoui R (2021) A preliminary study on the potential of front face fluorescence spectroscopy for the discrimination of Moroccan virgin olive oils and the prediction of their quality. *Anal Methods* 13:345–358. <https://doi.org/10.1039/d0ay01746a>
 32. Aithammou R, Harrouni C, Aboudlou L et al (2019) Effect of clones, year of harvest and geographical origin of fruits on quality and chemical composition of Argan oil. *Food Chem* 297:124749. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.024>
 33. Rueda A, Samaniego-Sánchez C, Olalla M et al (2016) Combination of analytical and chemometric methods as a useful tool for the characterization of extra virgin argan oil and other edible virgin oils. Role of polyphenols and tocopherols. *J AOAC Int* 99:489–494. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.15-0121>
 34. Khallouki F, Vogel J, Breuer A et al (2017) Comparison of the major polyphenols in mature Argan fruits from two regions of Morocco. *Food Chem* 221:1034–1040. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.058>
 35. Tay A, Singh RK, Krishnan SS, Gore JP (2002) Authentication of olive oil adulterated with vegetable oils using Fourier transform infrared spectroscopy. *LWT Food Sci Technol* 35:99–103. <https://doi.org/10.1006/food.2001.0864>
 36. Uncu O, Ozen B (2019) A comparative study of mid-infrared, UV-Visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils. *Food Control* 105:209–218. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.06.013>
 37. Navarra G, Cannas M, D'Amico M et al (2011) Thermal oxidative process in extra-virgin olive oils studied by FTIR, rheology and time-resolved luminescence. *Food Chem* 126:1226–1231. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2010.12.010>
 38. Taous F, El GT, Marah H et al (2022) Geographical classification of authentic moroccan argan oils and the rapid detection of soya and sunflower oil adulteration with ATR-FTIR spectroscopy geographical classification of authentic moroccan argan oils and the rapid detection of soya and sunflower oil adulteration with ATR—FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Anal Methods*. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02333-z>
 39. Harhar H, Gharby S, Kartah B et al (2014) Effect of harvest date of *Argania spinosa* fruits on Argan oil quality. *Ind Crops Prod* 56:156–159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.046>
 40. Zaroual H, El Hadrami E, mestafa, Karoui R, (2020) A preliminary study on the potential of front face fluorescence spectroscopy for the discrimination of Moroccan virgin olive oil and the prediction of their quality. *Anal Methods*. <https://doi.org/10.1039/D0AY01746A>
 41. Devos O, Downey G, Duponchel L (2014) Simultaneous data preprocessing and SVM classification model selection based on a parallel genetic algorithm applied to spectroscopic data of olive oils. *Food Chem* 148:124–130. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.020>
 42. Jiménez-Carvelo AM, Osorio MT, Koidis A et al (2017) Chemometric classification and quantification of olive oil in blends with any edible vegetable oils using FTIR-ATR and Raman spectroscopy. *LWT Food Sci Technol* 86:174–184. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.07.050>
 43. Li J, Fu Y, Bao X et al (2020) Comparison and analysis of tomato flavor compounds using different extraction methods. *J Food Meas Charact*. <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00102-x>
 44. Stokes TD, Foteini M, Brownfield B et al (2018) Feasibility assessment of synchronous fluorescence spectral fusion by application to argan oil for adulteration analysis. *Appl Spectrosc* 72:432–441. <https://doi.org/10.1177/0003702817749232>
 45. El OA, Elhamdaoui O, Cheikh A, Zoukeni B (2021) Comparative study of three fingerprint analytical approaches based on spectroscopic sensors and chemometrics for the detection and quantification of argan oil adulteration. *J Sci Food Agri*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11335>
 46. Wójcicki K, Khmelinskii I, Sikorski M et al (2015) Spectroscopic techniques and chemometrics in analysis of blends of extra virgin

with refined and mild deodorized olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol* 117:92–102. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201300402>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

ARTICLE 2

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *European Food Research and Technology* :

El Haddad Youssra, Abdelkarim Filali-Maltouf, Bouchra Belkadi, Romdhane Karoui, Hicham Zaroual, (2023) Moroccan extra virgin argane oil authentication by using ultraviolet-visible and front face fluorescence spectroscopies combined with different descriptive and predictive chemometric tools (**Article 2**).



Moroccan extra virgin argan oil authentication by using ultraviolet–visible and front face fluorescence spectroscopies combined with different descriptive and predictive chemometric tools

Youssra El Haddad¹ · Abdelkarim Filali-Maltouf¹ · Bouchra Belkadi¹ · Romdhane Karoui^{2,3} · Hicham Zaroual^{4,5}

Received: 26 May 2023 / Accepted: 29 August 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

This study investigates the feasibility of using front face fluorescence (FFFS) and ultraviolet–visible (UV–visible) spectroscopies to authenticate 100 extra virgin argan oil (EVAO) samples from five Moroccan regions (Chtouka, Essaouira, Sidi Ifni, Taroudant, and Tiznit). Additionally, the study aims to identify and predict the percentage of adulteration in pure EVAO samples from these regions using less expensive vegetable oils (such as peanut, walnut, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of these oils) at varying levels (1, 5, 10, 20, 30, 40 and 50%). By applying principal component analysis and factorial discriminant analysis on emission spectra acquired after excitation wavelengths set at 430 nm, 290 nm, and 270 nm, a perfect discrimination of EVAO samples based on their geographic origin was observed, achieving 100% correct classification; while UV–visible spectra data achieved 98.67% correct classification. Regarding the prediction of purity level of EVAO, partial least square regression applied to FFFS and UV–visible spectra data yielded an excellent prediction of adulteration level, with R^2 values of 0.99 for both spectral technics.

Keywords Ultraviolet–visible · Fluorescence spectroscopy · Extra virgin argan oil · Authentication · Chemometric · Fraud

Introduction

The argan tree (*Argania spinosa*) of the family Sapotaceae, is endemic to the south-western region of Morocco, where it grows over about 800,000 hectares and participates in the biodiversity preservation with an important local social and economic impact [1].

Extra virgin argan oil (EVAO) is the oil extracted from the kernels of argan tree fruits by mechanical or other

physical means under conditions, particularly thermal, that do not lead to alterations in the oil. EVAO is well known by customers for its pharmaceutical, cosmetic and nutritional benefits seeing its richness on several antioxidant elements [2]. Indeed, EVAO is a valuable food product which international trade has grown and gained in popularity because of its high quality and potential health benefits derived from its consumption, particularly due to the special composition of free acids, tocopherols, triacylglycerols, pigments, phyosterols and its antioxidant activity [3].

During the previous 2 decades, several research studies have been conducted in the context of the authentication of Moroccan EVAO according to their geographical origin by using, mostly, chemical and chromatographic techniques. In this context, Aithammou et al. [4] employed chemical [free acidity (FA), peroxide value (PV), extinction coefficient at 270 nm (k_{270})] and chromatographical (gas chromatography (GC) for fatty acids quantification] techniques and succeeded to authenticate 40 EVAO samples originating from 3 different locations (Ida Ou Smlal, Admin and Smimou) by applying ANOVA according to their origins. These results were in agreement with Kharbach et al. [3] who, by applying principal component analysis (PCA) and partial

✉ Hicham Zaroual
iaa.hzaroual@gmail.com

¹ Microbiology and Molecular Biology Laboratory, University of Mohammed V, 8007 Rabat, Morocco

² Univ. Artois, Univ. Lille, Univ. Littoral Côte d'Opale, Univ. Picardie Jules Verne, Univ. de Liège, INRAE, Junia, UMR-T 1158, BioEcoAgro, 62300 Lens, France

³ ADRIANOR, 62217 Tilloy Les Mofflaines, France

⁴ Applied Organic Chemistry Laboratory, University of Sidi Mohamed Ben Abdellah, 30000 Fez, Morocco

⁵ Sustainable AgriFoodtech Innovation and Research (SAFIR), Arras, France

least squares-discriminant analysis (PLS-DA) on chemical and chromatographical (high performance liquid chromatography (HPLC) for tocopherols determination and GC for fatty acids and sterols quantification) techniques, authenticated 120 protected geographical indication (PGI) argan oil samples, originating from 5 regions (Ait-Baha, Agadir, Essaouira, Tiznit and Taroudant) with 98.7% of good classification, in concordance with the recent work conducted by the previous team who succeeded to discriminate between 95 samples provided from 5 regions of southern Morocco area by applying PLS-DA and support vector machine classification (SVMC) on FA, PV, k_{270} , fatty acid profile, tocopherols and sterols data with a perfect classification (100% of correct classification) [5].

Nevertheless, most of the techniques mentioned above are expensive, require highly skilled and time-consuming. Therefore, the researchers looked for new, rapid, environmentally friendly cost-effective, quick-response and low-cost techniques such as spectroscopic ones.

Therefore, spectral methods such as ultraviolet–visible (UV–visible) and fluorescence spectroscopies are among the main techniques used for the authentication and the determination of the quality of different food products. For instance, they demonstrated their capability to: (1) authenticate virgin olive oil samples according to their variety and geographical origin [6], (2) identify canned bigeye, yellowfin and skipjack tunas and detect their presence in a binary mixture of canned tunas [7]; (3) discriminate cheeses according to their geographical origin [8]; and so on.

Regarding research conducted on argan oil, UV–visible was used by Kharbach, et al. [9] who achieved perfectly to classify the oils either according to their geographical origins or to their extraction process/kernel type by applying PCA and PLS-DA. As for fluorescence spectroscopy, Addou et al. [10] used laser induced fluorescence to detect the adulteration of argan oil with olive oil at different levels (0–27%). Indeed, the authors of the study used principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLSR) on emission spectra data sets to distinguish between the pure and adulterated samples. They obtained the root mean square error of prediction (RMSEP) = 0.35% and coefficient of determination (R^2) = 0.99.

Therefore, the present work aims to investigate and compare the potential of front-face fluorescence (FFFS) and UV–visible spectroscopies to: (1) classify 100 EVAO samples provided from five (5) different regions of Morocco (Chtouka Ait-Baha, Essaouira, Sidi-Ifni, Taroudant and Tiznit) based on their geographical origin; and (2) detect the adulteration of EVAO with less expensive vegetable oils (such as peanut, walnuts, hazelnut, sunflower, grape, rapeseed, sesame, olive, and a mixture of these oils) at varying levels (1, 5, 10, 20, 30, 40 and 50%). by applying PCA, factorial discriminant analysis (FDA) and PLSR.

Material and methods

Sampling and experimental design

In the first stage, EVAO samples ($n = 100$), labelled PGI, were collected from five Moroccan production regions characterized by different: (1) altitudinal levels (Chtouka: 562 m, Essaouira: 822 m, Sidi Ifni: 439 m, Taroudant: 936 m and Tiznit: 616 m); (2) rainfall (Chtouka 335 mm, Essaouira: 295 mm, Sidi Ifni: 203 mm, Taroudant: 272 mm and Tiznit: 206 mm); and (3) temperatures (Chtouka: min = 9 °C–max = 45 °C, Essaouira: min = 15 °C–max = 29 °C, Sidi Ifni: min = 10 °C–max = 26 °C, Taroudant: min = 9 °C–max = 49 °C and Tiznit: min = 8 °C–max = 45 °C) during the harvest seasons of 2020. The selected producers were informed about the purpose of the study and were provided with supervision and payment to ensure the production of high-quality PGI argan oil.

In order to extract the high quality argan nut, ripe fruits were pulped by hand to remove the pericarp using a stone; then kernels were manually extracted from the nuts after carefully cracking them open between two stones. Later, kernels were carefully roasted at 100 °C in clay plates for 30 min, then the oil of roasted kernels were extracted by using a traditional method and filtrated using high pressure filtration machine in order to obtain a pure EVAO. All the EVAO samples were transported to France after 15 days of storage in dark conditions at 20 °C.

In the second stage, peanut (PO), Walnuts (NO), hazelnut (HO), sunflower (SFO), grape (GO), rapeseed (RO), sesame (SO) and refined olive (OO) oil samples were obtained from a commercial store in France. The mixtures were prepared and homogenised in bottles and left standing for at least 3 h in dark room before analysis. The mixtures were prepared at 1, 5, 10, 20, 30, 40 and 50% of GO, HO, NO, OO, PO, RO, SO, SFO and an equivalent volume mixture of the vegetable oils (MO). In total, sixty-four samples composed of nine pure vegetable oils, one equivalent volume mixture of the oils and 54 EVAO mixture samples were prepared. Thirteen (13) pure EVAO samples from various places were analyzed in conjunction with the 64 produced samples.

Chemical analyses

The determination of FA, PV and the specific extinction coefficient k_{268} of the samples was carried out according to the analytical methods described in Regulations EEC/2568/91 of the European Union Commission [11]. The FA is expressed as a percentage (%) of oleic acid,

the PV in milliequivalent O₂ per kilogramme of oil (meq O₂/kg oil) while the specific extinction coefficient k_{268} was determined by spectrophotometry at 268 nm. All the chemical analysis were made in triplicate.

Fluorescence spectroscopy

Fluorescence spectra were recorded using a Fluoromax-4 spectrofluorimeter (Jobin Yvon, Horiba, NJ, USA) equipped with a thermostat at 20 °C. The incidence angle of the excitation radiation was set at 60° to ensure that reflected light, scattered radiation and depolarisation phenomena were minimised.

3 ml of each oil sample was poured into a quartz cuvette and fluorescence spectra were recorded in triplicate. Emission spectra of polyphenols (290–520 nm), tocopherols (305–450 nm), chlorophyll and oxidation products (450–800 nm) were recorded at excitation wavelengths of 270, 290 and 430 nm, respectively.

Ultraviolet–visible spectroscopy

The UV–visible spectrophotometer used for spectra acquisition was from Shimadzu (UV-2450, Tokyo, Japan). The apparatus was equipped with UV-Probe software and a photomultiplier R-928, with a wavelength scanning range between 200 and 800 nm.

UV–visible spectra were recorded in the wavelength range 200–800 nm by using air as the blank. All measurements were conducted in absorbance mode with a sampling interval of 1.0 nm and a fast scan speed, while the slit width was adjusted to 5.0 nm.

Statistical analyses

Different pre-treatments were applied to the fluorescence and UV–visible spectra to discriminate oil samples. Indeed, normalisation, by reducing the area under each spectrum to a value of 1 in order to reduce scattering effects, was applied to the fluorescence and UV–visible spectra [8]; while second derivative [12] and multiplicative scatter correction (MSC) [6] were applied to UV–visible spectra.

To extract information relevant to sample identification from a data table, PCA is a descriptive chemometric method that is often used to reduce dimensionality by projecting each data point onto only the first few principal components to get lower-dimensional data while keeping as much of the data's change as possible [13].

To increase the discrimination between samples, FDA was performed on the first 5 principal components of the PCA. The FDA with leave-one-out cross-validation was applied on EVAO spectra data based on their geographical

origin ($n = 5$ groups), level of falsification ($n = 8$) and purity ($n = 10$).

Finally, the ability of fluorescence and UV–visible spectroscopies to predict the level of adulteration was assessed by applying PLSR. This task's objective was to find the best regression model that would allow us to identify the extent of sample adulteration.

The 231 spectral measurements were split into two sets of 154 and 77 spectra. The former group was used to develop statistical models known as calibration models, whilst the latter group was used to validate the previously developed models. The first group (154 spectra) designated as a calibration set and representing samples belonging to the different classes was used. The calibration equation was determined for each parameter. To validate the calibration, an independent set of 77 samples, were randomly selected from all sets representing the different class. The robustness of the models was assessed by calculating the coefficient of determination (R^2), root mean square error of calibration (RMSEC), and root mean square error of prediction (RMSEP) [6].

The PCA was performed using MATLAB (Version 6.5, Release 12, The MathWorks), the FDA was realised using XLSTAT 2016 (Addinsoft SARL USA, New York, NY, USA); while the PLSR was performed using The Unscramble X (V.10.4, Camo Software AS, Oslo, Norway) software.

Results and discussion

Chemical composition of argan oil

According to the FA, PV, and k_{268} , the argan oil samples analysed in this study could be classified into four classes: (1) EVAO (FA $\leq 0.8\%$, PV ≤ 15 meq O₂/kg oil and $k_{268} \leq 0.35$), (2) virgin argan oil (FA $\leq 1.5\%$, PV ≤ 20 meq O₂/kg oil and $k_{268} \leq 0.35$), (3) ordinary virgin argan oil (FA $< 2.5\%$, PV ≤ 20 meq O₂/kg oil and $k_{268} \leq 0.45$) and (4) lampante virgin argan oil (FA $> 2.5\%$ and no limit of PV and k_{268}) [14]. The FA, PV and k_{268} of the samples are illustrated in (Table 1a). The 100 samples classified as EVAO according to this table.

Analysis of fluorescence spectra

The emission spectrum obtained after the excitation was set at 430 nm showed two peaks located at ~ 521 and 673 nm (Fig. 1a). According to Mbese Kongbonga et al. [15] these peaks correspond to oxidation products and pheophytin compounds, respectively.

The EVAO collected from Essaouira and Taroudant regions exhibited the highest fluorescence intensity (FI) ~ 521 nm, followed by Sidi Ifni and Chtouka samples, while those collected from Tiznit region showed the lowest

Table 1 (a) Chemical parameters performed on EVAO; classification table of factorial discriminant analysis (FDA) with leave-one-out cross validation of extra virgin argan oil (EVAO) samples according to their (b) geographical origin and (c) purity; and (d) cross-validation results of the adulteration level with partial least square regression (PLSR) of the calibration and validation models

(a)									
Region	Free acidity (%)		Peroxide value (meq O ₂ /kg oil)		k ₂₆₈		Category ^a		
Chtouka-Ait Baha	0.014 ± 0.0024		1.17 ± 0.13		0.17 ± 0.005		EVAO ^a		
Essaouira	0.032 ± 0.0017		1.17 ± 0.15		0.15 ± 0.0033		EVAO		
Sidi-Ifni	0.018 ± 0.0012		0.99 ± 0.12		0.14 ± 0.0032		EVAO		
Taroudant	0.03 ± 0.0073		2.46 ± 0.49		0.17 ± 0.0034		EVAO		
Tiznit	0.024 ± 0.0014		1.77 ± 0.43		0.15 ± 0.0067		EVAO		
(b)									
	Raw data (%)		Normalised data (%)		Second derivative data		Multiplicative scatter correction data		
Emission spectra data after excitation set at 430 nm	87.39		100		–		–		
Emission spectra data after excitation set at 290 nm	72.22		99.67		–		–		
Emission spectra data after excitation set at 270 nm	88.26		100		–		–		
UV–visible spectra data	98.67		98.33		47.00%		98.33%		
(c)									
	Raw data		Normalised data		Second derivative data		Multiplicative scatter correction data		
	Level of adulteration (%)	Type of adulterant (%)	Level of adulteration (%)	Type of adulterant (%)	Level of adulteration	Type of adulterant	Level of adulteration	Type of adulterant	
Emission spectra data after excitation set at 430 nm	51.47	79.90	40.69	69.61	–	–	–	–	
Emission spectra data after excitation set at 290 nm	33.33	66.67	36.76	68.63	–	–	–	–	
Emission spectra data after excitation set at 270 nm	39.71	66.18	32.35	76.47	–	–	–	–	
Emission spectra data after excitation set at 430 and 290 nm	33.33	66.67	36.76	68.63	–	–	–	–	
Emission spectra data after excitation set at 430 and 270 nm	63.73	88.73	63.24	92.16	–	–	–	–	
Emission spectra data after excitation set at 290 and 270 nm	33.33	66.67	47.06	90.20	–	–	–	–	
Emission spectra data after excitation set at 430, 290 and 270 nm	63.73	88.73	67.65	96.57	–	–	–	–	
UV–visible	45.59	85.78	39.71	79.41	25%	46.08%	41.18%	82.35%	
(d)									
Excitation wavelength (nm)	Calibration				Validation				
	R ²	RMSEC (%)	LV	RPD	R ²	RMSEP (%)	LV	RPD	
Front-face fluorescence spectroscopy									
Emission spectra data after excitation set at 430 nm	0.99	2.22	5	13.87	0.99	3.05	5	9.43	
Emission spectra data after excitation set at 290 nm	0.45	22.65	4	1.34	0.32	24.61	4	1.22	
Emission spectra data after excitation set at 270 nm	0.81	13.25	6	2.30	0.73	15.81	6	1.93	

Table 1 (continued)

Zone	Data pre treatment	Calibration				Validation			
		R ²	RMSEC (%)	LV	RPD	R ²	RMSEP (%)	LV	RPD
UV-visible	Raw	0.96	6.26	3	5.01	0.95	6.41	3	4.56
	Normalisation	0.99	3.71	6	10.19	0.97	6.18	6	6.41
	Second derivative	0.31	26.01	6	1.20	0.39	25.37	6	1.28
	MSC	0.96	6.53	5	5.01	0.92	8.28	5	3.6

^aEVAO extra virgin argan oil

one (Fig. 1a). As for the band located at ~673 nm, Tiznit EVAO samples exhibited the highest FI, while the lowest one was presented by Essaouira samples. It can be concluded that the levels of oxidation products were higher in EVAO samples provided from Taroudant and Essaouira regions, whereas the proportion of pheophytin compounds were higher in EVAO obtained from Tiznit region. As in Issaoui et al. [16] chlorophyll compounds, especially pheophytin, could potentially be used as geographic markers of vegetable oil origin. The chlorophyll content of olive oil ranges from 8.8 to 12.5 mg/m, indicating that it is related to geographic origin. 9.9–17.5 mg/kg oil in southern Tunisia and 9.9–17.5 mg/kg in northern Tunisia.

By comparing the fluorescence spectra of different pure vegetable oils, RO and NO spectra have the highest FI~665 nm, which may be related to the overlap of pheophytins A and B [17], while OO samples, exhibited a board peak between 450 and 630 nm linked to secondary products of oxidation and another peak~675 nm linked to traces of pheophytin A and B [18] (Fig. 1b).

By comparing emission spectra of pure EVAO with EVAO mixed with RO at different levels, it was clearly shown that the shapes of the EVAO spectra are clearly different compared to the adulterated ones. Furthermore, the adulteration of EVAO with 1% rapeseed resulted in the lowest FI of pure EVAO at 673 nm. However, EVAO mixed with 50% RO exhibited the highest FI at approximately 669 nm compared to the other adulterated EVAO samples (Data not shown).

Tocopherols and polyphenols may be responsible for the fluorescence signals found in the 300–440 nm [19]. It has been observed that the spectra of vitamin E obtained after excitation at 290 nm had a maximum FI~367 nm [20]. The Taroudant region EVAO had the highest FI in the 367 nm range, whereas the Essaouira region spectra had the lowest FI in the same spectral range (Fig. 1c). This could be explained by the fact that the biosynthesis of tocopherols, one of the main antioxidants present in EVAO, is more important in the warm regions as Taroudant (max. temperature of 49 °C), contrary to the cold region of Essaouira (max. temperature of 29 °C). Aithammou et al. [4], discovered that tocopherol levels were connected to geographical

origin, with 1068 and 816 mg/kg oil in the Ida-Ou-Semlal (the warmer part of the research) and Smimou (one of Essaouira's districts) regions, respectively.

Polyphenols are functional components found in edible oils with health-promoting properties traditionally attributed to direct antioxidant activity. Based on Rueda et al. [21] findings, argan oil contains significant amounts of caffeic acid, vanillic acid, tyrosol, and syringic acid, which are phenolic compounds. These later compounds are known for their fluorescent properties with the excitation wavelength set at 270 nm and emission wavelengths ranging between 375 and 425 nm [19]. The emission spectra of Taroudant EVAO samples demonstrated the highest FI~375 nm, whereas EVAO collected from Essaouira and Tiznit regions exhibited the lowest one at this wavelength (Fig. 1d). It appears that the levels of polyphenol compounds are influenced by the geographical origin, which is in line with the findings of Khallouki et al. [22] who reported polyphenol levels of 13,984 and 9977 mg/kg oil in the Essaouira and Agadir regions, respectively. The observed maximum at approximately 471 nm could be attributed to oxidation products resulting from the oxidation of polyphenols, as demonstrated by Kongbonga et al. [20] who reported emission wavelengths ranging from 400 to 500 nm for these products (Fig. 1d).

