

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
المدرسة الوطنية العليا للفلاحة  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUES  
EL-HARRACH (ALGER)

## THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat es-Sciences en  
Sciences Agronomiques

**Spécialité : Sciences Alimentaires**

Présentée et soutenue publiquement

Par

**Mohamed BENGANA**

Titre :

**Influence de la maturité des olives sur les propriétés chimiques et la composition phénolique de l'huile d'olive vierge extra de la variété Chemlal et étude de la qualité de l'huile produite dans les huileries de la Kabylie.**

**Devant le jury composé de :**

Président	<b>BELLAL M. M.</b>	Professeur	(ENSA, Alger)
Directeur de Thèse	<b>AMIR Y.</b>	Professeur	(UMM, Tizi Ouzou)
Co-Directeur de Thèse	<b>BITAM A.</b>	Professeur	(ENSA, Alger)
Examineurs	<b>AMMOUCHE A.</b>	Professeur	(ENSA, Alger)
	<b>TAMENDJARI A.R.</b>	Professeur	(UAM, Béjaia)
	<b>MOUSSAOUI R.</b>	MCCA	(UMM, Tizi Ouzou)
Invité	<b>YOUYOU A.</b>	Professeur	

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016/2017**

## Remerciements

Au terme de ce travail, je saisis cette occasion pour adresser mes remerciements et ma gratitude à l'égard de tous ceux qui ont contribué à l'accomplissement de cette thèse :

Mr Youyou A., mon ancien directeur de thèse, actuellement en retraite, des orientations et conseils qu'il m'a prodigués. Je lui témoigne ici tous mes respects et considérations.

Mr Amir Y., mon actuel directeur de thèse, pour sa disponibilité, sa serviabilité et pour la correction de la thèse. Qu'il soit rassuré de mes hautes considérations.

Mr Bitam A., mon co-directeur de thèse, pour son aide et son soutien.

Mr Bakhouch H. que je ne remercierai jamais assez pour son accompagnement durant mon séjour en Espagne, et de son aide pour la réalisation de la partie expérimentale et la publication des résultats.

Mr Segura-Carretero A., le directeur du laboratoire de recherche de chimie analytique de l'université de Grenade (Espagne), et de son équipe de recherche, en particulier Lozano-Sánchez J. et Fernández-Gutiérrez A., de m'avoir offert l'occasion d'effectuer deux stages dans leur laboratoire de recherche, de l'accueil convivial qu'ils m'ont réservé et de leur aide pour la publication des résultats.

Mr Bellal M. M. de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance. Mr Ammouche A., Mr Tamendjari A. R. et Mr Moussaoui R. de m'avoir honoré par leur présence dans le jury de soutenance. Je leur exprime ici mes reconnaissances et considérations.

Mr Guermouche M. H., Mr Hedjal S. et Mr Sebai Z. de l'aide précieuse qu'ils m'ont prêté pour l'accomplissement de la partie expérimentale.

Mr Metna B. pour le traitement statistique des données expérimentales.

Mr Kadi S. A. pour la relecture de cette thèse et des conseils précieux qu'il m'a prodigués.

Douar Boualem et Marzouk Mohamed pour leur accompagnement pendant la période de réalisation de la partie d'étude sur le terrain. Je leur témoigne ici mes grandes amitiés.

Je remercie aussi, pour leur aide, le personnel du laboratoire de Technologie Alimentaire et du laboratoire commun d'analyse biochimique de la faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques de l'UMMTO.

Mes remerciements vont aussi aux agriculteurs, aux propriétaires des huileries et au personnel de l'ITAF pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé et pour l'aide qu'ils m'ont prêté pendant la période de prélèvement des échantillons et de la réalisation de l'enquête.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toute personne qui a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

## *Dédicaces*

*Je dédie cette thèse :*

- ✓ *À toute la famille*
- ✓ *À tous les amis*

## Liste des abréviations

<b>AcPin</b>	Acétoxy-pinorésinol
<b>AG</b>	Acide gras
<b>AGMI</b>	Acides gras mono-insaturés
<b>AGPI</b>	Acides gras poly-insaturés
<b>AGS</b>	Acide gras saturés
<b>Apig</b>	Apigénine
<b>COI</b>	Conseil Oléicole International
<b>DEA</b>	Forme Décarboxyméthylée de l'acide élénolique
<b>3,4-DHPEA</b>	3,4-dihydroxyphényle éthanol ou hydroxytyrosol
<b>3,4-DHPEA-EA</b>	Forme Aldéhydrique de l'acide l'élénolique liée à l'hydroxytyrosol
<b>3, 4-DHPEA-EDA</b>	Forme Dialdéhydrique de l'acide l'élénolique liée à l'hydroxytyrosol
<b>D-Lig Agl</b>	Décarboxyméthyle ligustroside aglycone
<b>DOA</b>	Décarboxyméthyle Oleuropéine Aglycone
<b>DAD</b>	Détecteur à barrette de diode
<b>EA</b>	Acide l'élénolique
<b>ERO</b>	Espèces réactives de l'oxygène
<b>ESI</b>	Electrospraylonisation
<b>HDL</b>	High density lipoprotein
<b>H-D-Lig Agl</b>	Hydroxy décarboxyméthyle ligustroside aglycone;
<b>H-D-OI Agl</b>	Hydroxy décarboxyméthyle oleuropéine aglycone ou Isomer 1;
<b>H-D-OI Agl</b>	Hydroxy décarboxyméthyle oleuropéine aglycone ou isomer 2 ;
<b>H-EA</b>	Hydroxy acide l'élénolique;
<b>10-H-OI Agl</b>	10-hydroxy oleuropéine aglycone;
<b>HS</b>	Huile de la saison
<b>HSP</b>	Huile de la saison précédente
<b>HPLC</b>	Chromatographie liquide à haute pression
<b>HYTY</b>	Hydroxytyrosol
<b>IM</b>	Indice de maturité

<b>IP</b>	Indice de peroxyde
<b>LC</b>	Chromatographie liquide
<b>LDL</b>	Low density lipoprotein
<b>Lig Agl</b>	Ligustroside aglycone
<b>LLL</b>	Linoléique-Linoléique-Linoléique
<b>Lut</b>	Lutéoline
<b>MS</b>	Spectromètre de masse
<b>OI Agl</b>	Oleuropéine aglycone
<b>OLL</b>	Oléique-Linoléique-Linoléique
<b>OOL</b>	Oléique-Oléique-Linoléique
<b>OOO</b>	Oléique-Oléique-Oléique
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalate
<b>p-HPEA</b>	<i>p</i> -hydroxy-phényl éthanol ou tyrosol
<b>p-HPEA-EA</b>	Forme Aldéhydique de l'acide l'élénolique liée au tyrosol
<b>p-HPEA-EDA</b>	Forme Dialdéhydique de l'acide l'élénolique liée au tyrosol
<b>Pin</b>	Pinorésinol
<b>PLLn</b>	Palmitique-linoléique-Linolénique
<b>POD</b>	Peroxydase
<b>POL</b>	Palmitique-Oléique-Linoléique
<b>POO</b>	Palmitique-Oléique-Oléique
<b>PPO</b>	Polyphénoloxydase
<b>RRCL-EIS-TOF-MS</b>	Chromatographie liquide de résolution rapide - Electrospraylonisation-temps de vol- spectromètre de masse
<b>SOO</b>	Stéarique-Oléique-Oléique
<b>Syr</b>	Syringarésinol
<b>TOF-MS</b>	Spectromètre de masse à temps de vol
<b>TY</b>	Tyrosol