Concerning the emission spectra of the different vegetable oils, the highest FI presented by pure SO samples ~363 nm, while the pure SFO exhibited the lowest values between 345 and 392 nm (data not shown).

By comparing pure EVAO samples with adulterated ones by SO it could be concluded that the spectra of pure EVAO samples is clearly differentiated from the adulterated ones (Fig. 1e).

Analysis of ultraviolet-visible spectra

UV-visible spectra were recorded in the wavelength range 200–800 nm and typical UV-visible spectra of EVAO and their transformed forms are shown in (Fig. 2). Firstly, two segments of the spectra were removed prior to further data treatment. The first, between 200 and 350 nm, because the absorbance for the samples exceeds 2 ($A > 2$), and the second, the region between 550 and

Fig. 1 Normalised emission spectra acquired after excitation set at 430 nm of: **a** extra virgin argan oil samples collected from 5 different regions in Morocco; **b** different pure vegetable oils; **c** at 290 nm of extra virgin argan oil samples collected from 5 different regions in Morocco; and at 270 nm of **d** extra virgin argan oil samples collected from 5 different regions in Morocco and **e** extra virgin argan oil samples adulterated with sesame oil at different levels

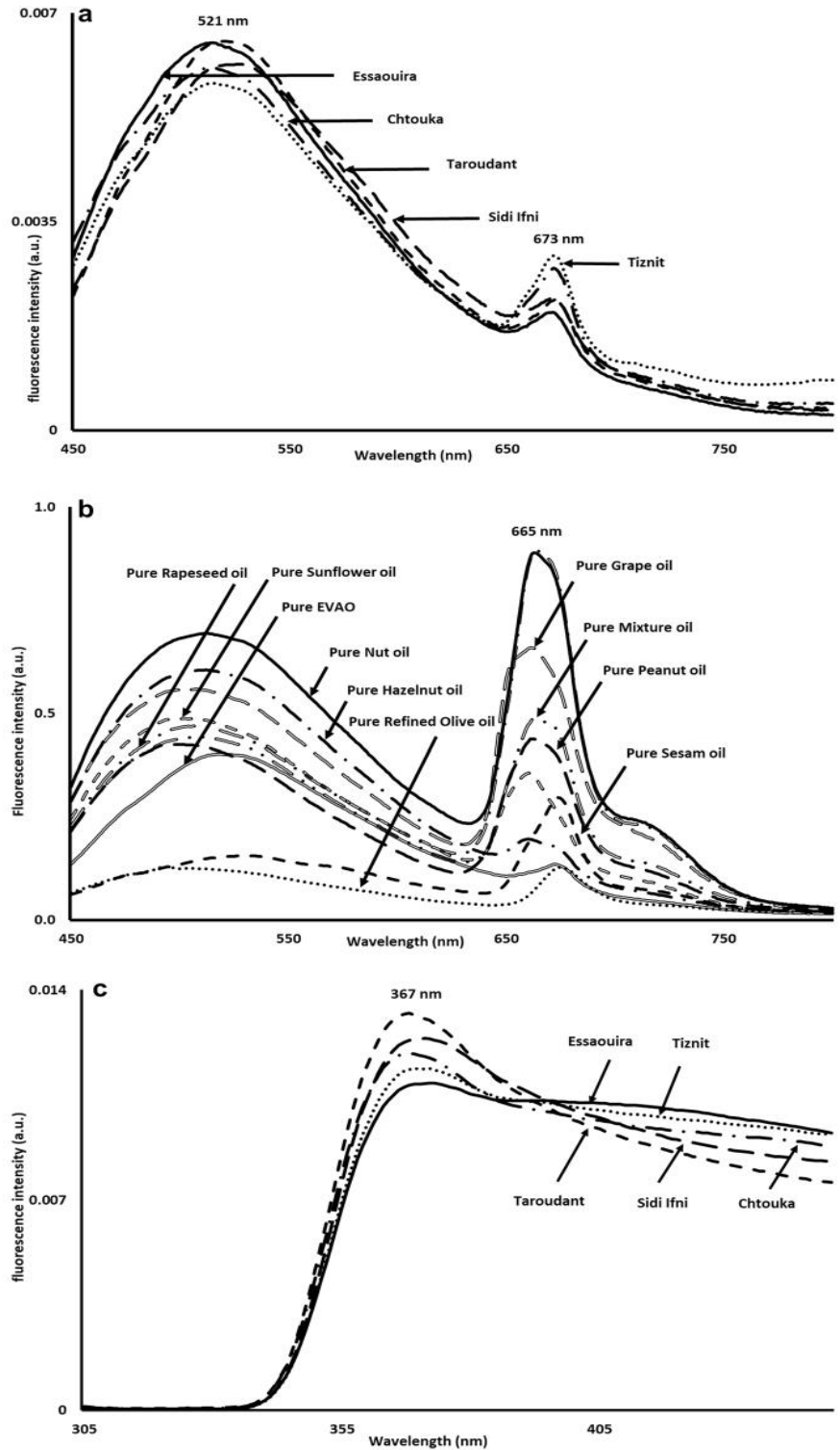
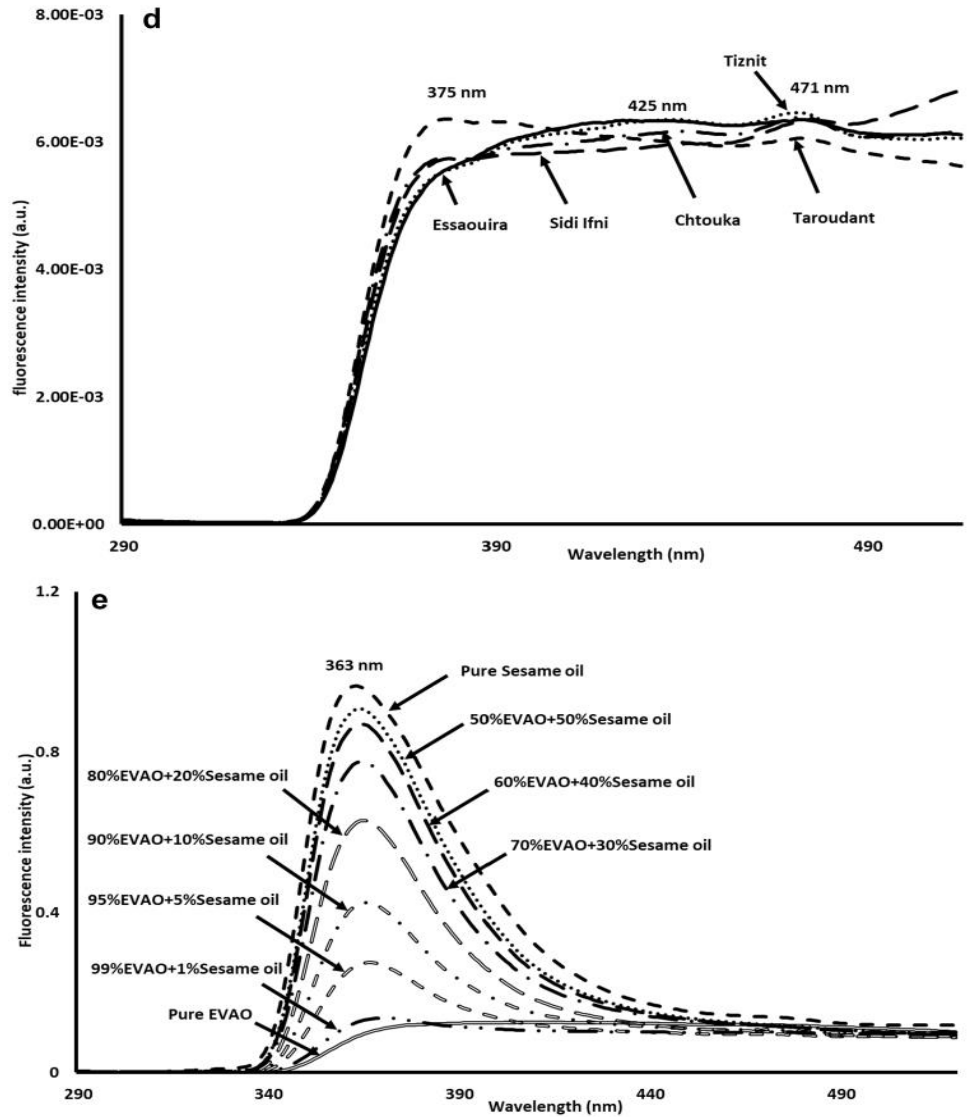


Fig. 1 (continued)



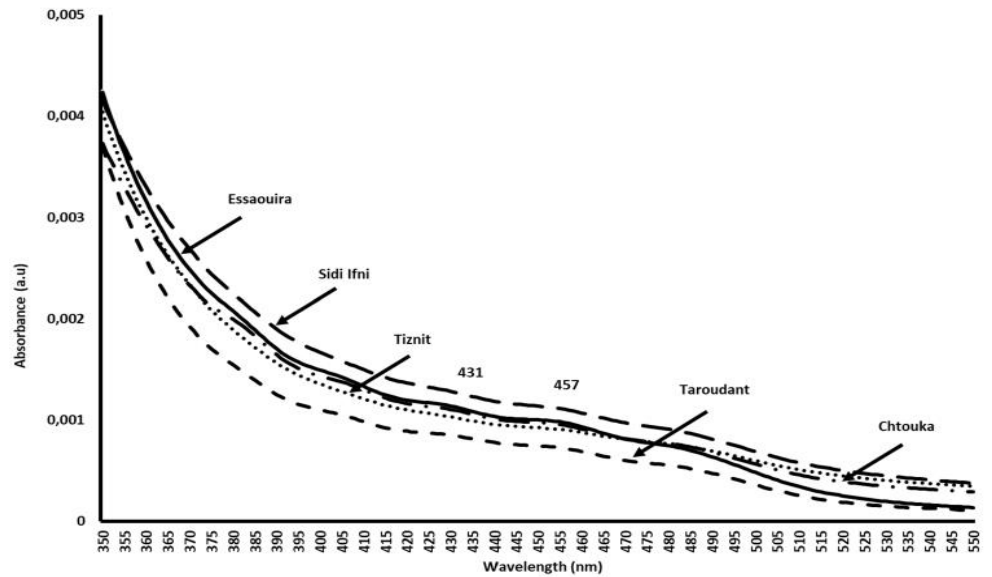
800 nm, because of low signal-to-noise ratio values. Consequently, 200 variables are selected [9]. Maximum absorption for lutein and, β -carotene were detected in following wavelengths: 431 and 457 nm. The EVAO collected from Taroudant region presented the lowest absorbance between 365 and 550 nm, while Essaouira samples exhibited the highest peaks. These differences could be explained by the different amount of pigments, especially, β -carotene that could be used as geographical and botanical marker in vegetable oils [23].

Discrimination of EVAO samples

Discrimination of EVAO samples according to their geographical origin

In the first step, PCA was applied to the fluorescence spectra obtained after excitation set at 430 nm. The similarity map defined by the first principal component (PC1) (59.2%) and the second one (PC2) (33.4%), accounting for 92.6% of the total variance, allowed for a clear distinction between the

Fig. 2 Normalised spectra of UV–visible spectra scanned on EVAO samples collected from 5 different regions in Morocco



EVAO collected from the five regions (Fig. 3a). Indeed, the samples belonging to Sidi Ifni region presented negative and positive scores of PC1 and PC2, respectively. At the opposite, Essaouira samples showed negative scores according to PC2 and positive values of PC1. Taroudant EVAO samples described negative scores for both PC1 and PC2, while EVAO samples provided from Tiznit and Chtouka regions showed positive values according to PC1 and PC2. Similar findings were obtained regarding the PCA applied to the normalised data for the emission spectra recorded with excitation set at 290 and 270 nm (data not shown). The PCA findings suggested that the spectra collected with an excitation wavelength of 430 nm may be used as an intrinsic probe for the differentiation between EVAO according to their geographical origins.

In the second step, FDA with leave-one-cross validation was applied to the first 5 PCs of the PCA performed on the different fluorescence spectra. The similarity map presented by the first two discriminant factors FD1 and FD2 (70.33% and 21.69% of the overall variance, respectively) of the FDA applied to the emission spectra recorded after excitation set at 430 nm (Fig. 3b) provided a clear discrimination between the samples of the five regions according to their geographical origin. Indeed, EVAO originating from Essaouira and Sidi Ifni regions displayed positive scores of FD1 and FD2, while the samples from Tiznit and Chtouka regions exhibited negative values of the two first discriminant factors. A perfect right classification (100%) was found (Table 1b), in agreement with the results obtained by Zaroual et al. [19] who, by applying PCA and FDA on emission spectra data acquired after excitation set at 430 nm, succeeded to

authenticate 41 virgin olive oil specimens taken from five regions in Morocco during two consecutive crop seasons. Similar findings were achieved for the emission spectra recorded following excitation at 290 nm and 270 nm, yielding excellent accurate classification rates of 99.67 and 100%, respectively (Table 1b).

As for the PCA applied to the normalised UV–visible data sets, the first and the second principal components (PC1 and PC2), taking into account 63.2% of the overall variance provided a clear discrimination for all the samples originating from the five regions according to their geographical origin (Fig. 3c). Nevertheless, MSC and second derivative data didn't allow to discriminate EVAO samples according to their geographical origin (data not shown).

In order to have a clearer view of the differentiation between the samples, FDA was applied on different UV–visible spectra data sets. The similarity map of the FDA applied to the normalised data sets showed a clear discrimination of the samples according to the five regions based on the first two discriminant factors FD1 and FD2 (53.13% and 43.73% of the total variance, respectively) (Fig. 3d). Indeed, the samples of Chtouka and Sidi Ifni presented negative values of FD1, while EVAO ascribe to Taroudant and Essaouira exhibited positive values of FD1. These results were confirmed by the correct classification rate achieving 98.33% (Table 1b). Similar result was obtained for the MSC UV–visible spectra data. Contrary to the previous results was obtained for second derivative data since correct classification rate of 79% was obtained (Table 1b).

Fig. 3 **a** Principal components analysis similarity map determined by PC1 and PC2 of the emission spectra scanned on EVAO samples after excitation set at 430 nm; **b** discriminant analysis similarity map determined by FD1 and FD2 of the emission spectra acquired after excitation set at 430 nm; **c** principal components analysis similarity map determined by PC1 and PC2 of the normalised UV–visible; **d** Discriminant analysis similarity map determined by FD1 and FD2 of normalised UV–visible spectra scanned on EVAO samples originating from different regions; **e** discriminant analysis similarity map determined by FD1 and FD2 of the concatenation of the three emission spectra data acquired after excitation set at 430, 290 and 270

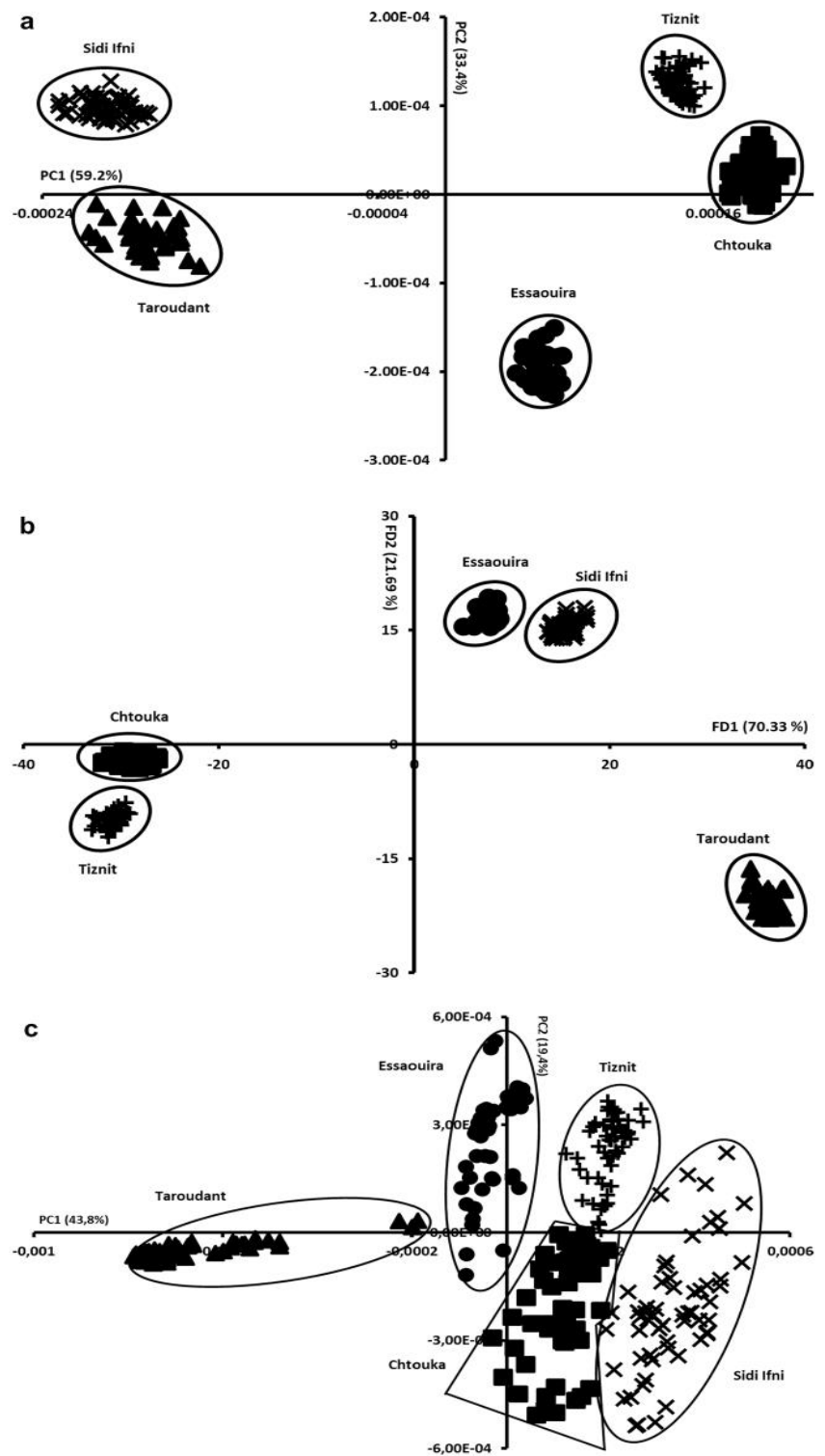
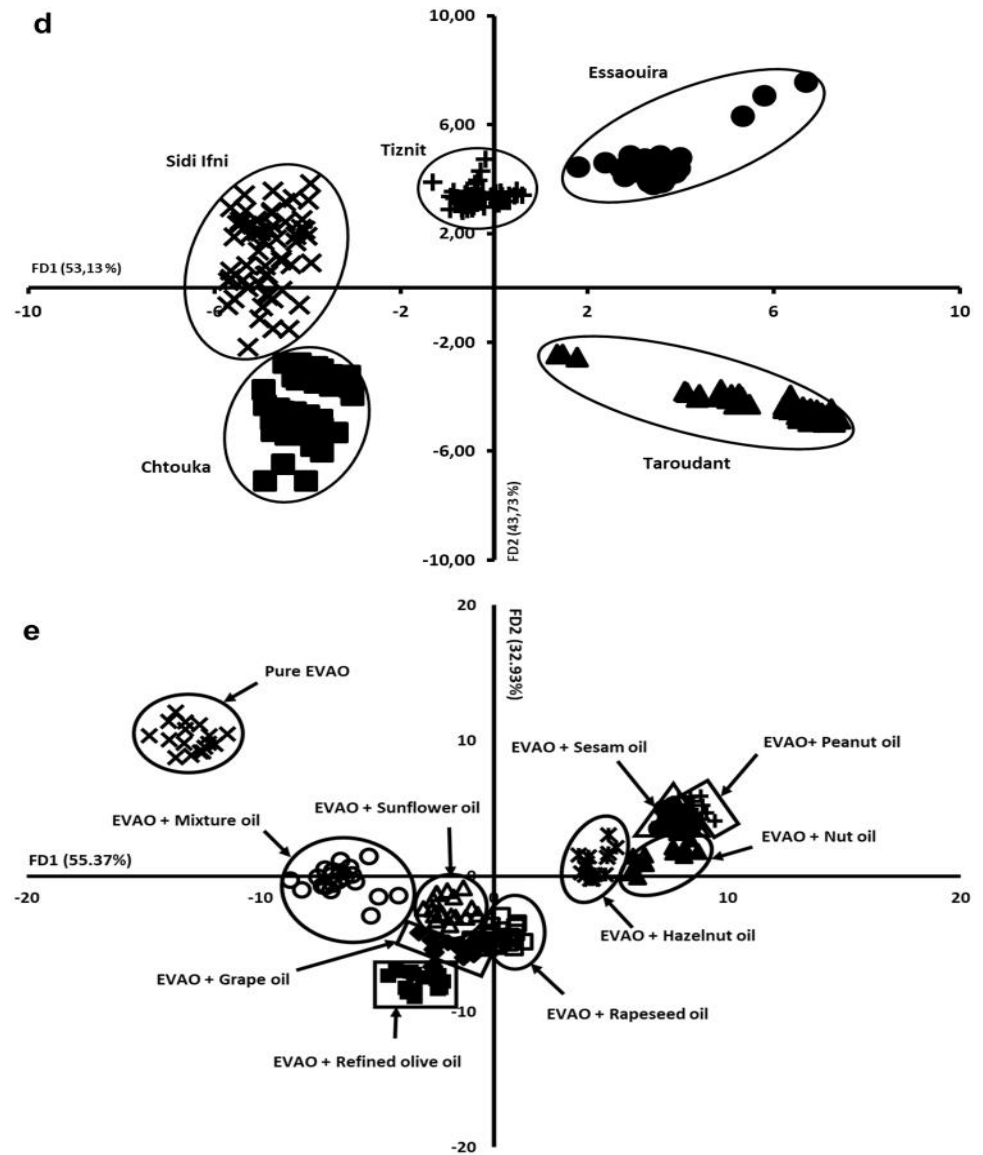


Fig. 3 (continued)



Discrimination of EVAO samples according to their purity

The application of FDA on the first 5 PCs of the PCA performed on emission spectra recorded after excitation set at 430 nm to discriminate the samples according to the vegetable oil used as adulterant ($n = 10$ groups) and the level of adulteration ($n = 8$ groups) allowed approximate classification. Correct classification rates ranging between 51 and 79.90% were obtained. Similar results were obtained for the emission spectra recorded after excitation set at 290 and 270 nm (Table 1c).