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>I. Synthèse bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : L'olive et l'huile d'olive</b>	
<b>1. Olive</b> .....	3
1.1. Structure de l'olive .....	3
1.2. Composition biochimique de l'olive.....	4
1.3. Phases du développement de l'olive .....	4
1.4. Principales modifications de l'olive en cours de maturation.....	6
1.4.1. Modifications de la couleur .....	6
1.4.2. Modifications de la texture.....	6
1.4.3. Modifications biochimiques.....	6
1.5. Stade de récolte des olives.....	7
<b>2. Huile d'olive</b> .....	7
2.1. Composition chimique de l'huile d'olive .....	7
2.1.1. Fraction majeure.....	7
2.1.1.1. Acides gras .....	8
2.1.1.2. Triglycérides .....	10
2.1.2. Fraction mineure.....	11
2.1.2.1. Hydrocarbures.....	11
2.1.2.2. Tocophérols et tocotriénols.....	12
2.1.2.3. Pigments.....	13
2.1.2.4. Alcools aliphatiques et aromatiques.....	15
2.1.2.5. Photostyrols .....	15
2.1.2.6. Composés triterpénique .....	17
2.1.2.7. Composés volatils et aromatiques .....	18
<b>Chapitre II : Composés phénoliques de l'huile d'olive vierge</b>	
<b>1. Généralité sur les polyphénols</b> .....	19
<b>2. Composés phénoliques de l'olive</b> .....	20
<b>3. Composés phénoliques de l'huile d'olive vierge</b> .....	22

3.1. Structure chimique des phénols .....	23
3.1.1. Acides phénoliques .....	23
3.1.2. Alcools phénoliques .....	24
3.1.3. Hydroxy-isochromanes .....	24
3.1.4. Flavonoïdes .....	25
3.1.5. Sécoiridoïdes .....	25
3.1.6. Lignanes .....	26
3.2. Propriétés des composés phénoliques .....	27
3.2.1. Propriétés antioxydantes.....	27
3.2.1.1. Stabilité oxydative des lipides .....	27
3.2.1.2. Propriétés thérapeutiques .....	28
3.2.2. Propriétés sensorielles.....	29
3.3. Facteurs influençant la composition phénolique de l'huile d'olive vierge .....	30
3.3.1. Facteurs agronomiques .....	30
3.3.1.1. Variété d'olivier .....	30
3.3.1.2. Maturation des olives .....	30
3.3.1.3. Irrigation.....	31
3.3.1.4. Localisation géographique .....	31
3.3.1.5. Conditions climatiques.....	31
3.3.1.6. Influence des insectes ravageurs .....	31
3.3.2. Facteurs technologiques .....	32
3.3.2.1. Broyage des olives.....	32
3.3.2.2. Malaxage de la pâte d'olive .....	33
3.3.2.3. Séparation des phases .....	33
3.3.2.4. Stockage de l'huile .....	34
3.3.2.5. Filtration de l'huile .....	34

## **II. Partie expérimentale**

### **Chapitre I : Matériel et Méthodes**

<b>1. Influence du stade de maturité des olives, de la variété Chemlal, sur les propriétés chimiques et la composition phénolique de l'huile d'olive vierge .....</b>	<b>36</b>
1.1. Récolte des olives .....	36

1.2. Extraction de l'huile.....	36
1.3. Mesures des indices de qualité des olives .....	36
1.3.1. Mesure de l'indice de maturité.....	36
1.3.2. Mesure du taux d'humidité.....	37
1.3.3. Mesure de la teneur en huile.....	37
1.4. Analyses physico-chimiques de l'huile .....	38
1.4.1. Indices de qualité .....	38
1.4.2. Acides gras.....	38
1.4.3. Chlorophylles et caroténoïdes .....	38
1.4.4. $\alpha$ -tocophérol .....	38
1.4.5. Caractérisation qualitative et quantitative des composés phénoliques de l'huile d'olive vierge par RRLC-ESI-TOF/MS .....	39
1.4.5.1. Extraction des composés phénoliques en phase solide (SPE) .....	39
1.4.5.2. Conditions opératoire de la RRLC-ESI-TOF/MS.....	39
1.4.6. Stabilité oxydative .....	42
1.4.7. Analyse statistique .....	42
<b>2. Etude de la qualité de l'huile d'olive vierge produite dans les huileries de la Kabylie .....</b>	<b>43</b>
2.1. Régions d'étude.....	43
2.2. Variétés d'olives prédominantes dans les régions d'études.....	43
2.3. Enquête sur les pratiques oléicoles dominantes .....	44
2.4. Echantillonnage .....	44
2.5. Nombre d'échantillon par type d'analyse.....	45
2.6. Analyse physico-chimique de l'huile .....	46
2.6.1. Phénols totaux .....	46
2.7. Analyse statistique .....	46
<b>Chapitre II : Résultats et Discussion</b>	
<b>1. Influence du stade de maturité des olives de la variété Chemlal sur les propriétés chimiques et la composition phénoliques de l'huile d'olive vierge .....</b>	
1.1. Critères de qualité des olives .....	45
1.1.1. Indice de maturité.....	45
1.1.2. Taux d'humidité .....	48

1.1.3. Teneur en huile .....	48
1.2. Indices de qualité de l'huile d'olive vierge .....	49
1.2.1. Taux d'acidité .....	50
1.2.2. Indice de peroxyde .....	50
1.2.3. Absorbance dans l'ultra violet .....	51
1.3. Composition en acides gras de l'huile d'olive vierge .....	51
1.4. Composés mineurs et la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge .....	53
1.4.1. Pigments et l' $\alpha$ -tocophérol .....	53
1.4.1.1. Pigments.....	54
1.4.1.2. $\alpha$ -tocophérol .....	54
1.4.2. Composés phénoliques individuels.....	55
1.4.2.1. Caractérisation qualitative .....	55
1.4.2.2. Caractérisation quantitative .....	56
1.4.3. Composés phénoliques totaux.....	59
1.4.4. Stabilité oxydative .....	60
1.5. Relation globale entre la maturation des olives et les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive vierge .....	61
<b>2. Etude de la qualité de l'huile d'olive vierge produite dans les huileries de la Kabylie .....</b>	<b>62</b>
2.1. Pratiques oléicoles dominantes .....	62
2.1.1. Récolte des olives.....	62
2.1.2. Stockage des olives .....	63
2.1.3. Stockage de l'huile .....	64
2.2. Indices de qualité .....	65
2.2.1. Acidité.....	66
2.2.2. Oxydation de l'huile .....	67
2.2.3. Classification des échantillons de l'huile selon la norme du COI.....	68
2.2.4. Incidence des indices de qualité dans la classification des échantillons d'huile d'olive vierge .....	69
2.3. Composition en acides gras de l'huile.....	70
2.4. Constituants mineurs .....	71
2.4.1. Pigments.....	72

2.4.1.1. Chlorophylles .....	72
2.4.1.2. Caroténoïdes .....	73
2.4.2. Polyphénols totaux.....	73
2.4.3. $\alpha$ -tocophérol .....	74
2.4.4. Stabilité oxydative .....	74
2.5. Composés phénoliques individuels .....	75
2.6. Evaluation globale de la qualité de l'huile des différentes régions .....	77
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>79</b>