To study the discriminant ability of the emission spectra recorded after the three excitation wavelengths conjointly, FDA concatenation was applied on the four analysis tables formed of the five first PCs of the three fluorophores: (1) emission spectra recorded after excitation set at 430 and 290 nm; (2) emission spectra recorded after excitation set at 430 and 270 nm; (3) emission spectra recorded after excitation set at 290 and 270 nm; and (4) emission spectra of the three fluorophores data. The best results were shown by combining the 5 first PCs of the three fluorophores data. The similarity map defined by the FD 1 and 2 accounting 86.50% of the total

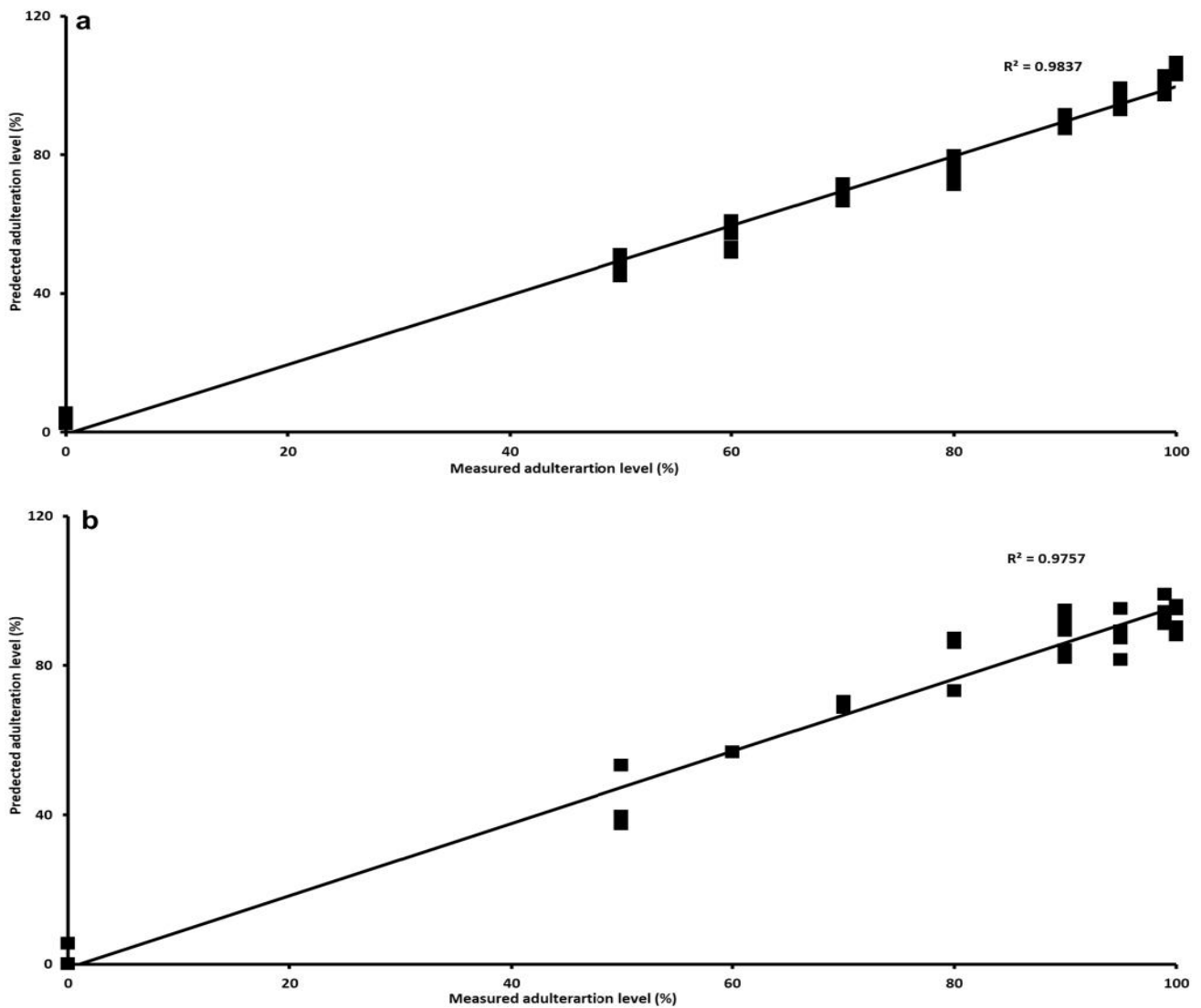


Fig. 4 Scatter plot of measured versus predicted level of adulteration obtained for EVAO samples with full-cross validation after partial least square regression (PLSR) using: **a** emission spectra recorded after excitation set at 430 nm; **b** UV-visible

variance presented 96.57% of correct classification according to the type of vegetable oil used as adulterant (Fig. 3e; Table 1c). Indeed, the rates of correct classification of the groups achieved 100% in line with the findings of Li et al. [24] who achieved to detect the presence of soybean oil in olive oil samples at a level of 2% by applying PCA and linear discriminant analysis to laser-induced fluorescence spectra. As for the discrimination of samples according to their level of adulteration, 80.88% of correct classification was obtained with perfect classification of pure EVAO (Table 1c).

The UV-visible spectra data didn't exhibit better differentiation of the samples neither according to the vegetable oil used as adulterant and the level of adulteration compared to FFFS. Indeed, The FDA applied on raw spectra data according to the vegetable oil used as adulterant scored 85.78% of correct classification, while the FDA applied in order to distinguish the samples according to the level of adulteration presented only 45.59% of global correct classification. It must be mentioned that pure EVAO were perfectly separated from the other samples (Table 1c). Similar results were obtained for second derivative and normalised data (Table 1c).

Prediction of adulteration levels of EVAO

A summary of the predictive performance of models developed for the level of adulteration using the fluorescence and UV–visible spectra data sets is shown in Table 1d.

According to R^2 , the prediction of the adulteration level may be considered excellent since $R^2 = 0.99$ was observed. The best prediction of the adulteration level was obtained using PLSR on emission spectra recorded after excitation set at 430 nm with $R^2 = 0.99$; RPD = 9.43 and RMSEP = 3.05% (Fig. 4a; Table 1d). These findings were consistent with those of: (1) Stokes et al. [25] who used PLSR on synchronous fluorescence spectra to find corn oil in EVAO at a level of 0.5–10% with R^2 of 0.98 and RMSEP of 0.37%; and (2) Addou et al. [10] who obtained R^2 of 0.99 and RMSEP of 1.314% used PLSR on laser-induced fluorescence spectra to detect the presence of olive oil in EVAO at a level of (0–31.8%). The previous works were realised on only one type of vegetable oils, while our work used nine adulterants.

As for UV–visible spectra data, R^2 and RMSEP of 0.97 and 6.18% were obtained by using normalised data sets (Fig. 4b; Table 1d), in agreement with Orche et al. [26], who succeeded to quantify the adulteration of virgin argan oil with olive oils with R^2 of 0.98.

Conclusion

The potential of FFFS and UV–visible spectroscopies used to authenticate EVAO in this original study has been a great success. By combining these methods with various chemometric tools like PCA and FDA, a perfect classification of the EVAO samples based on their geographical origin was achieved, with an accuracy rate of 100%. Regarding the prediction of adulteration levels of EVAO with less expensive vegetal oils, FFFS and UV–visible demonstrated its high capability to predict the percentage of adulteration with R^2 of 0.99 with a slight advantage of fluorescence method compared to the UV–visible.

It can be concluded that the FFFS and UV–visible spectra could be regarded as a potentially efficient tools for determining the geographical origin and purity of EVAO, providing rich opportunities for characterisation and authentication of EVAO at a very low cost. Furthermore, when compared to traditional chemical measurements, the technique has the potential to significantly reduce analytical time and cost.

Acknowledgements Ms. EL Haddad is grateful to Erasmus+MIC (Grant no. 1) for its financial support of her Ph.D. during her stay at Artois University.

Data availability The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding author.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Compliance with ethical requirements Not Applicable.

Informed consent Informed consent was obtained from all individual participants included in the study.

References

- Msanda F, El Aboudi A, Peltier J-P (2005) Biodiversité et biogéographie de l'arganeraie marocaine. *Cah Agric* 14:357–364
- Hilali M, Charrouf Z, Souhli AEA et al (2005) Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition. *J Agric Food Chem* 53:2081–2087. <https://doi.org/10.1021/jf040290t>
- Kharbach M, Kamal R, Bousrabat M et al (2017) Characterization and classification of PGI Moroccan argan oils based on their FTIR fingerprints and chemical composition. *Chemom Intell Lab Syst* 162:182–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.02.003>
- Aithammou R, Harrouni C, Aboudlou L et al (2019) Effect of clones, year of harvest and geographical origin of fruits on quality and chemical composition of argan oil. *Food Chem* 297:124749. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.024>
- Kharbach M, Kamal R, Mansouri MA et al (2018) Selected-ion flow-tube mass-spectrometry (SIFT-MS) fingerprinting versus chemical profiling for geographic traceability of Moroccan argan oils. *Food Chem* 263:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.059>
- Zaroual H, El Hadrami EM, Karoui R (2020) A preliminary study on the potential application of Fourier-transform mid infrared for the evaluation of overall quality and authenticity of Moroccan virgin olive oil. *J Sci Food Agric*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10922>
- Boughattas F, Vilkova D, Kondratenko E, Karoui R (2020) Targeted and untargeted techniques coupled with chemometric tools for the evaluation of sturgeon (*Acipenser gueldenstaedtii*) freshness during storage at 4 °C. *Food Chem* 312:126000. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126000>
- Karoui DÉ, Pillonel L et al (2004) Determining the geographic origin of Emmental cheeses produced during winter and summer using a technique based on the concatenation of MIR and fluorescence spectroscopic data. *Eur Food Res Technol* 219:184–189. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0936-z>
- Kharbach M, Kamal R, Marmouzi I et al (2019) Fatty-acid profiling vs UV–visible fingerprints for geographical classification of Moroccan argan oils. *Food Control* 95:95–105. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.046>
- Addou S, Fethi F, Chikri M, Rrhioa A (2016) Detection of argan oil adulteration with olive oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics tools. *J Mater Environ Sci* 7:2689–2698
- EEC (2019) EUR-Lex-31991R2568-EN-EUR-Lex
- Alamprese C, Casiraghi E (2015) Application of FT-NIR and FT-IR spectroscopy to fish fillet authentication. *LWT Food Sci Technol* 63:720–725. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.021>
- Kharbach M, Yu H, Kamal R et al (2021) Talanta new insights into the argan oil categories characterization: chemical descriptors, FTIR fingerprints, and chemometric approaches. *Talanta* 225:122073. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122073>

14. Rahmani M (2005) Composition chimique de l'huile d'argane « vierge ». *Agricultures* 14:461–465
15. Mbesse Kongbonga Y, Ghalila H, Majdi Y et al (2015) Investigation of heat-induced degradation of virgin olive oil using front face fluorescence spectroscopy and chemometric analysis. *JAOCS J Am Oil Chem Soc* 92:1399–1404. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2704-6>
16. Issaoui M, Flamini G, Brahmi F et al (2010) Effect of the growing area conditions on differentiation between Chemlali and Chétoui olive oils. *Food Chem* 119:220–225. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.06.012>
17. Zhao Z, Wu X, Liu H (2022) Vision transformer for quality identification of sesame oil with stereoscopic fluorescence spectrum image. *LWT* 158:113173. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113173>
18. Poulli KI, Mousdis GA, Georgiou CA (2009) Monitoring olive oil oxidation under thermal and UV stress through synchronous fluorescence spectroscopy and classical assays. *Food Chem* 117:499–503. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.024>
19. Zaroual H, El Hadrami EM, Karoui R (2021) A preliminary study on the potential of front face fluorescence spectroscopy for the discrimination of Moroccan virgin olive oils and the prediction of their quality. *Anal Methods* 13:345–358. <https://doi.org/10.1039/d0ay01746a>
20. Kongbonga YGM, Ghalila H, Onana MB et al (2011) Characterization of vegetable oils by fluorescence spectroscopy. *Food Nutr Sci* 02:692–699. <https://doi.org/10.4236/fns.2011.27095>
21. Rueda A, Samaniego-Sánchez C, Olalla M et al (2016) Combination of analytical and chemometric methods as a useful tool for the characterization of extra virgin argan oil and other edible virgin oils. Role of polyphenols and tocopherols. *J AOAC Int* 99:489–494. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.15-0121>
22. Khallouki F, Voggel J, Breuer A et al (2017) Comparison of the major polyphenols in mature argan fruits from two regions of Morocco. *Food Chem* 221:1034–1040. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.058>
23. Uncu O, Ozen B (2019) A comparative study of mid-infrared, UV–visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils. *Food Control* 105:209–218. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.06.013>
24. Li Y, Chen S, Chen H et al (2020) Effect of thermal oxidation on detection of adulteration at low concentrations in extra virgin olive oil: Study based on laser-induced fluorescence spectroscopy combined with KPCA–LDA. *Food Chem*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125669>
25. Stokes TD, Foteini M, Brownfield B et al (2018) Feasibility assessment of synchronous fluorescence spectral fusion by application to argan oil for adulteration analysis. *Appl Spectrosc* 72:432–441. <https://doi.org/10.1177/0003702817749232>
26. El OA, Elhamdaoui O, Cheikh A, Zoukeni B (2021) Comparative study of three fingerprint analytical approaches based on spectroscopic sensors and chemometrics for the detection and quantification of argan oil adulteration. *J Sci Food Agric*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11335>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

PARTIE 3 : Potentialité des méthodes spectroscopiques à suivre le vieillissement de l'huile d'argane extra vierge marocaine

Introduction Générale

L'arganier fructifie dès l'âge de 5 ans. Sa floraison se fait aux mois de Mai et Juin, son fruit apparaît vers la fin des mois de Juillet ou début Août. Sa croissance lente s'étale jusqu'à la période de pluie en septembre (Adlouni 2010), ce qui amène les producteurs et les consommateurs à stocker ce produit noble tout au long de l'année jusqu'à la prochaine saison de récolte (Charrouf et Guillaume 2008). L'entreposage de l'HAEV se fait au niveau à la fois domestique et industriel, en particulier, pour les grandes unités d'extraction qui s'engagent à livrer des quantités suffisantes aux distributeurs tout au long de l'année. Ainsi, l'HAEV peut être entreposée dans des tanks de stockage pendant une période qui peut dépasser les 12 mois ce qui pourrait conduire à une perte de sa qualité initiale.

Divers paramètres qualitatifs peuvent se dégrader pendant l'entreposage de l'HAEV, en particulier les paramètres chimiques. En effet, l'acidité libre, l'IP, et les paramètres d'investigation dans l'ultra-violet (k_{232} et k_{270}) augmentent au cours du vieillissement de l'HAEV (Kharbach, Marmouzi, et al. 2021), ce qui conduit à la dégradation de ses attributs sensoriels.

La composition en antioxydants, en pigments et en acides gras de l'HAEV est également influencée par la durée de l'entreposage. En effet, les niveaux des polyphénols, tocophérols et caroténoïdes diminuaient significativement ($p < 0,05$) durant 24 mois de conservation dans des bouteilles en verre exposées à la lumière du jour (Saïd Gharby et al. 2011).

L'évaluation de la qualité de l'HAEV au cours de son entreposage au moyen des techniques classiques comme les analyses chimiques (S. Gharby et al. 2015) et chromatographiques (Haloui, 2015); sont compliquées, lentes et polluantes. Par conséquent, des techniques d'évaluation de la qualité d'HAEV rapides, écologiques et simples ont été utilisées. On peut citer, par exemple, la spectroscopie dans le MIR (Kharbach, Marmouzi, et al. 2021), qui ont prouvé leur efficacité à évaluer les changements moléculaires qui se produisent pendant l'entreposage de l'HAV.

À notre connaissance, aucune recherche n'a étudié le potentiel de la spectroscopie de fluorescence pour contrôler la qualité de l'HAEV pendant son stockage dans différents types d'emballage.

Cette partie de la thèse vise à comparer les résultats obtenus antérieurement sur la potentialité de la SFF à suivre la qualité de l’HAEV au cours de son entreposage (12 mois) dans différents types d'emballage (**Figure 38**).

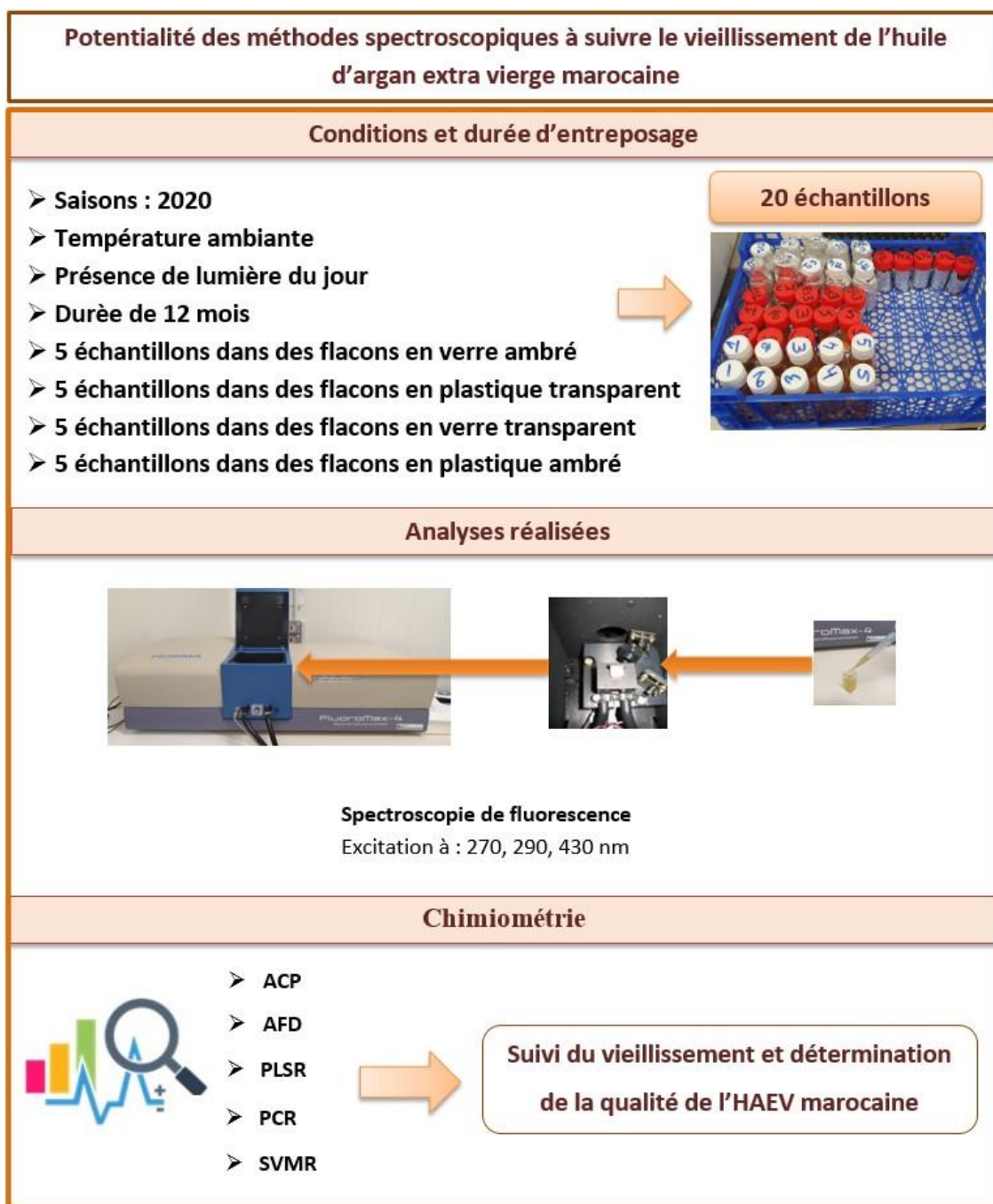


Figure 38 : Schéma récapitulatif de la stratégie expérimentale de la deuxième partie

ACP : analyse en composantes principales ; *AFD* : analyse factorielle discriminante ; *PLSR* : régression des moindres carrés partiels ; *PCR* : Régression composantes principales ; *SVMR* : Régression en machine à vecteurs de support.

Chapitre 1 : Potentialités de la spectroscopie de fluorescence à suivre le vieillissement de l'huile d'argane extra vierge marocaine

I. Résumé schématique

La **Figure 38** résume la démarche expérimentale adoptée pour le suivi du vieillissement de 20 échantillons d'HAEV collectées, d'origines géographiques Essaouira. Pour chaque échantillon, des mesures de fluorescence ont été effectuées après 15 jours, 3, 6, 9 et 12 mois d'entreposage à température ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) et en présence de la lumière du jour.

II. Introduction

La spectroscopie de fluorescence a clairement démontré sa capacité à suivre la qualité d'HOV dans différentes conditions de stockage. En appliquant l'ACP sur des spectres d'émission de fluorescence enregistrées après excitation à 290 nm, Sikorska et al., (2008) ont réussi à différencier entre les huiles stockées dans des bouteilles en verre brun, vert et transparent pendant 12 mois. Cependant, l'application de la spectroscopie de fluorescence pour l'évaluation de la qualité d'HOV au cours de son entreposage n'a pas été largement explorée. Par exemple, l'étude mentionnée ci-dessus était réalisée sur des échantillons d'HOV provenant d'une seule région (Pozlàn, Pologne), sans la prise en compte des paramètres agronomiques et des conditions d'extraction de l'huile qui ont un effet important sur la stabilité de l'HOV au cours de son entreposage.

À notre connaissance, aucune recherche n'a étudié le potentiel de la spectroscopie de fluorescence pour contrôler la qualité de l'HAEV pendant son stockage dans différents types d'emballage.

Des analyses spectroscopie de fluorescence ont été réalisées en *triplicata* sur chaque échantillon (**Article 3**).

III. Résultats et discussions

Les spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430 et 270 nm sur des échantillons d'HAEV provenant de la région d'Essaouira, stockés à différentes durées (15 jours, 3, 6, 9 et 12 mois) et dans différents types d'emballages, révèlent des différences significatives. En effet, les échantillons d'HAEV conservés dans des bouteilles en plastique transparent exposées à la lumière se dégradent après 3 mois de stockage, Il apparaît donc que l'emballage en verre, conservé à l'obscurité, est plus adapté pour maintenir la qualité des échantillons.

Afin d'extraire des informations des spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 270, 290 et 430 nm, l'ACP a été appliquée, séparément, aux ensembles de données normalisées. Les cartes de similarité ont permis une légère différenciation des échantillons d'HAEV en fonction de leur temps de stockage et de leur emballage (données non présentées).

L'application de l'AFD sur les 5 premières CPs de l'ACP réalisée, séparément, sur les données des spectres d'émission des trois fluorophores n'a pas permis d'observer une bonne classification des échantillons selon la durée d'entreposage et d'emballage, alors que l'AFD réalisée sur les données concaténées des spectres des chlorophylles, tocophérols et polyphénols a permis une bonne discrimination des échantillons selon la durée de stockage et d'emballage avec 96% et 86.67%, respectivement, de bonne classification (**Figure 39**).