## **Références Bibliographiques**

## **Annexes**

## Liste des tableaux

<b>Tableau I</b> : Composition biochimique du fruit d'olive .....	04
<b>Tableau II</b> : Composition en acides gras (%) de l'huile d'olive vierge.....	09
<b>Tableau III</b> : Teneurs en polyphénols totaux (mg/kg) de l'huile d'olive vierge de 25 variétés d'oliviers cultivées .....	23
<b>Tableau IV</b> : Teneurs en composés phénoliques individuels (mg/kg) de quelques cultivars d'oliviers .....	26
<b>Tableau V</b> : Teneurs en composés phénoliques (mg/kg) et la stabilité oxydative (h) de l'huile d'olive vierge de quelques variétés d'oliviers .....	28
<b>Tableau VI</b> : Conditions de production d'une huile d'olive extra vierge à teneur élevée en composés phénoliques.....	35
<b>Tableau VII</b> : Equations d'étalonnage .....	41
<b>Tableau VIII</b> : Coordonnées géographiques des régions d'études .....	43
<b>Tableau IX</b> : Critères de l'enquête sur les pratiques oléicoles dominantes .....	44
<b>Tableau X</b> : Nombre d'échantillons d'huile prélevés par région et par saison.....	45
<b>Tableau XI</b> : Nombre d'échantillons d'huile par type d'analyse.....	46
<b>Tableau XII</b> : Indices de qualité de l'huile extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates .....	50
<b>Tableau XIII</b> : Composition en acides gras (%) de l'huile extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates .....	52
<b>Tableau XIV</b> : Teneur en pigments et en $\alpha$ -tocophérol (mg/kg) de l'huile extraite des olives de la variété chemlal récoltées à différentes dates.....	53
<b>Tableau XV</b> : Principaux composés phénoliques identifiés par RRLC-ESI-TOF/MS dans l'huile extra vierge de la variété Chemlal .....	55
<b>Tableau XVI</b> : Teneurs en composés phénoliques (mg/kg) de l'huile d'olive vierge extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes stades de maturité.....	57
<b>Tableau XVII</b> : Pratiques oléicoles prédominantes dans les régions d'études .....	62
<b>Tableau XVIII</b> : Indices de qualité de l'huile d'olive vierge de la saison et de la saison précédente des différentes régions d'études .....	65
<b>Tableau XIX</b> : Classification des échantillons de l'huile de la saison et les échantillons de la saison précédente, selon la norme du COI, 2011. ....	68

<b>Tableau XX</b> : Incidence des indices de qualité dans la classification des échantillons d'huiles, selon la norme du COI. ....	70
<b>Tableau XXI</b> : Composition en acides gras (%) de l'huile d'olive vierge de la saison des différentes régions. ....	71
<b>Tableau XXII</b> : Teneurs en pigments, polyphénols, $\alpha$ -tocophérol (mg/kg) et la stabilité oxydative (h) de l'huile de la saison et l'huile de la saison précédente.....	72
<b>Tableau XXIII</b> : Teneur moyenne en composés phénoliques individuels (mg/kg) de l'huile d'olive vierge produite dans différentes régions, pendant la saison oléicole 2010/2011 .....	76

## Liste des figures

<b>Figure 01</b> : Structure anatomique de l'olive .....	03
<b>Figure 02</b> : Phases de développement de l'olive .....	05
<b>Figure 03</b> : Structure chimiques du triacélglycérol .....	07
<b>Figure 04</b> : Structures chimiques des principaux acides gras de l'huile d'olive vierge .....	08
<b>Figure 05</b> : Hydrolyse des triglycérides par la lipase.....	10
<b>Figure 06</b> : Structure chimique du squalène.....	11
<b>Figure 07</b> : Structure chimique des tocophérols.....	12
<b>Figure 08</b> : Structure chimique des tocotriénols.....	12
<b>Figure 09</b> : Structure chimique de la Lutéine et de la $\beta$ -carotène .....	14
<b>Figure 10</b> : Structure chimique des alcools diterpéniques .....	15
<b>Figure 11</b> : Structure chimique des principaux phytostérols.....	16
<b>Figure 12</b> : Structure chimique des dialcools triterpéniques.....	17
<b>Figure 13</b> : Structure chimique des acides triterpéniques.....	17
<b>Figure 14</b> : Structure chimique d'un phénol .....	19
<b>Figure 15</b> : Principaux sécoiridoïdes de l'olive .....	21
<b>Figure 16</b> : Métabolisme de l'oleuropéine dans l'olive .....	22
<b>Figure 17</b> : Acides phénoliques .....	24
<b>Figure 18</b> : Alcools phénoliques .....	24
<b>Figure 19</b> : Hydroxy-isochromanes .....	24
<b>Figure 20</b> : Flavonoïdes .....	25
<b>Figure 21</b> : Formes dialdéhydiques des sécoiridoïdes .....	25
<b>Figure 22</b> : Sécoiridoïdes aglycones .....	26
<b>Figure 23</b> : Lignanes.....	26
<b>Figure 24</b> : Mécanisme antioxydant des phénols .....	27
<b>Figure 25</b> : Photo des olives à différents stades de maturité .....	36
<b>Figure 26</b> : Localisation géographique des régions d'études.....	43
<b>Figure 27</b> : Indices de maturité des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates .	47
<b>Figure 28</b> : Taux d'humidité (%) des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates	48