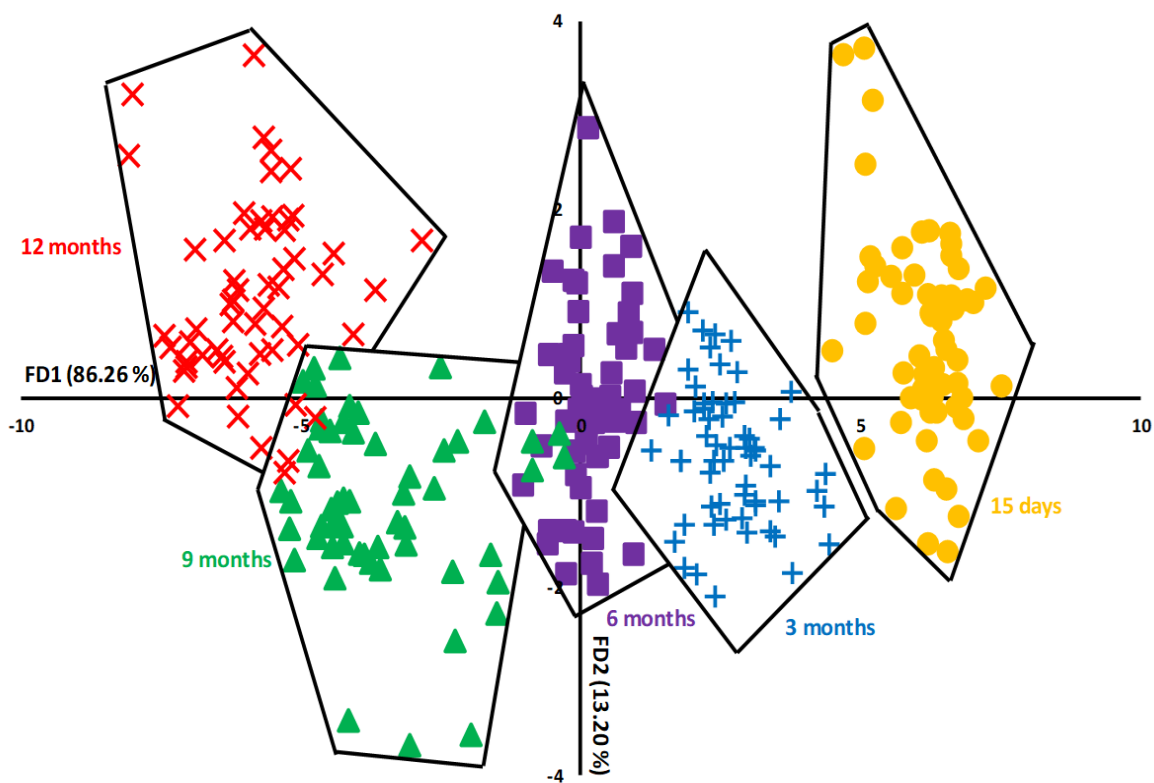
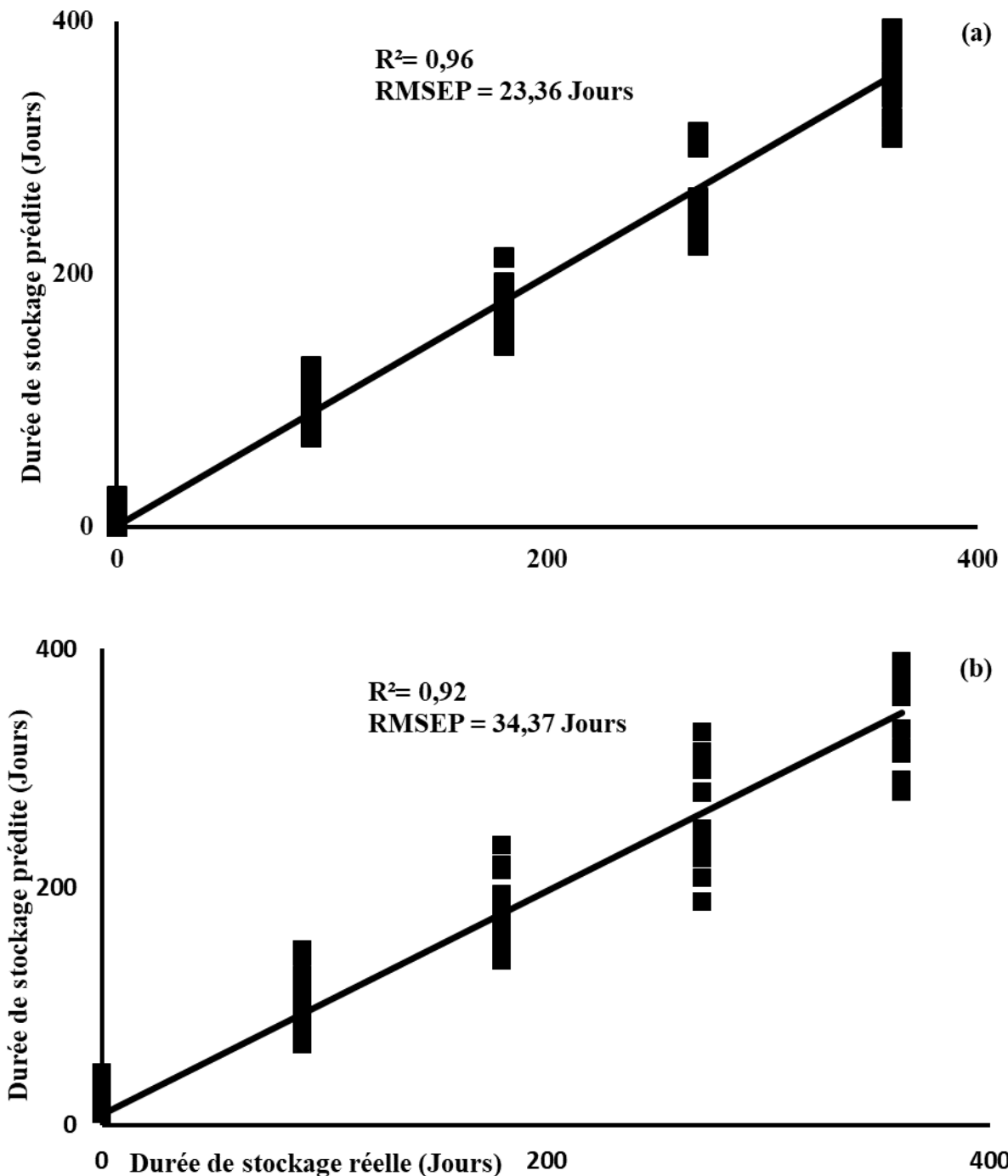


Figure 39 : Carte AFD réalisée sur les données concaténées des spectres des chlorophylles, des tocophérols et des polyphénols acquis sur l'huiles d'argan extra vierge marocaine selon la durée de stockage

Afin d'établir des modèles de calibrage pour chaque longueur d'onde d'excitation, trois méthodes de régression différentes ont été utilisées séparément, et leurs capacités prédictives ont été comparées. Les spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430 nm ont

permis une excellente prédiction en appliquant le PLSR ($R^2 = 0,96$; RMSEP = 23,36 jours) (**figure 40a**), le PCR ($R^2 = 0,92$; RMSEP = 34,37 jours) (**figure 40b**) et le SVMR ($R^2 = 0,92$; RMSEP = 34,67 jours) (**figure 40c**). Comparativement, les résultats ont montré que le PLSR (outil de régression linéaire) a donné le meilleur modèle prédictif de la durée de stockage sur la base des données spectrales linéaires.



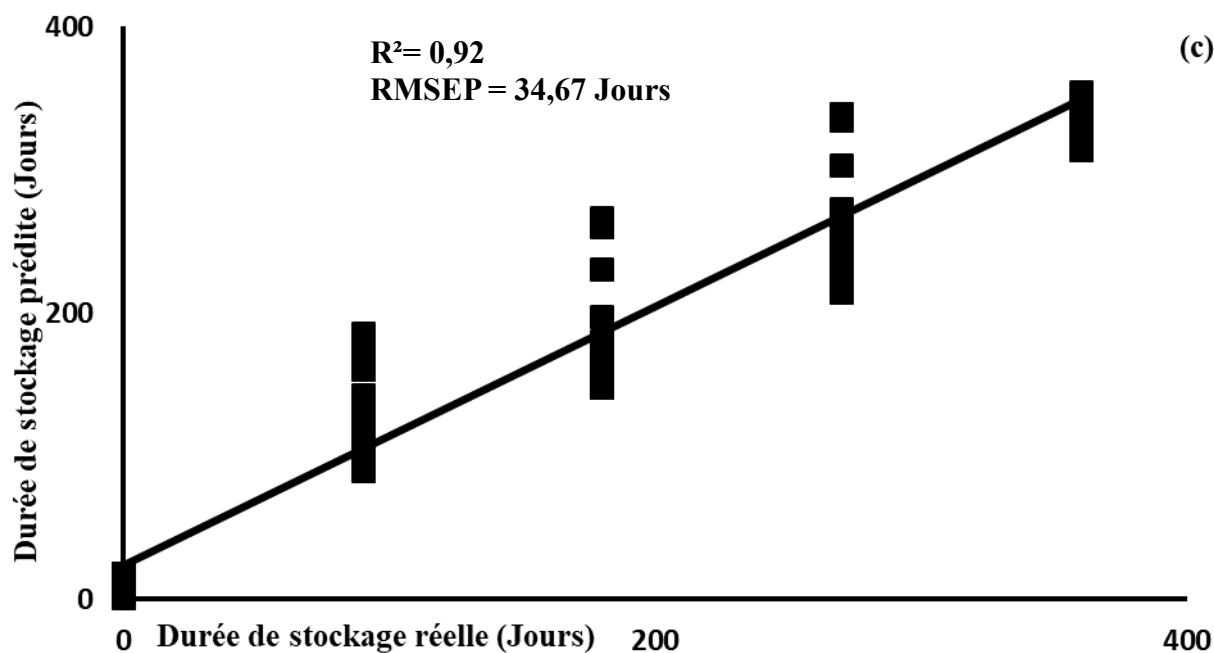


Figure 40 : Modèles de prédiction de la durée d’entreposage des huiles d’argane extra vierges marocaines après application de : (a) PLSR, (b) PCR et (c) SVMR sur les spectres d’émission acquis après une excitation fixée à 430 nm

IV. Conclusion

La capacité de la SFF couplée à la chimiométrie (ACP, AFD) à discriminer les échantillons d’HAEV en fonction de la durée d’entreposage et l’emballage est démontrée. En effet, la concaténation des spectres d’émission acquis après excitation à 430, 290 et 270 nm a permis une bonne discrimination des échantillons en fonction de leur durée d’entreposage et d’emballage puisque 96% et 86.67% de bonne classification a été obtenue, respectivement. Quant à la prédiction de la durée d’entreposage, la SFF a démontré sa capacité à prédire la durée d’entreposage puisqu’un R^2 de 0,96 et un RMSEP de 24 jours ont été observées à partir des spectres de fluorescence acquis après excitation à 430 nm.

Les résultats indiquent que la meilleure conservation de l’huile d’argane extra vierge se réalise dans des contenants en verre et à l’abri de la lumière. Ces résultats sont prometteurs et donnent une base pour le développement des méthodes permettant de déterminer l’âge exact de l’huile d’argane. Cependant, il serait intéressant de valider ces résultats sur un nombre d’échantillons beaucoup plus important, tout en effectuant d’autres analyses au moyen du PIR et du MIR.

ARTICLE 3

Ce chapitre a fait l'objet d'un projet de publication à soumettre dans un journal à comité de lecture intitulé :

Front face fluorescence spectroscopies coupled with descriptive and predictive chemometric tools for the monitoring of extra virgin argane oil during storage up to 12 months in different packaging types and conditions

Youssra EL Haddad ^a, Abdelkarim Filali-Maltouf ^a, Bouchra Belkadi ^a, Romdhane Karoui ^{b,c}, Hicham Zaroual ^{d,e*}

^a Univ. Mohammed V, Microbiology and Molecular Biology laboratory, M-8007, Rabat, Morocco

^b Univ. Artois, Univ. Lille, Univ. Littoral Côte d'Opale, Univ. Picardie Jules Verne, Univ. de Liège, INRAE, Junia, UMR-T 1158, BioEcoAgro, F-62300, Lens, France

^c ADRIANOR, F-62217, Tilloy Les Mofflaines, France

^d Univ. Sidi Mohamed Ben Abdellah, Applied organic chemistry laboratory, Fez, M-30000, Morocco

^e Sustainable AgriFoodtech Innovation & Research (SAFIR), Arras, France.

*Correspondence author:

Hicham Zaroual

Tel: +212 6 61 74 14 26

Email: iaa.hzaroual@gmail.com

Abstract

This study examines the feasibility of using front face fluorescence spectroscopy (FFFS) to monitor the quality of 20 Moroccan extra virgin argane oil (EVAO) samples originating from Morocco's Essaouira region. By applying principal component analysis and factorial discriminant analysis to the emission spectra acquired after excitation wavelengths set at 430, 290, and 270 nm, a clear differentiation between samples according to their storage time was observed. The obtained results were confirmed by applying three multivariate classification methods: partial least squares regression, principal component regression, and support vector machine on the emission spectra. The best prediction model of storage time was obtained by applying partial least squares regression since a coefficient of determination and a root mean square error of prediction of 0.96 and 23.36 days were observed, respectively.

Keywords: Fluorescence spectroscopy; Extra virgin argane oil; Freshness; Storage; Packaging; Chemometric.

1. Introduction

Argane oil derived from (*Argania Spinosa* L.), is widely accepted for its nutritional, dietary, therapeutic, and dermatological benefits in both edible and cosmetic applications (El Haddad Youssra et al., 2023).

Food product storage presents a crucial problem for the producers, the commercials, and the last consumers. Indeed, extra virgin argane oil (EVAO) loses its quality and undergoes much degradation which implies the loss of several nutritional and aromatic features during storage (Talbot, 2016). In this context, EVAO is one of the richest edible oils on polyphenols, tocopherols and β -carotene that represent the main natural antioxidants in liquid fats, which improve its duration of storage. This particular composition of free acids, tocopherols, triacylglycerols, pigments, phytosterols and its antioxidant activity make argane oil highly sought-after for its potential health benefits and its versatility in culinary and

cosmetic applications (El Haddad et al., 2023).

Commercially, EVAO which retains its chemical properties, by a low level of free acidity (FA), peroxide value (PV), and k_{268} and a high level of antioxidants and organoleptic, is preferable.

The freshness state of EVAO is of paramount importance for the consumer. In this context, Kharbach, Marmouzi, et al., (2021) explored the use of FA, PV, and k_{268} parameters as indicators of EVAO freshness level. The authors reported a significant increase ($p < 0.05$) of these parameters determined on 60 EVAO originating from the Taroudant region and kept for two years in different packaging. Indeed, FA, PV, and k_{268} passed, respectively, from 0.28%, 2.20 meq O_2 kg^{-1} oil, and 0.22 to 0.38%, 12.43 meq O_2 kg^{-1} oil, and 0.25 after two years of storage for samples kept at darkness. Other parameters such as fatty acid, and tocopherols, and carotenoids were suggested as indicators of the determination of the freshness level of

EVAO. For instance, (Gharby et al., 2012) reported that i) oleic acid, the main monounsaturated fatty acid, in EVAO increased decreased during storage from 45.3% to 47.6%; ii) stéaric acids, the main saturated fatty acids, increased during 9 month of storage since it passed from 6.1% to 5.6%; and iii) Linoleic acid, the main polyunsaturated fatty acids, decreased during 9 months of storage since it passed from 34.1% to 31.8%.

The above-mentioned methods applied for quality determination of argane oil are time-consuming, labor-intensive, require the use of high-purity hazardous organic solvents, and are not suitable for on-site analysis. Therefore, spectral methods that are rapid, environmentally friendly, and simple could present useful methods to monitor food quality during storage. Indeed, spectroscopic techniques such as fluorescence (Zaroual et al., 2022), near infrared (Casale & Simonetti, 2014), ultraviolet-visible (Lazzerini et al., 2016), and mid-infrared (Sinelli et al., 2007)

spectroscopies proved their effectiveness to assess changes occurred on olive oils during storage. As for argane oil, (Kharbach et al., 2021) determined the oxidative stability ($R^2=0.81$), acidity ($R^2=0.87$), PV ($R^2=0.94$), k_{232} ($R^2=0.91$), and k_{270} ($R^2=0.81$) of 120 EVAO samples during storage up to 24 months by Fourier transform infrared spectroscopy.

To our best knowledge, no research has investigated the potential of fluorescence spectroscopy to monitor the quality of EVAO during storage in different packaging types.

Thus, this study aimed to investigate the potentiality of fluorescence spectroscopy to monitor the quality of 20 EVAO originated from Essaouira region of Morocco during 12 months in different packaging types. As chemometric analysis of the data provided from the different FFFS spectra recorded in the present work, principal component analysis (PCA), factorial discriminant analysis (FDA), principal component regression (PCR), partial least squares

regression (PLSR) and support vector machine regression (SVMR) were applied.

2. Materials and methods

2.1. Sample of oil used

EVAO samples (n=20), labelled Protected Geographical Indication (PGI), were collected from Essaouira regions characterized by different: i) altitudinal (822 m); ii) rainfall (295 mm); and iii) temperatures (min = 15 °C – max = 29 °C) during the harvest seasons of 2020.

In order to extract the high quality argane nut, ripe fruits were pulped by hand to remove the pericarp using a stone; then kernels were manually extracted from the nuts after carefully cracking them open between two stones. Later, kernels were carefully roasted at 100°C in clay plates for 30 min, then the oil of roasted kernels were extracted by using a traditional method and filtrated using high-pressure filtration machine to obtain a pure EVAO. All the EVAO samples were transported to France

after 15 days of storage in dark conditions at 20 °C.

2.2 Storage conditions

EVAO samples were promptly distributed into 50 mL, each placed in one of four types of bottles. These bottles were carefully sealed and stored under the following conditions: i) 5 samples in dark glass bottles exposed to daylight; ii) 5 samples in clear pharmaceutical-grade plastic bottles exposed to daylight; iii) 5 samples in dark glass bottles stored in darkness; and iv) 5 samples in clear pharmaceutical-grade plastic bottles stored in darkness.

All samples were stored at room temperature (20°C) and analyzed every three months over one year (D015, D090, D180, D270 and D360).

2.3. Chemical analyses

To insure the initial quality of EVAO FA, PV and the specific extinction coefficient k_{268} of the samples were carried out according to the analytical methods described in Regulations EEC/2568/91 of

the European Union Commission (EEC, 2019). The FA is expressed as a percentage (%) of oleic acid, the PV in milliequivalent O₂ per kilogramme of oil (meq O₂/kg oil) while the specific extinction coefficient k_{268} was determined by spectrophotometry at 268 nm. All the chemical analysis were made in triplicate.

2.4. Fluorescence spectroscopy

Fluorescence spectra were recorded using a Fluoromax-4 spectrofluorimeter (Jobin Yvon, Horiba, NJ, USA) equipped with a thermostat at 20 °C. The incidence angle of the excitation radiation was set at 60° to ensure that reflected light, scattered radiation and depolarisation phenomena were minimised.

For each oil sample, 3 mL were poured in a quartz cuvette and fluorescence spectra were recorded in triplicate. The emission spectra of polyphenols (290-520 nm), tocopherols (305-450 nm) (Gliszczyńska-świgło et al., 2007), and chlorophylls and oxidation products (450-800 nm) (Kongbonga et al., 2011) were acquired

with the excitation wavelength set at 270, 290 and 430 nm, respectively.

2.5. Statistical analyses

Fluorescence spectra were normalized by reducing the area under each spectrum to a value of 1 to reduce scattering effects to compare EVAO samples (Karoui & Blecker, 2011). The principal component analysis (PCA) was applied to the fluorescence data sets.

To improve the discrimination between EVAO samples, factorial discriminant analysis (FDA) was performed on the first 5 principal components (PCs) of the PCA. Before applying the FDA with leave-one-out cross-validation, 5 groups corresponding to the different storage times (15 days, 3, 6, 9 and 12 months) and four groups based on packaging type (dark glass, clear glass, dark plastic and clear plastic).

Finally, the ability of fluorescence spectroscopy to predict the storage time was assessed by applying different chemometric methods namely PLSR, PCR, and SVMR.

The objective of this task was to determine the best regression model allowing us to determine the age of EVAO samples.

The PLSR, PCR, and SVMR were performed using The Unscramble X (V.10.4, Camo Software AS, Oslo, Norway) software. while PCA and FDA were performed using XLSTAT 2016 (Addinsoft SARL USA, New York, NY, USA) software.

3. Results and discussions

3.1. Chemical composition of Argane oil

According to the FA, PV, and k_{268} , EVAO could be classified into 4 classes: i) EVAO ($FA \leq 0.8\%$, $PV \leq 15$ meq O_2/kg oil and $k_{268} \leq 0.35$), ii) virgin argane oil ($FA \leq 1.5\%$, $PV \leq 20$ meq O_2/kg oil and $k_{268} \leq 0.35$), iii) ordinary virgin argane oil ($FA < 2.5\%$, $PV \leq 20$ meq O_2/kg oil and $k_{268} \leq 0.45$) and iv) lampante virgin argane oil ($FA > 2.5\%$ and no limit of PV and k_{268}) (Rahmani, 2005).

The FA, PV and k_{268} of the samples are illustrated in (Table 1). According to this

table, the 100 samples could be classified as EVAO.

3.2. Fluorescence measurements

The emission spectra acquired on EVAO originating from the five regions after excitation set at 430 nm exhibited two maxima located at ~ 520 and 674 nm (Figure. 1a). These peaks are linked to oxidation products and pheophytin compounds, respectively, as depicted by (Kongbonga et al., 2011).

Regarding the temporal monitoring of the EVAO over a year, a significant increase in the fluorescence intensity (FI) of maxima located ~ 674 nm linked to the pheophytins peak was observed over the storage duration. This increase is progressive from days 15 to 12 months (Figure 1b), reflecting a degradation in the quality of the oil. The quality deteriorates progressively from days 15 to 12 months, with noticeable decline observed in 6 months and 9 months. The EVAO stored in the dark glass showed the lowest degradation (Figure 1c), followed with the dark plastic, and the

transparent glass. The transparent plastic exhibited the most significant degradation in quality among all the samples (**Figure 1d**). These results were consistent with those of Pristouri et al., (2010) who showed that the most appropriate packaging type for olive oil is glass followed by clear polyethylene terephthalate and preferably a dark colored container to be stored in the dark. The more showed degradation in transparent materials indicates that light is the primary factor affecting the quality of the oil (Cuvelier et al., 2020).

The fluorescence signals observed in the 300–440 nm could be ascribed to tocopherols together with polyphenols (El Haddad Youssra et al., 2023). It was reported that the vitamin E spectra acquired after excitation set at 290 nm presented a maximum FI ~ 367 nm. Tocopherols are known to be more abundant in argane oil than in olive oil (Hilali et al., 2005). Zaroual et al., (2022) monitored the degradation of the olive oil using vitamin E . However, in our case, a representative trend could not be

found, preventing us from using it to track the aging and degradation of EVAO quality (**data not shown**).

Polyphenols were used as a marker to monitor the aging of EVAO since they are influenced by several factors such as packaging (Méndez & Falqué, 2007), and light exposer (Esposito et al., 2017). Rueda et al., (2016) pointed out that vanillic acid, syringic acid, gallic acid, p-coumaric acid, cinnamic acid, Tyrosol, o-coumaric acid, and caffeic acid are the most known fluorescent phenolic compounds with the excitation wavelength set at 270 nm and emission wavelengths ranging between 375 and 425 nm (Zaroual et al., 2021).

After storing the samples for 3 months (**Figure 2a**), a slight decrease of polyphenols was observed in the all types of packaging. After 12 months the decrease of polyphenols in all the packaging was confirmed (**Figure 2b**).

From **Figure 2c**, the dark glass shown that the highest FI ~ 375 nm was observed for samples aged 15 days, 3, and 6 months,

while the lowest FI was noted for samples aged 12 months. The transparent plastic exhibited the most significant degradation in quality among all the samples (**Figure 2d**).

The decrease of fluorescence intensity during storage could be explained by the degradation of polyphenols that act as antioxidant against EVAO oxidation, as depicted by Esposito et al., (2017). An inverse trend was observed ~ 471 since the highest fluorescence intensity was observed for samples aged 12 months, while the lowest one was noted for the samples aged 15 days. This difference could be explained by the increase of oxidation product amounts during storage as depicted by Kongbonga et al., (2011) who demonstrated that the emission wavelengths of these products range between 400 and 500 nm.

It can be concluded that the most appropriate material for packaging argane oil is dark glass followed by dark plastic and preferably to be stored in the dark.