<b>Figure 29</b> : Teneurs en huile (% ms) des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates.....	49
<b>Figure 30</b> : Pic chromatographique de base (BPC) représentatif des composés phénoliques de l'huile d'olive vierge obtenu par RRLC-ESI-TOF/MS.....	55

# INTRODUCTION

L'huile d'olive vierge extraite des olives mûres et saines, par des procédés mécaniques et à froid, préserve tous les constituants naturels du fruit, et est assimilée en effet à un « jus d'olive ». Sur le plan chimique, l'huile d'olive vierge est constituée d'une fraction majeure (98-99%), caractérisée par un profil en acide gras typique, dominé par l'acide oléique (jusqu'à 80%), et par une fraction mineure (1 à 2%). Cette dernière est composée de divers constituants chimiques, et les plus représentés sont le squalène, les pigments (caroténoïdes et chlorophylles), les phytostérols, les antioxydants (composés phénoliques, tocophérols) et les composés triterpéniques (Lopez et *al.*, 2014). La composition chimique spécifique de l'huile d'olive vierge lui attribue en effet une valeur nutritionnelle, une qualité sensorielle et des vertus médicinales, la distinguant de toutes les autres huiles d'origine végétales (Rotondi et *al.*, 2004; Servili et *al.*, 2009).

Parmi tous les constituants chimiques de la fraction mineure de l'huile d'olive vierge, les composés phénoliques ont suscité un intérêt particulier auprès de nombreux chercheurs, ces dernières années. Cet intérêt est lié, en particulier, à leurs propriétés antioxydantes, sensorielles et thérapeutiques. Les composés phénoliques sont en effet impliqués dans la stabilité oxydative de l'huile au cours du stockage (Gutierrez et *al.*, 2001), et attribuent par ailleurs à l'huile d'olive vierge des caractéristiques sensorielles positives (le goût amer et piquant) rehaussant par conséquent sa valeur commerciale (García et *al.*, 2001). Enfin, les composés phénoliques ont des effets bénéfiques sur la santé (Lozano-Sánchez et *al.*, 2010 ; Caramia et *al.*, 2012). Ainsi, ces constituants ont révélé des activités antioxydantes, anti-inflammatoires, anti-virales et anti-cancerogéniques (Zhao et *al.*, 2005 ; Kountouri et *al.*, 2007; Rietjens et *al.*, 2007; Fabiani et *al.*, 2011).

Par ailleurs, les composés phénoliques constituent une famille chimique complexe (Dixon et Piava, 1995). Leur caractérisation qualitative et quantitative nécessite des techniques analytiques sophistiquées ; parmi lesquelles, et la plus rapportée dans la bibliographie, on trouve la chromatographie liquide couplée au spectromètre de masse. Dans le cas de l'huile d'olive vierge, ces techniques ont permis en effet l'identification et la quantification de pas moins de 30 composés phénoliques individuels (Kellie et *al.*, 2002 ; Saitta, 2009 ; Cicerale, et *al.*, 2009).