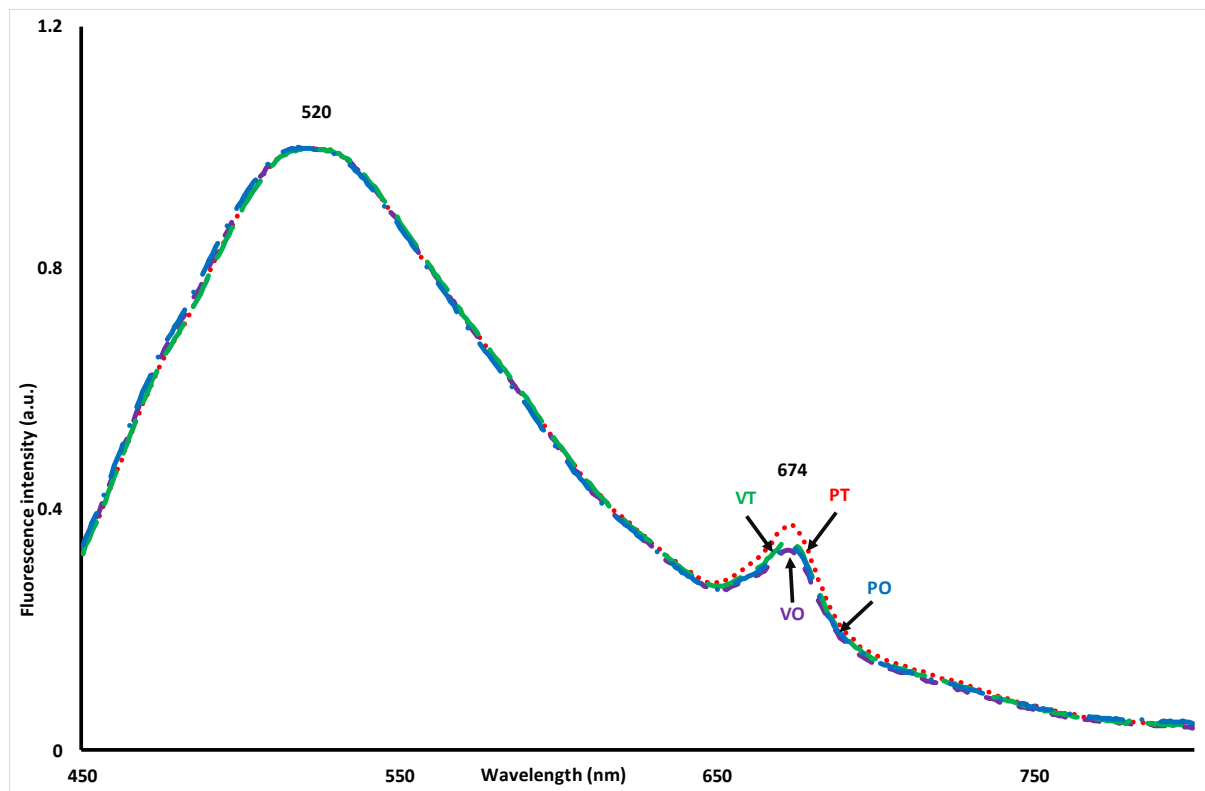
Table 1: Chemical parameters performed on EVAO

Region	Free acidity (%)	Peroxide Value (meq O₂/kg oil)	k₂₆₈	Category
Chtouka-Ait Baha	0.014±0.0024	1.17±0.13	0.17±0.005	EVAO*
Essaouira	0.032±0.0017	1.17±0.15	0.15±0.0033	EVAO
Sidi-Ifni	0.018±0.0012	0.99±0.12	0.14±0.0032	EVAO
Taroudant	0.03±0.0073	2.46±0.49	0.17±0.0034	EVAO
Tiznit	0.024±0.0014	1.77±0.43	0.15±0.0067	EVAO

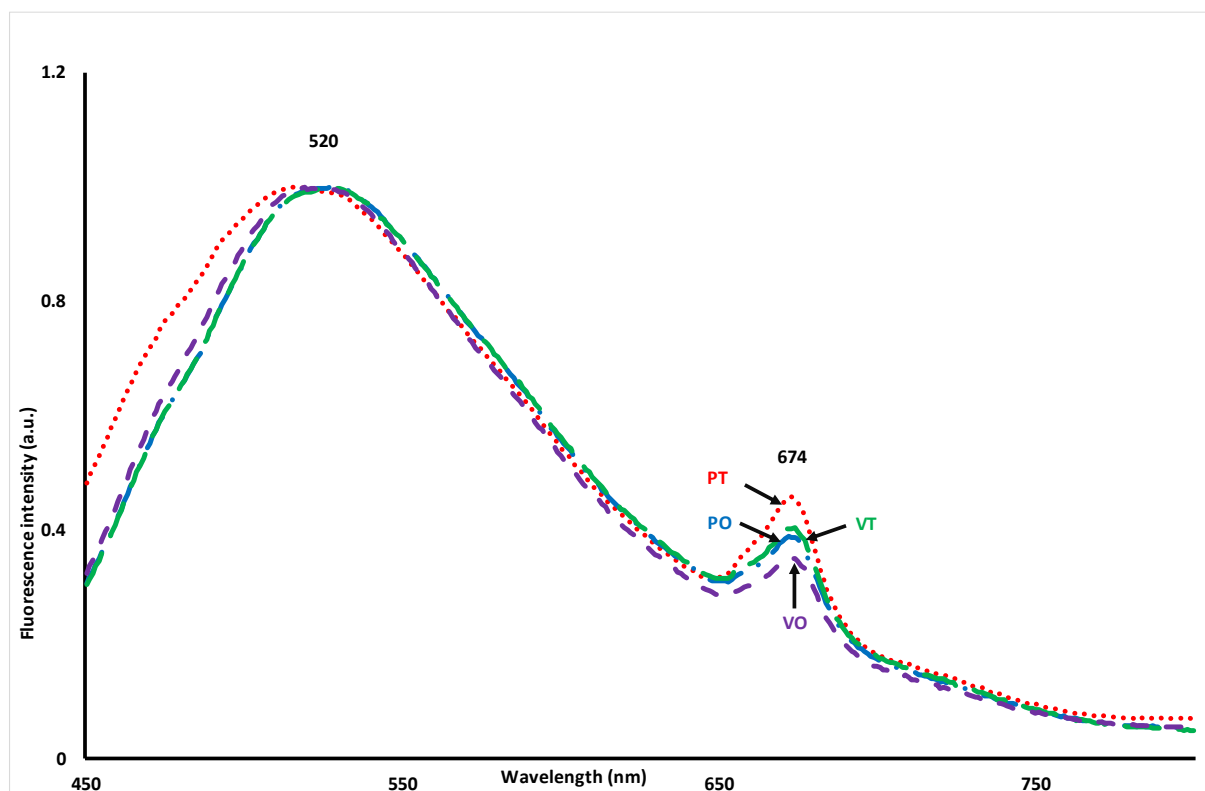
*EVAO: *Extra virgin argane oil*

Figure 1: Normalized emission spectra acquired after excitation set at 430 nm of EVAO according to their storage time: (a) 3 months and (b) 12 months; and according to their packaging: (c) dark glass and (d) clear plastic.

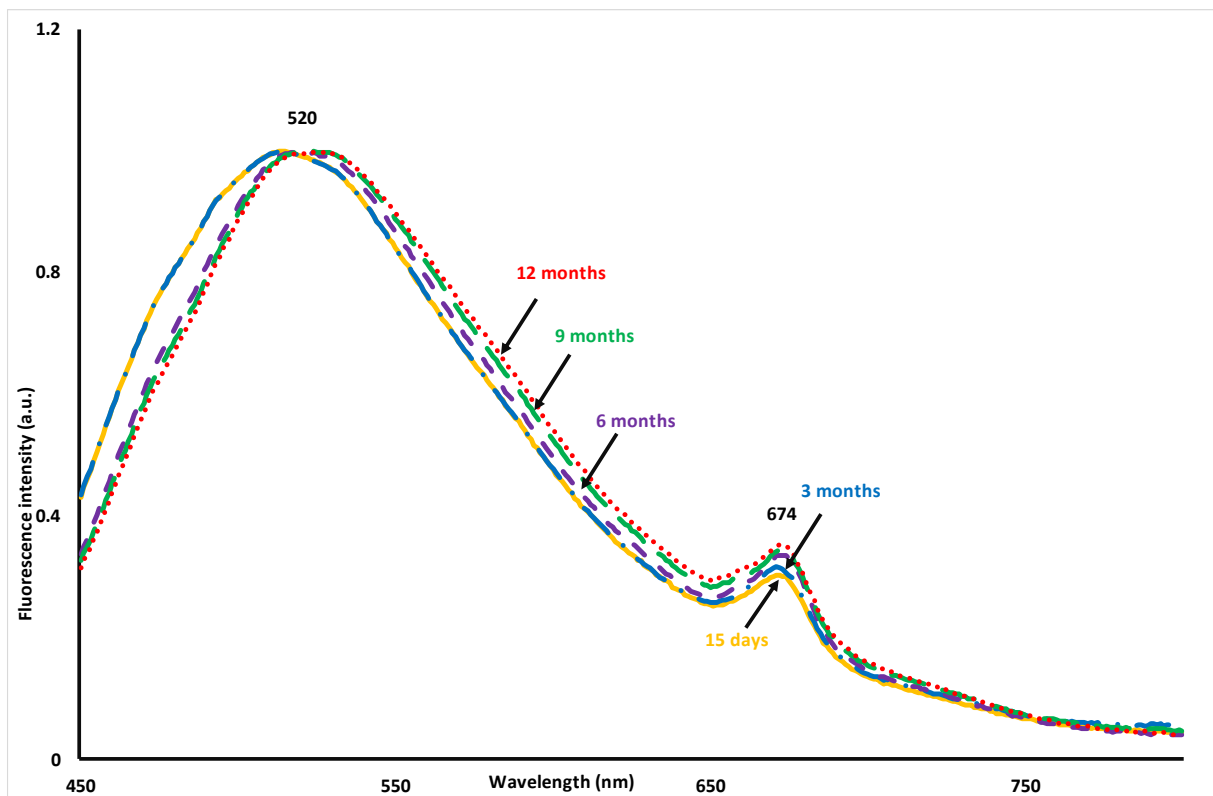
(a)



(b)



(c)



(d)

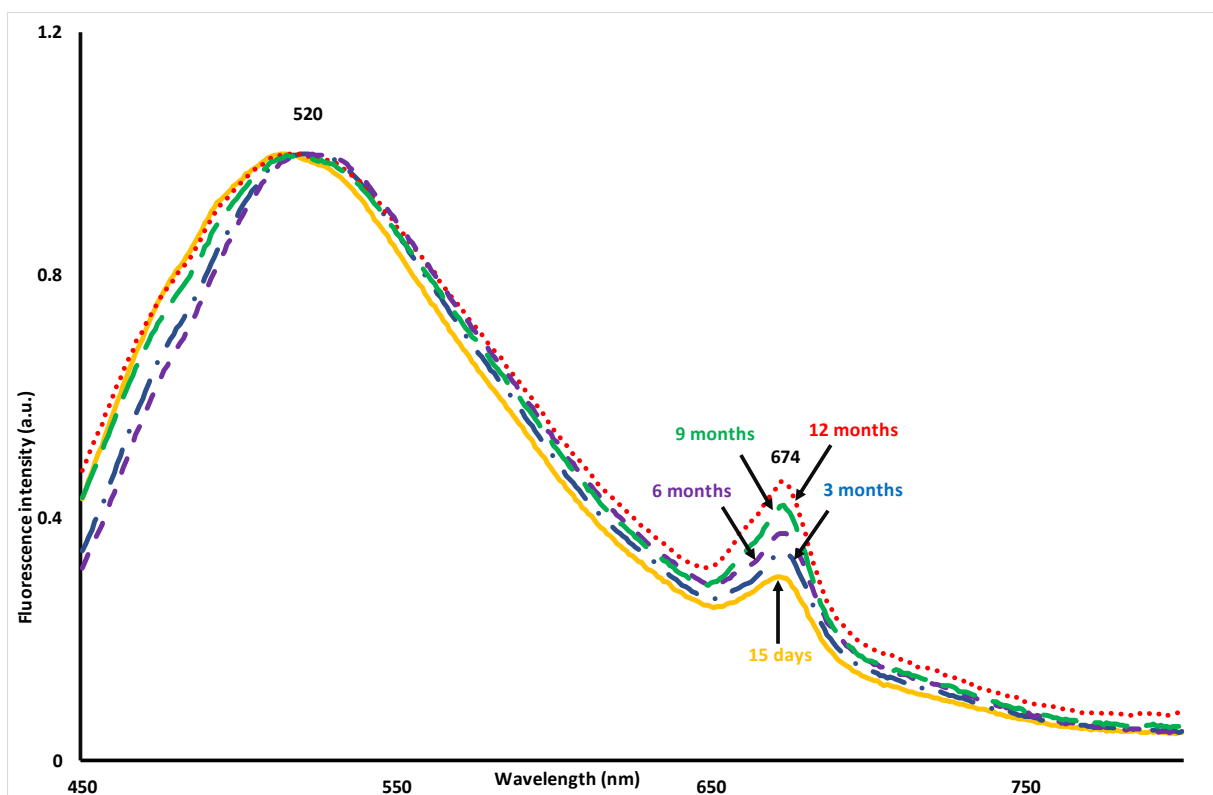
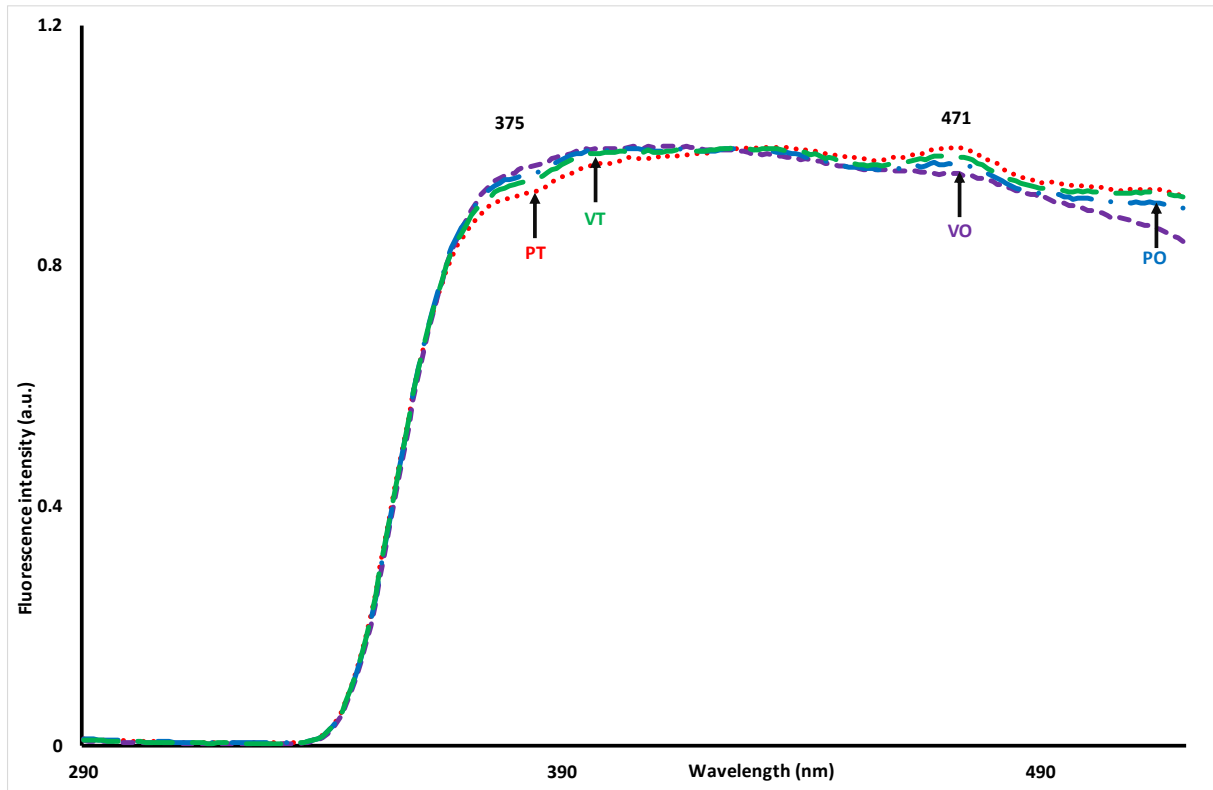
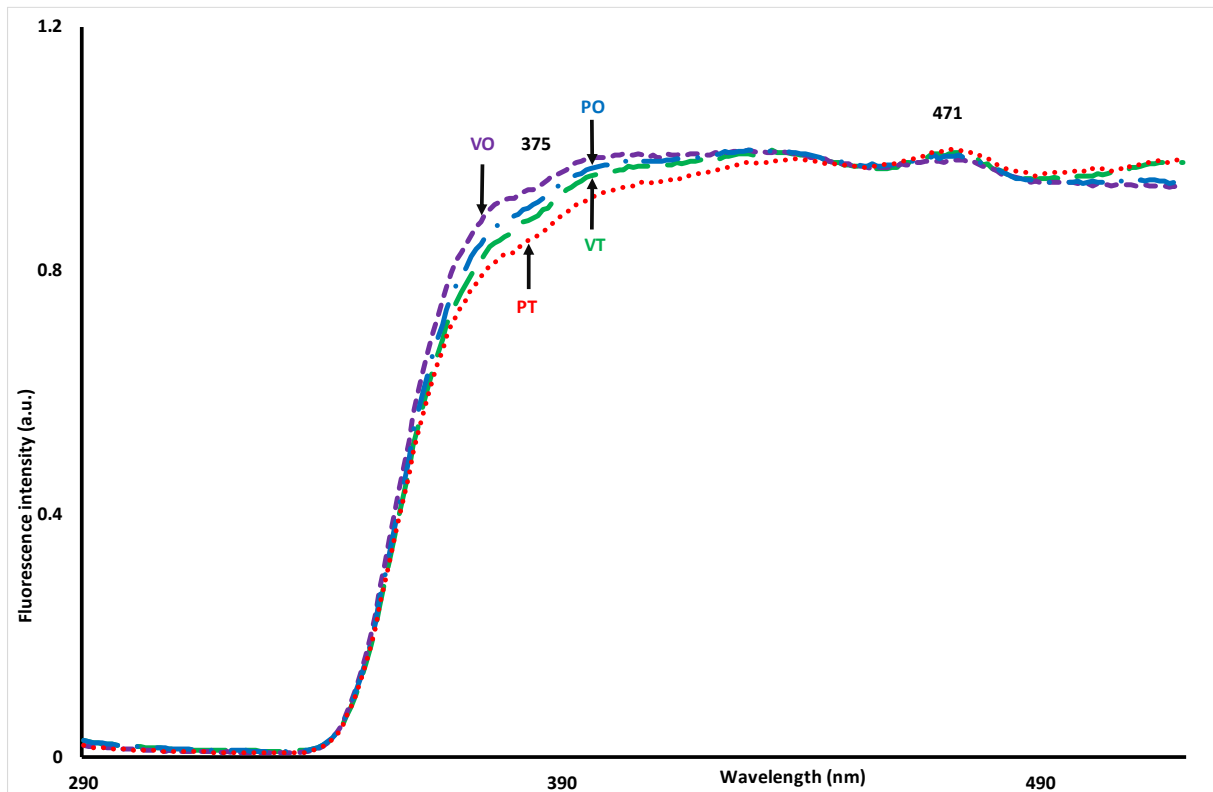


Figure 2: Normalized emission spectra acquired after excitation set at 270 nm of EVAO according to their storage time: (a) 12 months and (b) 3 months; and according to their packaging: (c) dark glass and (d) clear plastic.

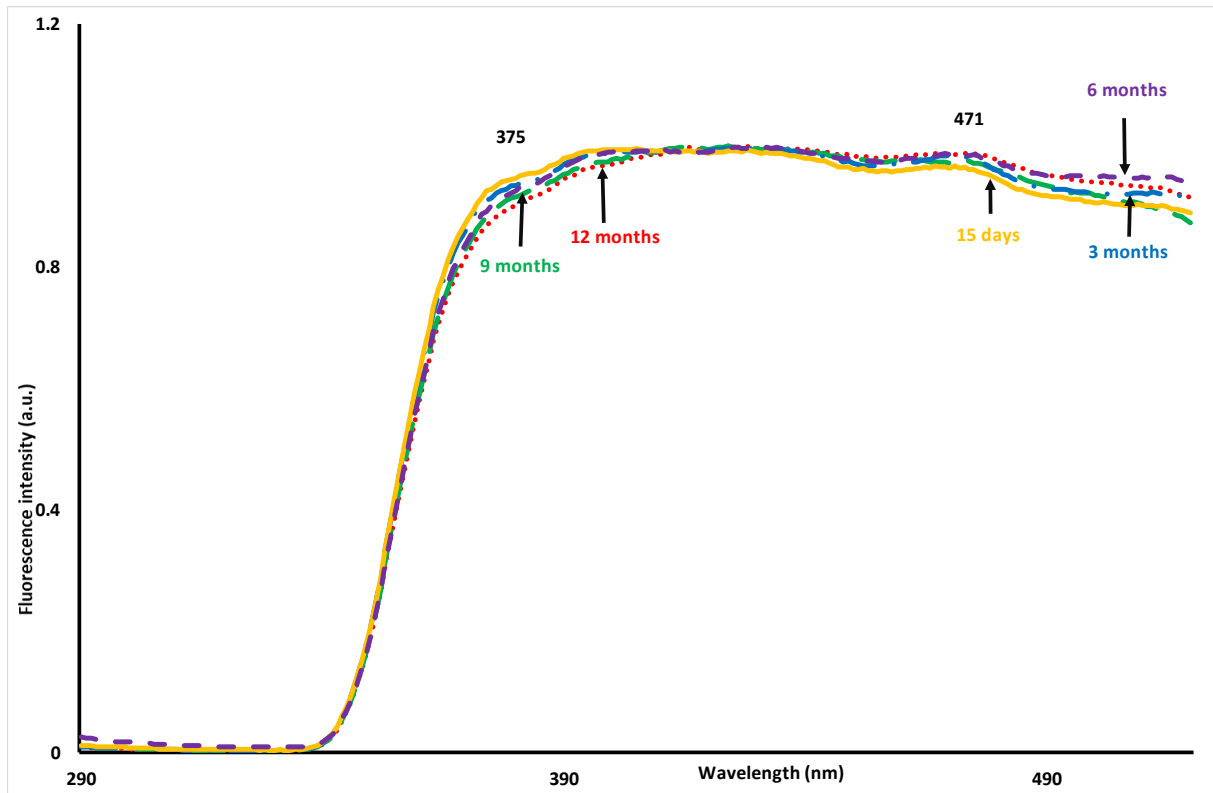
(a)



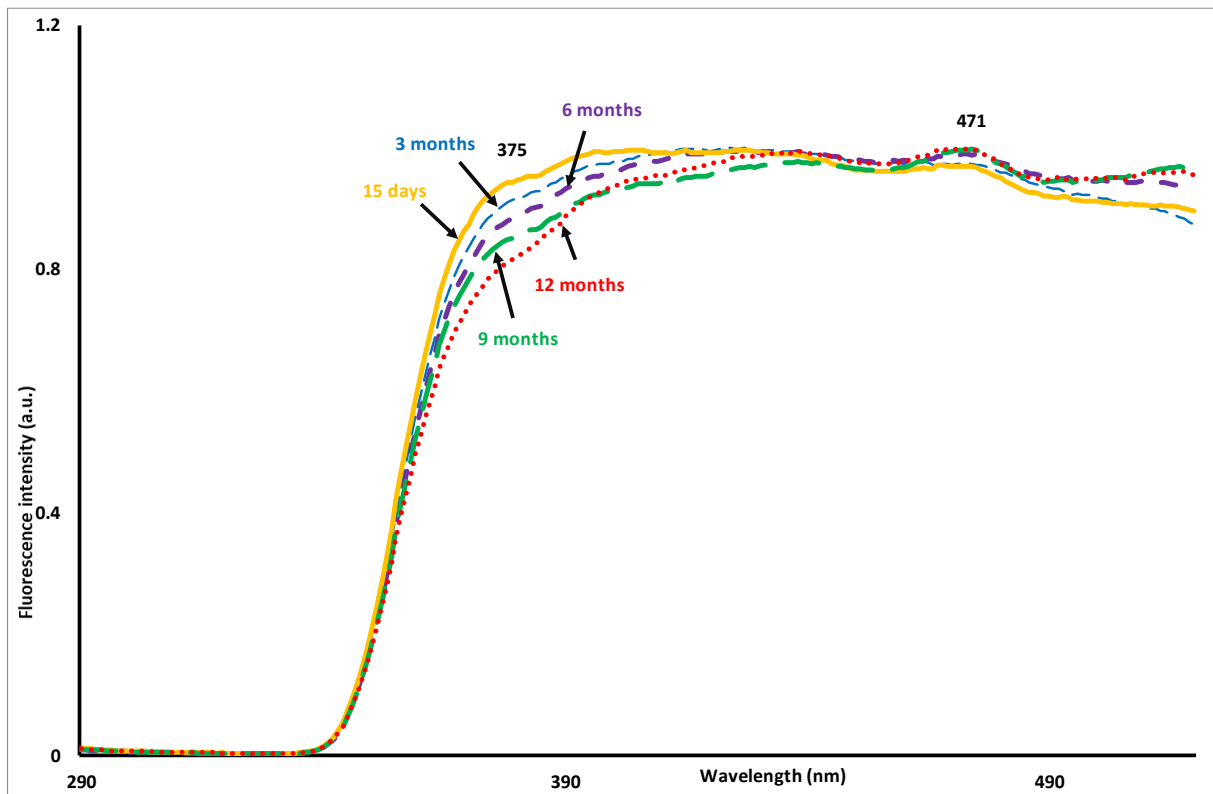
(b)



(c)



(d)



3.3.Discrimination based on the fluorescence spectra recorded on EVAO samples

In order to extract information from the emission spectra acquired after the excitation set at 270, 290, and 430 nm, PCA was applied, separately, to the normalized data sets. The similarity maps allowed a slight differentiation of EVAO samples according to their storage time and packaging (**Data not shown**).

In a second step, FDA with leave-one-out cross-validation was performed on the 5 PCs of the PCA applied to each emission spectra. Before applying the FDA, 5 groups were defined corresponding to the storage time and packaging of EVAO samples. The similarity map defined by the two first discriminant factors (FD1 and 2) of the FDA applied on the first 5 PCs of the PCA applied on emission spectra acquired after excitation set at 430 allowed, for the discrimination of EVAO samples according to their storage time (**Figure 3a**). EVAO aged 15 days and 3 months presented

positive scores on FD1, while the samples aged 6, 9 and 12 months exhibited negative values of the first discriminant factor. An overall correct classification rate achieving 88% was observed (**Table 2a**). Indeed, EVAO samples stored for 15 days were 100% correctly classified, while out of 60 samples aged 3 months, only 1 sample was misclassified as belonging to the 9-month group giving a correct classification rate of 98.33%. For samples aged 6 months, 8 samples and 2 others were attributed to samples aged 3 and 9 months, respectively. 10 samples aged 12 months were ascribed to samples aged 9 months giving an overall correct classification of 83.33%. Regarding packaging, correct classification rate of 74.67% was obtained (**Table 2b**) (**data not shown**).

The FDA applied to the 5 first PCs of the PCA performed on emission spectra acquired after excitation set at 290 allowed some discrimination of EVAO samples according to their storage time and packaging. For storage time: i) fresh

samples aged 15 days presented positive values according to FD2; ii) those aged 3 months exhibited positive and negative values on FD1 and FD2, respectively; iii) EVAO samples aged 9 months presented negative scores according to FD1; and iv) EVAO samples stored for 12 months presented negative scores to FD1. EVAO samples aged 6 months were close to the origin. A correct classification of 76.67% was observed with 93.33% and 90% of correct classification for EVAO aged 3 months and 15 days, respectively (**Figure 3b; Table 2a**). The worst classification was observed for EVAO samples of 9 months, with 27 out of 60 samples misclassified. Regarding packaging only fresh samples aged 15 days and dark glass were well differentiated. The other groups were overlapped on the map (**data not shown**). This trend was confirmed by the correct classification rate of only 62% of correct classification (**Table 2b**).

The similarity map of the FDA performed on emission spectra acquired after

excitation set at 270 nm allowed some discrimination of samples according to their storage time and packaging. Indeed, only fresh samples aged 15 days were well differentiated from those aged 12 months. The other groups were overlapped on the map (**data not shown**). This trend was confirmed by the correct classification rate of 69.33% of correct classification (**Table 2a**). The worst correct classification was observed for samples aged 12 months with only 61.67% of correct classification. Similar results for packaging with 47.33% of correct classification (**Table 2b**).

The data sets obtained from different fluorophores may give more information about the freshness level of EVAO samples when analyzed jointly. Thus, FDA was applied to the first 5 PCs of the PCA performed to the emission spectra acquired after excitation set at 430, 290 and 270 nm. The similarity map defined by the discriminant factors 1 and 2 accounting for 99.46% of the total variance allowed clear separation of EVAO samples according to

their storage time (**Figure 3c**). EVAO samples aged 15 days and 3 months were located on the positive side of the FD1, while the samples aged 3, 6, 9 and 12 months presented mostly negatives scores of the first discriminant factor. A correct classification rate of 96% was observed with 100% of correct classification for samples aged 15 days, 3 months and 6 months. EVAO aged 9, and 12 months presented 90% of correct classification (**Table 2a**). These results are in line with the findings of El Orche et al., (2020) who succeeded (100% of correct classification) to discriminate 27 VOO samples from the Beni-Mellal/Khenifra region according to their storage time (0, 12 and 24 months) by applying PCA-LDA on laser conducted fluorescence spectra recorded after excitation set at 400 nm. Regarding packaging, a correct classification rate of 86.67% was observed with 91.67% of correct classification for samples stored in transparent plastic and glass (**Table 2b**). EVAO stored in dark plastic presented 70%

of correct classification. The best classification was observed for samples stored in dark glass, with 95% correct classification.

Table 2: Classification table of factorial discriminant analysis (FDA) with leave-one-out cross validation of EVAO samples according to their (a) storage time and (b) packaging types

(a)

Predicted / Observed	15 days	3 months	6 months	9 months	12 months	Total	% correct classification
Fluorescence emission spectra acquired after excitation at 430 nm							
15 days	60	0	0	0	0	60	100.00%
3 months	0	59	1	0	0	60	98.33%
6 months	0	8	50	2	0	60	83.33%
9 months	0	0	10	45	5	60	75.00%
12 months	0	0	0	10	50	60	83.33%
Total	60	67	61	57	55	300	88.00%
Fluorescence emission spectra acquired after excitation at 290 nm							
15 days	54	1	5	0	0	60	90.00%
3 months	1	56	3	0	0	60	93.33%
6 months	1	8	50	1	0	60	83.33%
9 months	2	0	6	33	19	60	55.00%
12 months	0	0	1	22	37	60	61.67%
Total	58	65	65	56	56	300	76.67%
Fluorescence emission spectra acquired after excitation at 270 nm							
15 days	36	16	8	0	0	60	60.00%
3 months	10	39	11	0	0	60	65.00%
6 months	6	3	51	0	0	60	85.00%
9 months	1	0	6	45	8	60	75.00%
12 months	2	0	2	19	37	60	61.67%
Total	55	58	78	64	45	300	69.33%
Concatenation data of emission spectra acquired after excitation set at 430, 290 and 270 nm							
15 days	60	0	0	0	0	60	100.00%
3 months	0	60	0	0	0	60	100.00%
6 months	0	0	60	0	0	60	100.00%
9 months	0	0	4	54	2	60	90.00%
12 months	0	0	0	6	54	60	90.00%
Total	60	60	64	60	56	300	96.00%

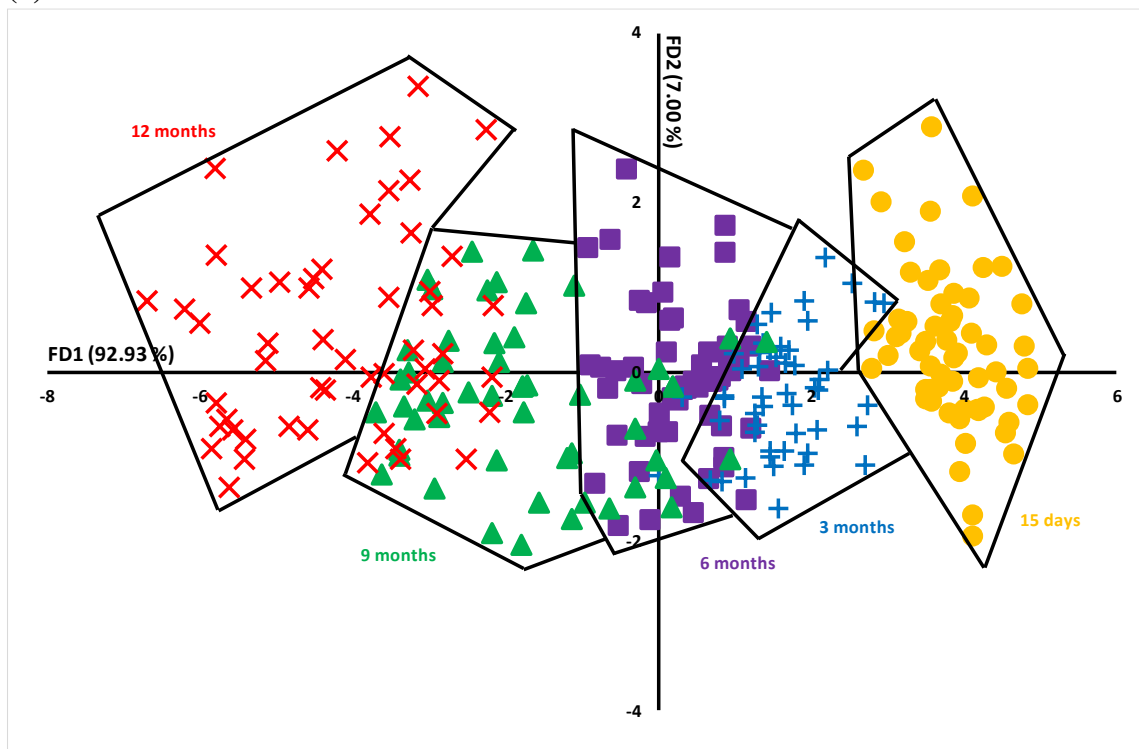
(b)

Predicted / Observed	15 days	PO	PT	VO	VT	Total	% correct classification
Fluorescence emission spectra acquired after excitation at 430 nm							
15 days	60	0	0	0	0	60	100.00%
PO	0	41	13	5	1	60	68.33%
PT	0	8	44	1	7	60	73.33%
VO	0	27	3	30	0	60	50.00%
VT	0	6	2	3	49	60	81.67%
Total	60	82	62	39	57	300	74.67%
Fluorescence emission spectra acquired after excitation at 290 nm							
15 days	54	1	2	3	0	60	90.00%
PO	3	20	16	9	12	60	33.33%
PT	3	8	32	7	10	60	53.33%
VO	2	4	6	47	1	60	78.33%
VT	1	9	14	3	33	60	55.00%
Total	63	42	70	69	56	300	62.00%
Fluorescence emission spectra acquired after excitation at 270 nm							
15 days	37	1	7	13	2	60	61.67%
PO	6	22	11	8	13	60	36.67%
PT	4	14	12	21	9	60	20.00%
VO	7	5	16	31	81	60	51.67%
VT	3	8	7	2	40	60	66.67%
Total	57	50	53	75	65	300	47.33%
Concatenation data of emission spectra acquired after excitation set at 430, 290 and 270 nm							
15 days	60	0	0	0	0	60	100.00%
PO	0	42	11	2	5	60	70.00%
PT	0	4	55	0	1	60	91.67%
VO	0	3	0	57	0	60	95.00%
VT	0	2	2	1	55	60	91.67%
Total	60	51	68	60	61	300	86.67%

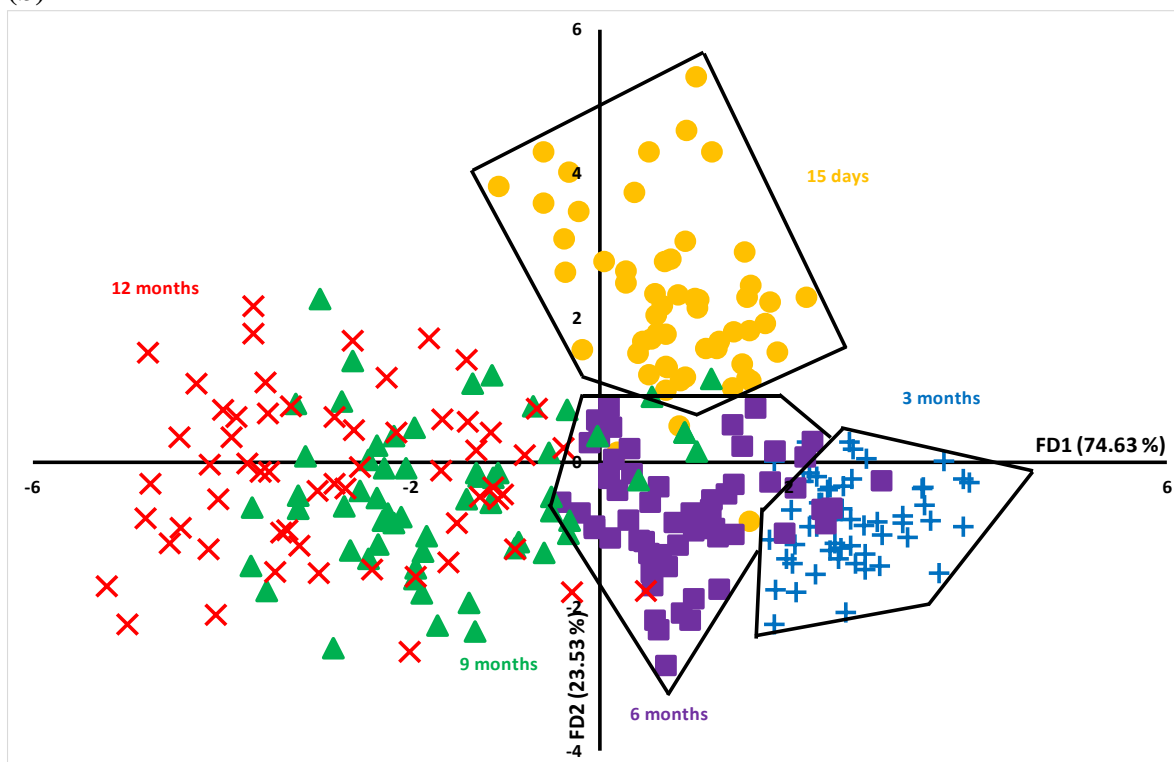
*PO: dark plastic; PT: transparent plastic; VO: dark glass; VT: transparent glass

Figure 3: Discriminant analysis similarity map determined by FD1 and FD2 of the FDA performed on emission spectra acquired after excitation set at: (a) 430 nm, (b) 290 nm, and (c) the concatenated emission spectra acquired after excitation set at 430, 290 and 270 nm of EVAO samples stored during 15 days (●), 3 months (+), 6 months (■), 9 months (▲) and 12 months (×).

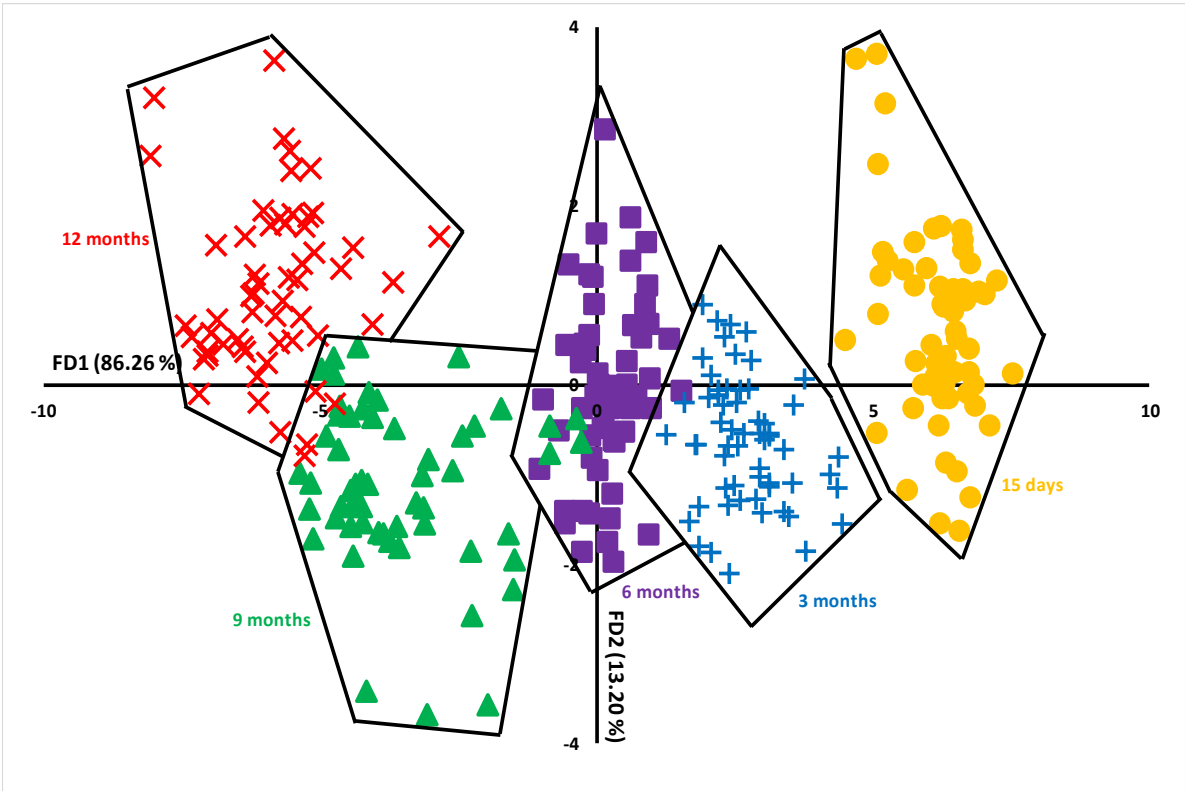
(a)



(b)



(c)



3.4. Prediction of EVAO storage time

In order to establish calibration models for each excitation wavelength, three different regression methods were separately used and their predictive abilities were compared. A summary of the predictive performance of models developed for the determination of storage time is shown in **Table 3**.

Regarding fluorescence spectra, the emission spectra recorded after excitation set at 430 nm allowed an excellent prediction by applying PLSR ($R^2 = 0.96$; RMSEP = 23.36 days) (**Figure 4a**; **Table 3**), PCR ($R^2 = 0.92$; RMSEP = 34.37 days) (**Figure 4b**; **Table 3**) and SVMR ($R^2 = 0.92$; RMSEP = 34.67 days) (**Figure 4c**; **Table 3**). Comparatively, the results showed that PLSR (linear model regression tool) gave the best predictive model of storage time basing on linear spectral data, in agreement with: i) Zaroual et al., (2022) who reported that the PLSR should be the first choice for the prediction of storage time of olive oil. These results show that

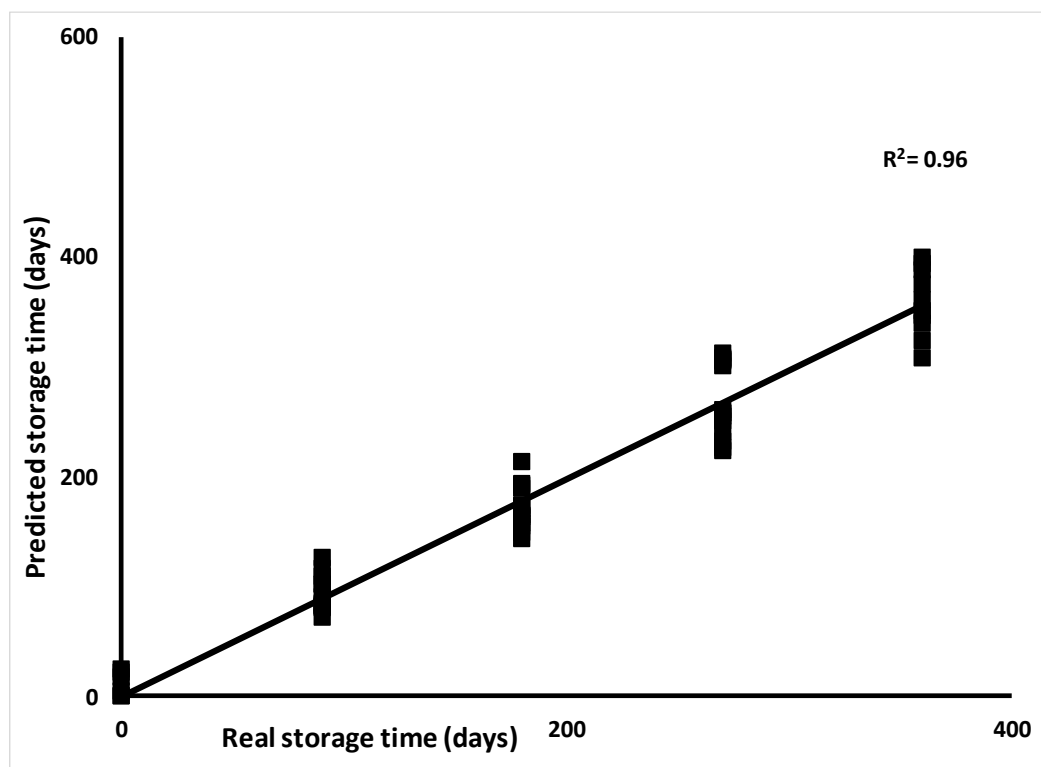
quantitative supervised classification methods such as PLSR are more efficient than qualitative ones (FDA) to build a robust predictive model of EVAO storage duration.

Table 3: Cross-validation results of the storage time using partial least squares regression (PLSR), principal component regression (PCR), and support vector machine regression (SVMR), of the calibration and validation models.

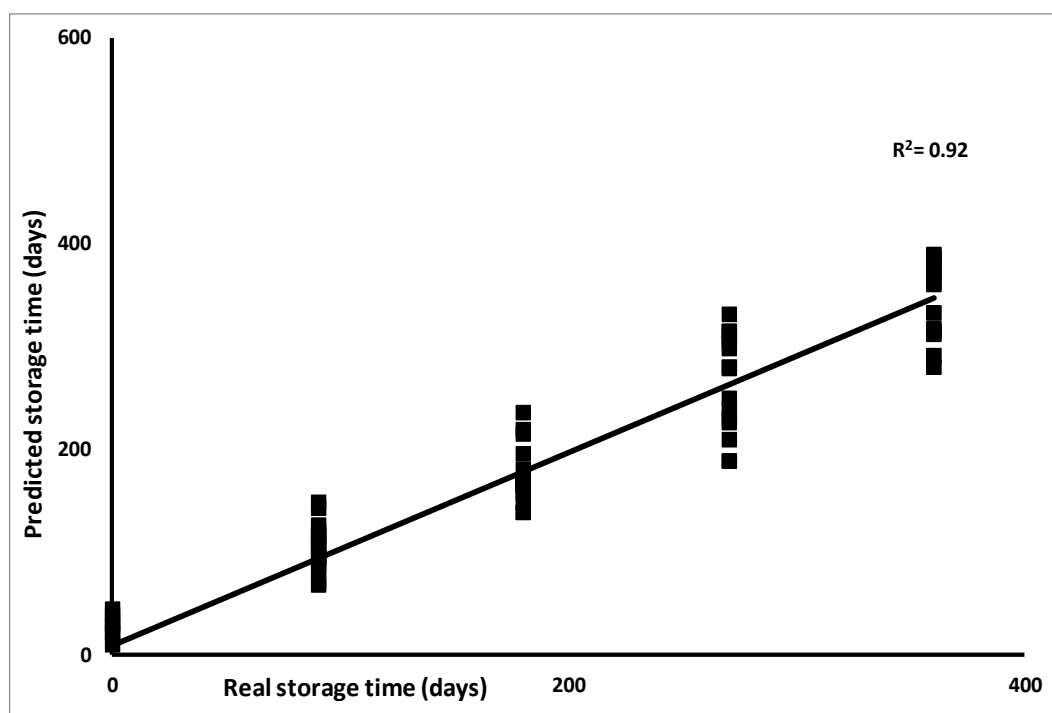
Data	PLSR				PCR				SVMR			
	Calibration		Validation		Calibration		Validation		Calibration		Validation	
	R ²	RMSEC	R ²	RMSEP	R ²	RMSEC	R ²	RMSEP	R ²	RMSEC	R ²	RMSEP
Storage time												
Excitation 430 nm	0.97	19.96 days	0.96	23.36 days	0.92	34.28 days	0.92	34.37 days	0.95	27.66 days	0.92	34.67 days
Excitation 290 nm	0.85	48.41 days	0.80	55.47 days	0.75	63.93 days	0.62	75.37 days	0.85	49.64 days	0.73	68.37 days
Excitation 270 nm	0.93	32.28 days	0.93	31.69 days	0.67	72.57 days	0.53	84.94 days	0.74	66.08 days	0.52	87 days

Figure 4: Scatter plot of measured versus predicted of storage time with full-cross validation after applying: (a) partial least square regression (PLSR), (b) principal component regression and (c) support vector machine regression (SVMR) on the emission spectra acquired after excitation set at 430 nm.

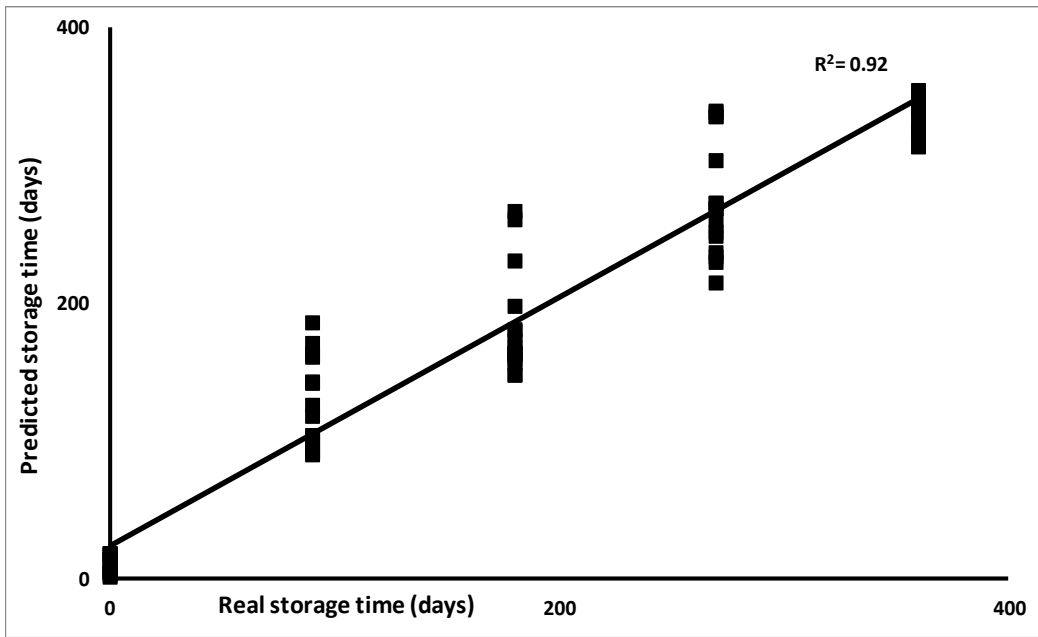
(a)



(b)



(c)



Conclusion

To our best knowledge, this study is the first one assessing the potential of FFFS to predict the quality of EVAO stored for 12 months in different packaging types using different regression chemometric tools. In the present study, the determination of the quality of EVAO stored up to 12 months in different packaging types was performed by using FFFS. The emission spectra with classification methods named PCA, FDA, PLSR, PCR and SVMR were applied. Although data collection needs the establishment of a robust model to predict the storage time of EVAO, concatenation data of emission spectra acquired after excitation set at 430, 290 and 270 nm showed their ability to classify EVAO according to their freshness level and packaging time. As for the prediction of EVAO aging, the emission spectra recorded after excitation set at 430 nm allowed an excellent prediction rate by applying PLSR ($R^2 = 0.96$; RMSEP = 23.36 days), PCR ($R^2 = 0.92$; RMSEP = 34.37 days) and SVMR ($R^2 = 0.92$; RMSEP = 34.67 days). It was concluded that PLSR could be considered as more efficient tools than SVMR and PCR for the prediction the aging of EVAO.

The most appropriate material for argane oil packaging is dark glass followed by dark plastic and preferably to be stored in the dark.

It could be concluded that fluorescence spectroscopy as a fast and ecological method would be useful for the monitoring of the quality of EVAO during storage and to determine its freshness level. The simplicity of the method offers rich opportunities for the monitoring of EVAO freshness at a very low cost.

Acknowledgments:

Ms. EL Haddad is grateful to Erasmus+ MIC for its financial support of her PhD during her stay at Artois University.

References

- Casale, M., & Simonetti, R. (2014). Review: Near infrared spectroscopy for analysing olive oils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 22(2), 59–80.
<https://doi.org/10.1255/jnirs.1106>
- Cuvelier, M., Maillard, M., Cuvelier, M., Maillard, M., & Cuvelier, M. (2020). *Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage* To cite this version : HAL Id : hal-01173805 des huiles alimentaires au cours de leur stockage Stabilité e.
- EEC. (2019). EUR-Lex - 31991R2568 - EN - EUR-Lex. In *EUR-Lex - 31991R2568 - EN - EUR-Lex*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A31991R2568>
- El Haddad, Y., Filali-Maltouf, A., Belkadi, B., Karoui, R., & Zaroual, H. (2023). Moroccan extra virgin argane oil authentication by using ultraviolet–visible and front face fluorescence spectroscopies combined with different descriptive and predictive chemometric tools. *European Food Research and Technology*, 249(12), 3247–3259.
<https://doi.org/10.1007/s00217-023-04364-0>
- El Haddad Youssra, Abdelkarim Filal-iMaltouf, Bouchra Belkadi, Abderrahim Ferradous, Romdhane Karoui, & Zaroual Hicham. (2023). Comparative study of the potentiality of front - face fluorescence , near - and mid - infrared spectroscopies to authenticate extra virgin argane oil using different chemometric tools. *European Food Research and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00217-023-04260-7>
- El Orche, A., Bouatia, M., & Mbarki, M. (2020). Rapid Analytical Method to Characterize the Freshness of Olive Oils Using Fluorescence Spectroscopy and Chemometric Algorithms. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020.
<https://doi.org/10.1155/2020/8860161>

- Esposito, S., Taticchi, A., Urbani, S., Selvaggini, R., Veneziani, G., Di Maio, I., Sordini, B., & Servili, M. (2017). Effect of light exposure on the quality of extra virgin olive oils according to their chemical composition. *Food Chemistry*, 229, 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.151>
- Gharby, S., Harhar, H., El Monfalouti, H., Kartah, B., Maata, N., Guillaume, D., & Charrouf, Z. (2012). Chemical and oxidative properties of olive and argane oils sold on the Moroccan market. A comparative study. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, 5(1), 31–38. <https://doi.org/10.1007/s12349-011-0076-5>
- Gliszczyńska-świągło, A., Sikorska, E., Khmelinskii, I., & Sikorski, M. (2007). Tocopherol content in edible plant oils. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 57(4), 157–161.
- Hilali, M., Charrouf, Z., Soulhi, A. E. A., Hachimi, L., & Guillaume, D. (2005). Influence of origin and extraction method on argane oil physico-chemical characteristics and composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 2081–2087. <https://doi.org/10.1021/jf040290t>
- Karoui, R., & Blecker, C. (2011). Fluorescence Spectroscopy Measurement for Quality Assessment of Food Systems-a Review. *Food and Bioprocess Technology*, 4(3), 364–386. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0370-0>
- Kharbach, M., Marmouzi, I., Kamal, R., Yu, H., Barra, I., Cherrah, Y., Alaoui, K., Heyden, Y. Vander, & Bouklouze, A. (2021). Extra virgin Argane oils' shelf-life monitoring and prediction based on chemical properties or FTIR fingerprints and chemometrics. *Food Control*, 121(May 2020), 107607. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107607>
- Kongbonga, Y. G. M., Ghalila, H., Onana, M. B., Majdi, Y., Lakhdar, Z. Ben, Mezlini, H., & Sevestre-Ghalila, S. (2011). Characterization of Vegetable Oils by Fluorescence

Spectroscopy. *Food and Nutrition Sciences*, 02(07), 692–699.

<https://doi.org/10.4236/fns.2011.27095>

Lazzerini, C., Cifelli, M., Lazzerini, C., Cifelli, M., & Domenici, V. (2016). *Pigments in Virgin Olive Oil - Authenticity and Quality Quality* (p. 16).

Méndez, A. I., & Falqué, E. (2007). Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control*, 18(5), 521–529.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.12.012>

Pristouri, G., Badeka, A., & Kontominas, M. G. (2010). Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control*, 21(4), 412–418.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2009.06.019>

Rahmani, M. (2005). Composition chimique de l'huile d'argane « vierge ». *Agricultures (Montrouge)*, 14(5), 461–465.

Rueda, A., Samaniego-Sánchez, C., Olalla, M., Giménez, R., Cabrera-Vique, C., Seiquer, I., & Lara, L. (2016). Combination of analytical and chemometric methods as a useful tool for the characterization of extra virgin argane oil and other edible virgin oils. Role of polyphenols and tocopherols. *Journal of AOAC International*, 99(2), 489–494.

<https://doi.org/10.5740/jaoacint.15-0121>

Sinelli, N., Cosio, M. S., Gigliotti, C., & Casiraghi, E. (2007). Preliminary study on application of mid infrared spectroscopy for the evaluation of the virgin olive oil “freshness.” *Analytica Chimica Acta*, 598(1), 128–134.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.024>

- Talbot, G. (2016). The stability and shelf life of fats and oils. In *The Stability and Shelf Life of Food*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100435-7.00016-2>
- Zaroual, H., Chèné, C., Mestafa El Hadrami, E., & Karoui, R. (2022). Comparison of four classification statistical methods for characterising virgin olive oil quality during storage up to 18 months. *Food Chemistry*, 370(July 2021).
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131009>
- Zaroual, H., El Hadrami, E. M., & Karoui, R. (2020). A preliminary study on the potential application of Fourier-transform mid infrared for the evaluation of overall quality and authenticity of Moroccan virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, jsfa.10922. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10922>
- Zaroual, H., El Hadrami, E. M., & Karoui, R. (2021). A preliminary study on the potential of front face fluorescence spectroscopy for the discrimination of Moroccan virgin olive oils and the prediction of their quality. *Analytical Methods*, 13(3), 345–358.
<https://doi.org/10.1039/d0ay01746a>



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



L'optimisation des techniques d'analyse de l'authenticité et de la qualité des produits alimentaires, en général, et de l'huile d'argane, en particulier, reste à ce jour, un enjeu majeur. Ceci est particulièrement vrai pour l'industrie de l'huile d'argane, car l'huile d'argane de haute qualité risque toujours d'être falsifiée en la mélangeant avec d'autres types d'huiles végétales moins chères.

La qualité et l'authenticité de l'huile d'argane sont au cœur des préoccupations de tous les intervenants de la filière arganière afin de donner au consommateur un produit qui répond à ses exigences. A ce jour, les professionnels de la filière de l'arganier et les services de contrôle font recours principalement aux analyses chimiques, sensorielles et / ou chromatographiques pour déterminer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane (Aithammou et al. 2019). Cependant, ces méthodes d'analyse sont onéreuses et nécessitent pour certaines l'utilisation de réactifs polluants. Pour relever le défi de la qualité et de la compétitivité, les professionnels du secteur arganier sont à la recherche de nouvelles technologies rapides, non-destructives et fiables de mesure de la qualité directement sur la ligne de production, par exemple. Ce cadre scientifique a contextualisé le présent projet de thèse dont les finalités fondamentales étaient le développement de nouvelles approches analytiques et méthodologiques pour déterminer la qualité et l'authenticité de l'HAEV marocaine (Mohammed et al. 2021).

Notre premier objectif a concerné le développement de méthodes rapides pour authentifier l'HAEV marocaine ; cela a nécessité l'apport d'éléments de réponse à plusieurs objectifs secondaires et progressifs aboutissant au final à une compréhension approfondie de l'origine géographique, sur la qualité de l'HAEV marocaine, et ce à deux niveaux : macroscopique (analyses chimiques) et moléculaire (spectroscopies de fluorescence, dans le MIR, le PIR et l'UV-visible).

Dans un 1^{er} temps, et afin de mieux évaluer la qualité de l'HAEV marocaine, il nous est apparu judicieux de réaliser un travail approfondi pour déterminer et identifier l'ensemble des paramètres qui influencent la qualité de l'HAEV marocaine. Ainsi, un travail bibliographique a été mené en se basant sur les travaux réalisés sur l'huile d'argane en focalisant sur les articles qui sont en relation directe avec la problématique de l'authentification de l'huile d'argane et la détermination de sa qualité au cours de sa conservation. En outre, il nous est apparu intéressant de réaliser un travail bibliographique approfondi nous permettant de déterminer et d'identifier

l'ensemble des réactions qui se produisent au cours de l'entreposage de l'huile d'argane et qui sont responsables de la dégradation de sa qualité.

La première partie de la thèse a été consacrée à la détermination des potentialités des méthodes classiques (mesures chimiques) et spectrales (Spectroscopies de fluorescence, MIR, PIR et UV-visible) à déterminer l'authenticité de 100 échantillons d'HAEV marocaines collectées durant la campagne arganière (2020). Les analyses chimiques (l'acidité libre, l'IP, le k_{232} , le k_{268} et le Δk) réalisées sur les HAEV ont permis de différencier les échantillons selon leur grade. En effet, en se basant sur ces mesures chimiques, les 100 échantillons collectés durant la campagne arganière 2020 ont été classés comme HAEV.

Dans le but de développer des méthodes rapides permettant d'évaluer la qualité et l'authenticité de l'huile d'argane, les spectroscopies de fluorescence et dans le MIR, le PIR et l'UV-visible ont été utilisées. Les spectres de fluorescence acquis après excitation à 270 nm (émission : 290 - 450 nm), 290 nm (émission 305 - 450 nm) et 430 nm (émission : 450 - 800 nm) permettaient d'authentifier les 100 échantillons d'HAEV selon leurs origines géographiques. Par exemple, les spectres enregistrés après excitation à 430 nm montraient deux pics situés à 521 et 673 nm. Les allures de ces spectres variaient d'un échantillon d'HAEV à un autre, indiquant qu'un spectre d'émission acquis après excitation à 430 nm pourrait être considéré comme une empreinte digitale permettant d'authentifier l'HAEV selon son origine géographique. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres fluorophores El Haddad, Filali-Maltouf, Belkadi, Ferradous, et al. 2023a).

Pour ce qui concerne les spectres MIR acquis sur les 100 échantillons, plusieurs pics ont été observés. La région spectrale entre 3300 et 3500 cm^{-1} a été associée au cisaillement de l'absorption des glycérides ester carbonyle (Tay et al., 2002). La région entre 3100 et 2700 cm^{-1} a été dominée par les bandes dues à l'absorption d'élongation du CH des groupes méthylène et méthyle terminaux (CH_2 et CH_3) (Dobson 2001). Un pic est observé dans la gamme de fréquences 2400-2250 cm^{-1} et a été lié au dioxyde de carbone atmosphérique, puisque les acquisitions des spectres ont été réalisées à l'air libre (Yang, Irudayaraj, et Paradkar 2005). La région spectrale qui se situe entre 1743 cm^{-1} et 1651 cm^{-1} a été attribuée au groupes fonctionnels n-C=O ester n-C=O carboxylique (Dobson, 2001; Yang et al., 2005). La région spectrale qui se trouve entre 1500 et 900 cm^{-1} est connue comme une empreinte digitale (Tay et al., 2002). Cette région est dominée par les vibration de déformation du groupe méthylène ($-\text{C}-\text{H}$) les vibration de déformation symétrique des groupes méthyle ($-\text{C}-\text{H}$ de CH_3) (Guillén et Cabo 1997).

Malgré la richesse des informations liées à chacun des pics détectés, aucune différence visuelle entre les spectres selon l'origine géographique n'a été observée.

Pour les spectres PIR acquis sur 100 HAEV, aucune différence visuelle selon l'origine géographique n'a été observée même si plusieurs pics ont été observés. En effet, les bandes autour de 1184 et 1409 nm pourraient être attribués aux deuxièmes harmoniques des vibrations d'étirement C-H des groupes fonctionnels CH₃- et -CH₂-, tandis que le pic observé à 1736 nm correspond à la première harmonique des vibrations d'étirement C-H du groupe fonctionnel -CH₂-. (Bertrand et Dufour 2006). Les pics à 1925 nm sont attribués aux premières harmoniques des vibrations CH des groupes fonctionnel -CH₂- (Farres et al. 2019). Les pics ayant une absorbance aux voisinages de 2141 et 2066 nm sont associés à des combinaisons des vibrations = C-H- et C = O des groupes fonctionnels -COOR et -HC = CH-, respectivement.

Pour extraire l'information contenue dans les tableaux de données, différents traitements statistiques (ACP, AFD) ont été appliqués aux données spectrales. Les résultats de l'ACP suggèrent que les spectres recueillis avec une longueur d'onde d'excitation de 430 nm peuvent être utilisés comme sonde intrinsèque pour différencier l'HAEV en fonction de leur origine géographique. L'application de l'AFD sur les 5 CPs de l'ACP sur les différents spectres de fluorescence. Les résultats obtenus ont montré 100% de bonne classification des échantillons selon l'origine géographique.

Quant aux données issues du MIR, l'ACP a montré une nette séparation des échantillons. A nouveau, deux AFDs avec validation croisée ont été appliquées sur les 5 premières CPs de l'ACP. Et comme on pouvait s'y attendre, une nette séparation des échantillons en fonction de leur origine géographique a été obtenue puisque 92% de bonne classification a été obtenue. Ces résultats sont en accord avec ceux Casale et al., (2012) qui ont rapporté la capacité de la spectroscopie dans le MIR à discriminer 57 échantillons d'HOV selon l'origine géographique et la variété. Des résultats similaires sont obtenus aux données issues du PIR et l'UV-visible avec 99% et 98,67%, respectivement, de bonne classification en fonction de leur origine géographique.

Ce travail de thèse a permis aussi d'explorer le potentiel des spectroscopies de fluorescence, PIR, dans le MIR et l'UV-visible à détecter la falsification de l'HAEV marocaine avec d'autres types d'huiles végétales moins chères (arachide, noix, noisette, tournesol, raisin, colza, sésame, huile d'olive, et un mélange des huiles végétales précédentes). Dans ce contexte, soixante-quatre (64) échantillons comprenant 9 échantillons d'huile végétales pures ainsi que

55 mélanges d'HAEV à différents niveaux (1 à 50%) et treize (13) échantillons d'HAEV pures ont été préparés.

Concernant les spectres de fluorescence, l'ACP appliquée, séparément, aux spectres normés d'émission enregistrés après excitation à 270, 290 et 430 nm a permis une claire séparation des HAEV pure de celles falsifiées. Afin de déterminer le pouvoir discriminant des données de fluorescence, des AFD avec validation croisée ont été appliquées sur les 5 premières CPs de l'ACP réalisée sur chaque fluorophore. Avant d'effectuer cette analyse : i) 8 groupes qualitatifs associés aux HAEV en fonction de leur taux de falsification ont été créés (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50% ainsi que les 13 huiles d'argane pures) ; et ii) 10 groupes qualitatifs associés aux HAEV en fonction de l'huile végétale utilisée comme adultérant (de l'huile végétale utilisée comme adultérant) ont été créés. En considérant la nature de l'huile d'argane utilisée, une bonne discrimination a été obtenue puisque 69% des 10 groupes ont été classés. Une moins bonne classification a été observée en fonction du taux de falsification, puisque seulement 32 % de bonne classification a été observé. Il est à noter que pour les deux AFD appliquées, 100% de bonne classification des échantillons d'HAEV pures a été observé. Des résultats similaires sont obtenus aux données issues du PIR avec 68% et 23% de bonne en fonction la nature de l'huile végétale utilisée comme adultérant et du taux de falsification, respectivement.

En ce qui concerne les spectres MIR et d'UV-visible, l'application de l'AFD a permis d'avoir 94% et 85,78% de bonne classification en fonction la nature de l'huile végétale utilisée comme adultérant (groupes : n=10), respectivement, et 29% et 45,59% du taux de falsification (groupes : n=8), respectivement. Et comme dans le cas de la fluorescence, pour les deux AFD appliquées, 100% de bonne classification des échantillons d'HAEV pures a été observé.

Un des objectifs de ce travail portant sur la falsification était l'élaboration de modèles mathématiques permettant de prédire le taux de falsification de l'HAEV. L'application de la PLSR sur les données des spectres acquis après excitation à 430 nm a confirmé les résultats obtenus avec l'AFD, puisqu'un excellent modèle de prédiction du niveau d'adultération ($R^2=0,99$; $RPD=9,43$ et $RMSEP=3,05\%$) a été obtenu. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant les spectres MIR, PIR et UV-visible avec un R^2 de 0,99, 0,98 et 0,97, respectivement ; ces résultats étaient en accord avec les travaux de Oussama et al., (2012) qui, en utilisant la région spectrale $4000-700\text{ cm}^{-1}$, ont obtenu d'excellente prédiction du taux de falsification de l'huile d'argane par l'huile de tournesol et de soja ($R^2 = 0,99$ et $RMSEP = 0,68\%$).

Ce travail de recherche avait également pour troisième objectif l'évaluation du potentiel des méthodes spectroscopiques à suivre la qualité des HAEV au cours de leur entreposage pendant 12 mois dans différentes conditions. À cet égard, 20 échantillons d'HAEV ont été analysés.

La comparaison des spectres acquis après excitation à 430 et 270 nm sur le même échantillon après 15 jours, 3, 6, 9 et 12 mois d'entreposage a permis de suivre les changements produits au cours du vieillissement. En effet, les échantillons d'HAEV conservés dans des bouteilles en plastique transparent exposées à la lumière se dégradent après 3 mois de stockage. Le type de packaging le plus approprié pour l'huile d'argane est le verre foncé, suivi du plastique foncé.

A nouveau, et pour extraire l'information contenue dans les tableaux de données, nous avons eu recours aux outils chimiométriques. Ainsi, les spectres de fluorescence ont été analysés, séparément, par ACP et AFD. Avant d'appliquer l'AFD avec validation croisée, cinq groupes qualitatifs correspondants aux différentes durées d'entreposage (15 jours, 3, 6, 9 et 12 mois) et différent type d'emballage (Verre teinté, verre transparent, plastique teinté et plastique transparent) ont été créés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les données concaténées des spectres normés des trois fluorophores, puisque 96% et 86.67%, respectivement, de bonne classification a été observée.

Ensuite, notre attention s'est portée sur le potentiel des spectroscopies de fluorescence à prédire la durée d'entreposage des HAEV. Les spectres d'émission acquis après une excitation fixée à 430 nm ont permis une excellente prédiction en appliquant les méthodes de régression PLSR ($R^2 = 0,96$; RMSEP = 23,36 jours), PCR ($R^2 = 0,92$; RMSEP = 34,37 jours) et SVMR ($R^2 = 0,92$; RMSEP = 34,67 jours). Comparativement, les résultats ont montré que le PLSR (outil de régression linéaire) a donné le meilleur modèle prédictif de la durée de stockage sur la base des données spectrales linéaires.

Ce travail riche en bibliographie est émaillé des résultats aussi intéressants et majoritairement innovants qui ne sont qu'une ouverture sur plusieurs perspectives prometteuses pour mieux valoriser l'HAEV marocaine qui à ce jour ne bénéficie pas d'une notoriété au niveau mondial.

Ces dernières peuvent être envisagées comme suit :

- Utiliser des techniques d'apprentissage automatique avancées, pour améliorer la classification et la prédiction des échantillons d'HAEV authentiques et falsifiés.
- Collecter un plus grand nombre d'échantillons d'HAEV provenant de différentes régions de l'arganier au Maroc (Chyadma, Souss, Chouihia ...) pour une validation plus robuste et une généralisation des résultats.
- Identifier d'autres marqueurs d'origine géographique de l'HAEV marocaine tels que les acides gras, polyphénols et stérols ...
- Explorer l'application de techniques de profilage spectroscopique comme la spectroscopie Raman et la résonance magnétique nucléaire pour améliorer la précision et la rapidité des analyses.
- Établir des corrélations entre les données spectrales et les mesures chromatographiques (composition en acides gras, stérols, polyphénols, composés volatiles, etc.) ainsi qu'avec les attributs sensoriels pour une meilleure compréhension et prédiction de la qualité de l'HAEV.
- Développer des modèles mathématiques pour prédire, à partir des données spectrales, les paramètres de qualité de l'huile d'argane en fonction de divers paramètres (Conditions pédoclimatiques, modes d'extraction ...)
- Développer des techniques chimiométriques pour analyser les données de fluorescence en 3D afin de déterminer l'authenticité et la qualité des échantillons d'HAEV.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- Abbas, Khaled. 2012. « Effet de traitements thermiques sur les propriétés fonctionnelles de fromages traditionnels : le cas des pâtes persillées ».
- Addou, S., F. Fethi, M. Chikri, et A. Rrhioua. 2016. « Detection of argan oil adulteration with olive oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics tools ». *Journal of Materials and Environmental Science* 7(8): 2689-98.
- Adlouni, A. 2010. « Argan oil: From nutrition to health ». *Phytotherapie* 8(2): 89-97.
- Aimaddine, Kabar. 2019. « La régression en composantes principales et la régression PLS ». Saida University .
- Aithammou, Rachid et al. 2019. « Effect of clones, year of harvest and geographical origin of fruits on quality and chemical composition of Argan oil ». *Food Chemistry* 297(October 2018): 124749. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.024>.
- Alamprese, Cristina et al. 2013. « Detection of minced beef adulteration with turkey meat by UV-vis, NIR and MIR spectroscopy ». *LWT - Food Science and Technology* 53(1): 225-32.
- Alamprese, Cristina, et Ernestina Casiraghi. 2015. « Application of FT-NIR and FT-IR spectroscopy to fish fillet authentication ». *LWT - Food Science and Technology* 63(1): 720-25.
- Alinovi, Marcello, Germano Mucchetti, et Flavio Tidona. 2019. « Application of NIR spectroscopy and image analysis for the characterisation of grated Parmigiano-Reggiano cheese ». *International Dairy Journal* 92: 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.01.010>.
- Andueza, D. et al. 2015. « Utilisation de la spectroscopie dans le proche infrarouge et de la spectroscopie de fluorescence pour estimer la qualité et la traçabilité de la viande ». *Productions Animales* 28(2): 197-208.
- Aparicio-Ruiz, Ramón et al. 2017. « Soft-deodorization of virgin olive oil: Study of the changes of quality and chemical composition ». *Food Chemistry* 220: 42-50.
- Barry, Wise. 2020. « Orthogonal Signal Correction - Eigenvector ».
- Benbihi, Lahcen. 2021. « Ethique, territoire et certification “ commerce équitable” : le cas de la participation des parties prenantes marginalisées à la gouvernance des coopératives de production d’huile d’argane au Maroc ».
- Bertrand, D., M. Qannari, M. F. Devaux, et P. Robert. 1988. « Application of Multidimensional Analyses to the Extraction of Discriminant Spectral Patterns from NIR Spectra ». *Applied Spectroscopy, Vol. 42, Issue 6, pp. 1015-1019* 42(6): 1015-19.
- Bertrand, D, et C N G Scotter. 1992. « Application of Multivariate Analyses to NIR Spectra of Gelatinized Starch ». *Applied Spectroscopy* 46(9): 1420-25.
- Bertrand, et Dufour. 2006. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. 2^e éd. éd. Lavoisier. Lavoisier.
- Boughattas, Ferdaous. 2019. « Développement de nouvelles approches analytiques et méthodologiques pour l'évaluation de la qualité des produits aquatiques Thèse ».
- Boughattas, Ferdaous, Bruno Le Fur, et Romdhane Karoui. 2019. « Identification and quantification of tuna species in canned tunas with sunflower medium by means of a

- technique based on front face fluorescence spectroscopy (FFFS) ». *Food Control* 101(January): 17-23.
- Boughattas, Ferdaous, Bruno Le Fur, et Romdhane Karoui. 2020. « Mid infrared spectroscopy coupled with chemometric tools for qualitative analysis of canned tuna with sunflower medium ». *Journal of Food Composition and Analysis* 91: 103519.
- Boulfane, Saadia, N Maata, A Anouar, et S Hilali. 2015. « Caractérisation physicochimique des huiles d'olive produites dans les huileries traditionnelles de la région de la Chaouia-Maroc ». *Journal of applied Biosciences* 87:8022-8029 8: 2.
- Bouzoubaâ, Z. 2013. « Contrôle de la qualité de l'huile d'argan Contrôle de la qualité de l'huile d'argan ». *Actes du 2ème* (December).
- Casale, Margareta et al. 2012. « Characterisation of PDO olive oil Chianti Classico by non-selective (UV-visible, NIR and MIR spectroscopy) and selective (fatty acid composition) analytical techniques ». *Analytica Chimica Acta* 712: 56-63.
- Cayuela, José Antonio et al. 2008. « Characterization of artisanally and semiautomatically extracted argan oils from Morocco ». *European Journal of Lipid Science and Technology* 110(12): 1159-66.
- Chai, Zhaoliang, Chengyu Wang, et Hongyan Bi. 2021. « Rapid identification between two fish species using uv-vis spectroscopy for substitution detection ». *Molecules* 26(21).
- Charrouf, Zoubida. 2007. « L'arganier: levier du développement humain du milieu rural marocain ». *Synthèse des communications du colloque international à Rabat*: 68.
<http://www.mendeley.com/research/no-title-avail/>.
- Charrouf, Zoubida, et Dominique Guillaume. 1999. « Ethnoeconomical, ethnomedical, and phytochemical study of *Argania spinosa* (L.) Skeels ». *Journal of Ethnopharmacology* 67(1): 7-14.
- Charrouf, Zoubida, et Dominique Guillaume. 2008. « Argan oil: Occurrence, composition and impact on human health ». *European Journal of Lipid Science and Technology* 110(7): 632-36.
- Collin, Dans. 1999. « Dans Collin, G. et Garneau, F.-X. (dir.), 1999 Actes du 4 ». : 195-209.
- Cortes, Corinna, et Vladimir Vapnik. 1995. « Support-vector networks ». *Machine Learning* 20(3): 273-97.
- Dobson, Gary. 2001. « Spectroscopy and spectrometry of lipids — Part 1 ». *European Journal of Lipid Science and Technology* 103(12): 815-40.
- E Haddad, Youssra et al. 2023. « Moroccan extra virgin argan oil authentication by using ultraviolet – visible and front face fluorescence spectroscopies combined with different descriptive and predictive chemometric tools ». *European Food Research and Technology* (0123456789).
- Eitenmiller, Ronald R., W. O. Landen, Jr, et Lin Ye. 2007. « Vitamin Analysis for the Health and Food Sciences, Second Edition ». : 664.
- Farres, Sofia, Loubna Srata, Fouad Fethi, et Asmae Kadaoui. 2019. « Argan oil authentication using visible/near infrared spectroscopy combined to chemometrics tools ». *Vibrational Spectroscopy* 102(April): 79-84.

- Galeano-Díaz, Teresa et al. 2003. « Simultaneous Fluorometric Determination of Chlorophylls a and b and Pheophytins a and b in Olive Oil by Partial Least-Squares Calibration ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(24): 6934-40.
- Geladi, Paul. 2003. « Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics ». *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 58(5): 767-82.
- Gharby, S. et al. 2015. « The effect of storage conditions and roasting kernels on extra virgin argan oil quality ». *Journal of Materials and Environmental Science* 6(1): 254-63.
- Gharby, Saïd et al. 2011. « Oxidative stability of edible argan oil: A two-year study ». *LWT - Food Science and Technology* 44(1): 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.07.003>.
- Gliszczyńska-świątło, Anna, Ewa Sikorska, Igor Khmelinskii, et Marek Sikorski. 2007. « Tocopherol content in edible plant oils ». *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 57(4): 157-61.
- Guillén, M. D., et N. Cabo. 1997. « Characterization of edible oils and lard by fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region ». *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74(10): 1281-86.
- El Haddad, Youssra et al. 2023. « Comparative study of the potentiality of front-face fluorescence, near- and mid-infrared spectroscopies to authenticate extra virgin argan oil using different chemometric tools ». *European Food Research and Technology*.
- Haloui, Rahma Belcadi-. 2015. « Effect of Light and Oxygen on Argan Oil Stability during a Long-Term Storage ». *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 04(02): 8-14.
- Hassoun, Abdo, et Romdhane Karoui. 2015. « Front-face fluorescence spectroscopy coupled with chemometric tools for monitoring fish freshness stored under different refrigerated conditions ». *Food Control* 54: 240-49.
- Hilali, Miloudi et al. 2005. « Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(6): 2081-87.
- Hilali, Miloudi et al. 2007. « Detection of argan oil adulteration using quantitative campesterol GC-analysis ». *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* 84(8): 761-64.
- Houlali, I. et al. 2014. « Chemical characterization of the virgin olive oil in Tadla Azilal Moroccan area ». *Journal of Materials and Environmental Science* 5(2).
- Jiménez-Carvelo, Ana M. et al. 2017. « Chemometric classification and quantification of olive oil in blends with any edible vegetable oils using FTIR-ATR and Raman spectroscopy ». *LWT - Food Science and Technology* 86: 174-84.
- Jiménez-Carvelo, Ana M., Valeria A. Lozano, et Alejandro C. Olivieri. 2019. « Comparative chemometric analysis of fluorescence and near infrared spectroscopies for authenticity confirmation and geographical origin of Argentinean extra virgin olive oils ». *Food Control* 96: 22-28.
- Judde, Armelle. 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): 414-18.
- Karoui et al. 2004. « Determining the geographic origin of Emmental cheeses produced during winter and summer using a technique based on the concatenation of MIR and fluorescence spectroscopic data ». *European Food Research and Technology* 219(2): 184-89.
- Karoui, Romdhane et al. 2005. « Monitoring the geographic origin of both experimental French Jura hard cheeses and Swiss Gruyère and L'Etivaz PDO cheeses using mid-infrared and fluorescence spectroscopies: A preliminary investigation ». *International Dairy Journal* 15(3): 275-86.
- Karoui, Romdhane, et Christophe Blecker. 2011. « Fluorescence Spectroscopy Measurement for Quality Assessment of Food Systems-a Review ». *Food and Bioprocess Technology* 4(3): 364-86.
- Karoui, Romdhane, Éric Dufour, Jacques Olivier Bosset, et Josse De Baerdemaeker. 2006. « The use of front face fluorescence spectroscopy to classify the botanical origin of honey samples produced in Switzerland ». *Food Chemistry* 101(1): 314-23.
- Khallouki, Farid et al. 2017. « Ethnobotanic, ethnopharmacologic aspects and new phytochemical insights into moroccan argan fruits ». *International Journal of Molecular Sciences* 18(11).
- Kharbach, Mourad et al. 2017. « Characterization and classification of PGI Moroccan Argan oils based on their FTIR fingerprints and chemical composition ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 162(February): 182-90.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.02.003>.
- Kharbach, Mourad, Rabie Kamal, Ilias Marmouzi, et al. 2018. « Fatty-acid profiling vs UV-Visible fingerprints for geographical classification of Moroccan Argan oils ». *Food Control* 95: 95-105. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.046>.
- Kharbach, Mourad, Rabie Kamal, Mohammed Alaoui Mansouri, et al. 2018. « Selected-ion flow-tube mass-spectrometry (SIFT-MS) fingerprinting versus chemical profiling for geographic traceability of Moroccan Argan oils ». *Food Chemistry* 263: 8-17.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.059>.
- Kharbach, Mourad, Ilias Marmouzi, et al. 2021. « Extra virgin Argan oils' shelf-life monitoring and prediction based on chemical properties or FTIR fingerprints and chemometrics ». *Food Control* 121(May 2020): 107607.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107607>.
- Kharbach, Mourad, Huiwen Yu, et al. 2021. « Talanta New insights into the Argan oil categories characterization : Chemical descriptors , FTIR fingerprints , and chemometric approaches ». *Talanta* 225(October 2020): 122073.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122073>.
- Lakowicz, Joseph R. 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy *Principles of fluorescence spectroscopy*.
- M'HIRIT, O. « L'ARGANIER : UNE ESPECE FRUITIERE-FORESTIERE A USAGES MULTIPLE ». 7(2): 1-16.
- Maata, Nadia et al. 2013. « Détection de l'adulteration de l'huile d'argane par des huiles végétales YLHUIHV HW UDIëQ © HV ». (May 2014): 179-84.

- Magnanensi, Jeremy. 2016. « significatifs pour une régression PLS et certaines de ses extensions à l' aide du bootstrap ».
- Mailer, Rodney J. 2004. « Rapid evaluation of olive oil quality by NIR reflectance spectroscopy ». *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 81(9): 823-27.
- Matthäus, Bertrand et al. 2010. « Effect of processing on the quality of edible argan oil ». *Food Chemistry* 120(2): 426-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.023>.
- Miklavčič, Milena Bučar et al. 2020. « Fatty Acid Composition of Cosmetic Argan Oil : Provenience and Authenticity Criteria ».
- Minguez-Mosquera, M.Isabel et al. 1991. « Color-pigment correlation in virgin olive oil ». *Journal of the American Oil Chemists Society* 68(5): 332-36.
- Mohammed, Faez, Dominique Guillaume, Jon Warland, et Nada Abdulwali. 2021. « Analytical methods to detect adulteration of argan oil : A critical review ». *Microchemical Journal* 168(June): 106501. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106501>.
- Momchilova, Svetlana M. et al. 2016. « Evaluation of authenticity and quality of argan oils sold on the bulgarian market ». *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 93(2): 95-103.
- El Monfalouti, Hanae. 2013. « Thèse de doctorat Thèse de doctorat ».
- El Monfalouti, Hanae, Badr Eddine KARTAH, et Miloudi Hilali. 2020. « Evaluation of the chemical composition of Argan (*Argania spinosa* L.) oil according to its extraction method, origin of production and altitude. » *Journal of World's Poultry Research* 10(3): 111-18.
- Mouazen, A. M. et al. 2007. « Potential of visible and near-infrared spectroscopy to derive colour groups utilising the Munsell soil colour charts ». *Biosystems Engineering* 97(2): 131-43.
- El Mousadik, A., et R. J. Petit. 1996. « High level of genetic differentiation for allelic richness among populations of the argan tree [*Argania spinosa* (L.) Skeels] endemic to Morocco ». *Theoretical and Applied Genetics* 92(7): 832-39.
- Navarra, Giovanna et al. 2011. « Thermal oxidative process in extra-virgin olive oils studied by FTIR, rheology and time-resolved luminescence ». *Food Chemistry* 126(3): 1226-31.
- Nhouchi, Zeineb, et Romdhane Karoui. 2018. « Application of Fourier-transform mid infrared for the monitoring of pound cakes quality during storage ». *Food Chemistry* (January).
- Orche, Aimen El. 2020. « Coupling Mid Infrared Spectroscopy to mathematical and statistical tools for automatic classification , qualification and quantification of Argan oil adulteration ». : 1-4.
- El Orche Aimen. 2021. « Faculty of Sciences and Techniques of Beni Mellal Doctoral Center of Sciences and Techniques PhD Program of Natural Resources , Environment and Health DOCTORAL THESIS Presented By El Orche Aimen To obtain PhD degree Speciality : Chemistry Option : Analyti ».
- Orche, Aimen El, Omar Elhamdaoui, Amine Cheikh, et Brahim Zoukeni. 2021. « Comparative study of three fingerprint analytical approaches based on spectroscopic sensors and chemometrics for the detection and quantification of argan oil adulteration ». (May).

- Ourrach, I. et al. 2012. « Detection of argan oil adulterated with vegetable oils: New markers ». *Grasas y Aceites* 63(4): 355-64.
- Oussama, Abdelkhalek et al. 2012. « Detection of olive oil adulteration using FT-IR spectroscopy and PLS with variable importance of projection (VIP) scores ». *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 89(10): 1807-12.
- Oussama, Abdelkhalek, Fatiha Elabadi, et Olivier Devos. 2012. « Analysis of argan oil adulteration using infrared spectroscopy ». *Spectroscopy Letters* 45(6): 458-63.
- Pagliuca, Giordana et al. 2018. « Triacylglycerol “hand-shape profile” of Argan oil. Rapid and simple UHPLC-PDA-ESI-TOF/MS and HPTLC methods to detect counterfeit Argan oil and Argan-oil-based products ». *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 150: 121-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.059>.
- Papoti, Vassiliki T., et Maria Z. Tsimidou. 2009. « Looking through the qualities of a fluorimetric assay for the total phenol content estimation in virgin olive oil, olive fruit or leaf polar extract ». *Food Chemistry* 112(1): 246-52.
- Poulli, Konstantina I., Nickolaos V. Chantzios, George A. Mousdis, et Constantinos A. Georgiou. 2009. « Synchronous fluorescence spectroscopy: tool for monitoring thermally stressed edible oils ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(18): 8194-8201.
- Rahmani, Mohammed. 2005. « Composition chimique de l'huile d'argane « vierge » ». *Agricultures (Montrouge)* 14(5): 461-65.
- Rukke, E. O. et al. 2010. « Technical note: Comparing calibration methods for determination of protein in goat milk by ultraviolet spectroscopy ». *Journal of Dairy Science* 93(7): 2922-25. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2009-2841>.
- Salghi, Rachid, Wolfgang Armbruster, et Wolfgang Schwack. 2014. « Detection of argan oil adulteration with vegetable oils by high-performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection ». *Food Chemistry* 153: 387-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.084>.
- Sanaeifar, Alireza, Abdolabbas Jafari, et Mohammad Taghi Golmakani. 2018. « Fusion of dielectric spectroscopy and computer vision for quality characterization of olive oil during storage ». *Computers and Electronics in Agriculture* 145(September 2017): 142-52.
- Servant, Laurent. 2011. « Spectroscopie infrarouge (IR) ». In *Les méthodes d'analyse spectrales*, , 1-5.
- Shiroma, Cecilia, et Luis Rodriguez-saona. 2015. « Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips ». 22(2009): 596-605.
- Sikorska, E et al. 2008. « Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin olive oil during storage ». *International Journal of Food Science and Technology* 43: 52-61.
- Sikorska, Ewa et al. 2005. « Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy ». *Food Chemistry* 89(2): 217-25.
- Slavin, JI, et B Lloyd. 2012. « Health Benefits of Fruits and Vegetables ». *Advances in Nutrition* 3(4): 506-16.
- Stokes, Tyler D. et al. 2018. « Feasibility Assessment of Synchronous Fluorescence Spectral Fusion by Application to Argan Oil for Adulteration Analysis ». *Applied Spectroscopy*

72(3): 432-41.

- Tan, Hai-Wei., K L Tuck, I Stupans, et P J Hayball. 2003. « Simultaneous determination of oleuropein and hydroxytyrosol in rat plasma using liquid chromatography with fluorescence detection ». *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 785(1): 187-91.
- Tanouti, Karima et al. 2011. « Amélioration qualitative d'huiles d'olive produites dans le maroc oriental ». *Les Technologies De Laboratoire* 12(22): 2-8.
- Taous, F et al. 2022. « Geographical Classification of Authentic Moroccan Argan Oils and the Rapid Detection of Soya and Sunflower Oil Adulteration with ATR-FTIR Spectroscopy Geographical Classification of Authentic Moroccan Argan Oils and the Rapid Detection of Soya and Sunflow ». *Food Analytical Methods* (July). <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02333-z>.
- Tay, Att, R. K. Singh, S. S. Krishnan, et J. P. Gore. 2002. « Authentication of olive oil adulterated with vegetable oils using Fourier transform infrared spectroscopy ». *LWT - Food Science and Technology* 35(1): 99-103.
- Tena, Noelia, Diego L. García-gonzález, et Ramón Aparicio. 2009. « Evaluation of virgin olive oil thermal deterioration by fluorescence spectroscopy ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(22): 10505-11.
- Torrecilla, José S., Ester Rojo, Juan C. Domínguez, et Francisco Rodríguez. 2010a. « A novel method to quantify the adulteration of extra virgin olive oil with low-grade olive oils by UV-Vis ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(3): 1679-84.
- Torrecilla, José S., Ester Rojo, Juan C. Domínguez, et Francisco Rodríguez. 2010b. « Linear and non linear chemometric models to quantify the adulteration of extra virgin olive oil ». *Talanta* 83(2): 404-9.
- Uncu, Oguz, et Banu Ozen. 2019. « A comparative study of mid-infrared, UV–Visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils ». *Food Control* 105: 209-18.
- Uncu, Oguz, Banu Ozen, et Figen Tokatli. 2019. « Use of FTIR and UV–visible spectroscopy in determination of chemical characteristics of olive oils ». *Talanta* 201(March): 65-73.
- Valli, Enrico et al. 2016. « Rapid and innovative instrumental approaches for quality and authenticity of olive oils ». *European Journal of Lipid Science and Technology* 118(11): 1601-19.
- Vigneau, ERR et al. 2006. « Chimie appliquée à la spectroscopie infrarouge. Méthodes prédictives ».
- Windig, Willem, Jeremy Shaver, et Rasmus Bro. 2008. « Loopy MSC: A simple way to improve multiplicative scatter correction ». *Applied Spectroscopy* 62(10): 1153-59.
- Wójcicki, Krzysztof et al. 2015. « Spectroscopic techniques and chemometrics in analysis of blends of extra virgin with refined and mild deodorized olive oils ». *European Journal of Lipid Science and Technology* 117(1): 92-102.
- WOLD, HERMAN. 1973. « Nonlinear Iterative Partial Least Squares (NIPALS) Modelling: Some Current Developments ». In *Multivariate Analysis–III*, Elsevier, 383-407.
- Wold, Svante, Michael Sjöström, et Lennart Eriksson. 2001. « PLS-regression: A basic tool of

- chemometrics ». In *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Elsevier, 109-30.
- Yaacoub, Rita. 2010. « Nutritional and sanitary impact of nuts and seeds roasting : the interest of using fluorescence spectroscopy as a tool to control neoformed compounds ». : 338.
- Yang, Hong, Joseph Irudayaraj, et Manish M. Paradkar. 2005. « Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy ». *Food Chemistry* 93(1): 25-32.
- Zaroual, Hicham, El Mestafa El Hadrami, et Romdhane Karoui. 2020. « A preliminary study on the potential application of Fourier-transform mid infrared for the evaluation of overall quality and authenticity of Moroccan virgin olive oil ». *Journal of the Science of Food and Agriculture*: jsfa.10922.
- Zaroual, Hicham, El Mestafa El Hadrami, et Romdhane Karoui. 2021. « A preliminary study on the potential of front face fluorescence spectroscopy for the discrimination of Moroccan virgin olive oils and the prediction of their quality ». *Analytical Methods* 13(3): 345-58. <http://dx.doi.org/10.1039/D0AY01746A>.
- Zougagh, M., R. Salghi, S. Dhair, et A. Rios. 2011. « Nanoparticle-based assay for the detection of virgin argan oil adulteration and its rapid quality evaluation ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399(7): 2395-2405.