Sur le plan économique, au cours des trois dernières décennies, les résultats des recherches scientifiques révélant les vertus médicinales de l'huile d'olive vierge, en plus de sa valeur nutritionnelle et sensorielle, ont fait la promotion de ce produit, qui s'est traduit par l'augmentation de sa production et de sa consommation de part le monde. En Algérie, malgré tous les efforts fournis pour le développement de l'oléiculture, particulièrement depuis l'avènement du PNDA en 2000, les résultats obtenus sont en deçà des potentialités que recèle le pays. En effet, la production et la consommation de l'huile d'olive demeure faible comparativement aux principaux pays oléicoles méditerranéens, avec 1.7% de la production et 1.8% de la consommation mondiale (Faostat, 2012).

En Algérie, 90% du verger oléicole se situe au nord du pays, principalement en Kabylie. Cette région est située au nord centre, et représente à elle seule environ 40% de la

superficie oléicole nationale (Sahli, 2009). La région de Kabylie se caractérise, sur le plan géomorphologique, par un relief montagneux avec une forte déclivité et une faible accessibilité. La majorité des exploitations oléicoles, de cette région, appartient au secteur privé, de petites tailles, et exploitées en extensif. Le verger oléicole est vieillissant, le phénomène de l'alternance est récurrent (salhi, 2009 ; Hadjou et *al.*, 2013 ; Boudi et *al.*, 2013). Cette région est caractérisée, en outre, par une association variétale, avec la dominance de la variété Chemlal, qui représente à elle seule environ 40% du verger oléicole national (Haddadi et Yakoub-Bougdal, 2010). La variété Azeradj accompagne souvent le peuplement Chemlal, et qui en assure le rôle de pollinisateur (Loussert et Brousse, 1978).

Dans la région de la Kabylie, par ailleurs, l'huile d'olive vierge produite est destinée principalement à l'auto-consommation (Sahli, 2009), et on y enregistre aussi la moyenne de consommation la plus élevée à l'échelle nationale (Hadjou et *al.*, 2013). L'huile d'olive vierge produite dans cette région est réputée d'avoir un taux d'acidité élevé, en l'excluant par conséquent des normes internationales. Toutefois, l'huile d'olive de Kabylie « zeit kbayel » a une notoriété nationale ; cette huile répond en effet au goût « culturel » des consommateurs Algériens (Dekhili, 2008 ; Juglar, 2011).

De point de vue scientifique, peu de recherches ont été consacrées à l'étude des propriétés chimiques de l'huile d'olive vierge produite dans la région de la Kabylie, en particulier sa fraction mineure.

Dans ce contexte, la présente étude a pour but de révéler davantage sur la composition chimique de l'huile d'olive produite dans cette région, afin de mieux apprécier par conséquent sa valeur nutritionnelle et commerciale. Cette étude est divisée en deux parties complémentaires :

**Partie I :** Elle a pour objectif l'étude de l'influence du stade de maturité des olives, de la variété chemlal, sur les propriétés chimiques et la composition phénolique de l'huile d'olive vierge extraite.

**Partie II :** Cette partie a pour objectif l'évaluation de la qualité nutritionnelle et commerciale de l'huile d'olive vierge produite dans la région de la Kabylie. Pour ce faire, et vue l'étendue de cette région, un large échantillonnage a été effectué sur plusieurs saisons oléicoles (2008/2009 à 2013/2014) et ce, dans quatre régions géographiquement éloignées (Tizi rached, M'Chedallah, Sidi Aich et Seddouk). Les échantillons d'huile prélevés seront soumis à une série d'analyses physico-chimiques : les indices de qualités (acidité et oxydation) ; le profil en acides gras ; les pigments (chlorophylles, caroténoïdes) ; l' $\alpha$ -tocophérol ; les composés phénoliques totaux et individuels ; la stabilité oxydative. De plus, et afin d'identifier certains facteurs susceptibles d'influencer la qualité de l'huile produite, une enquête sur les pratiques oléicoles prédominantes (la récolte, le stockage des olives et de l'huile) sera effectué dans chaque région d'étude.

**SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I

## **Olive et huile d'olive**

## 1. Olive

### 1.1. Structure de l'olive

Du point de vue botanique, le fruit d'olive (*Olea europaea*) est une drupe à mésocarpe charnu, riche en lipide. Le poids de l'olive varie de 0,2 à 20g. Sa forme est ovoïde ou ellipsoïde. Ses dimensions sont très variables suivant les variétés (Loussert et Brousse, 1978). L'olive est structurellement (figure 01) constituée de trois parties anatomiques distinctes: l'épicarpe, le mésocarpe et l'endocarpe (Bianchi, 2003).

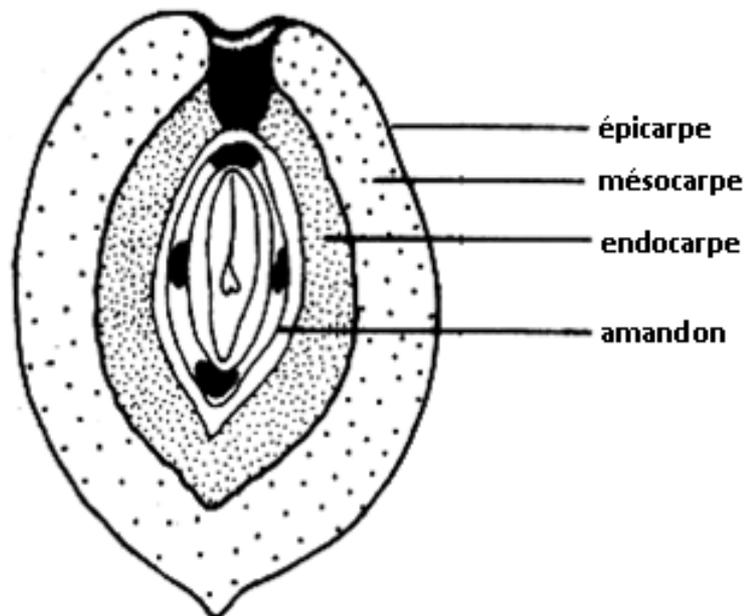


Figure 01 : Structure anatomique de l'olive

**L'épicarpe** est une couche mince externe très attaché au mésocarpe. Il est protecteur du fruit contre les dommages mécaniques, les attaques par les moisissures et les insectes ravageurs. L'épicarpe constitue environ « 1-3% » du poids total de l'olive (Bianchi, 2003). Il est formé principalement de cellules épidermiques et de la cuticule, avec la présence ou non d'une couche de cellules sous-épidermiques (Roth, 1977).

La cuticule, une couche continue externe, est constituée de composés pecto-polysaccharidiques (pectine, cellulose et hémicelluloses), de cutine et de cire (Mafra et al., 2001). La cuticule intervient dans les interactions fruit-environnement et peut en outre influencer l'extraction de l'huile (Patumi et al., 2002).

**Le mésocarpe**, ou pulpe, constitue 70 à 80% de l'olive. La pulpe, ou la chair, est composée de cellules du parenchyme lacunaire servant de réservoir pour ses constituants tels que l'eau, l'huile, les polysaccharides -qui déterminent la texture des olives-, les protéines, les minéraux et les phénols. L'huile est y présente sous forme de gouttelettes de 3-5 $\mu$ m de diamètre. Le diamètre des gouttelettes est influencé par la température, la saison et le type du cultivar. Au cours de la maturation, les petites gouttelettes d'huile, dans les cellules de la

pulpe encore verte, fusionnent progressivement en énorme goutte d'huile qui occupe toute la cellule et rejette le cytoplasme et le noyau contre les parois, à maturité (Brescia et sacco, 2010).

**L'endocarpe** ou le noyau de forme fusiforme, très dur. Ce noyau est de taille variable et caractéristique de la variété d'olive. L'endocarpe constitue 18-22% du poids de la drupe. Le noyau est formé de cellules parenchymateuses lignifiées, qui durcissent progressivement et totalement. A l'intérieur du noyau, il y a une seule graine qui représente 2 à 4% du poids de l'olive. La graine est constituée d'une membrane externe (tégument ou endosperme), de l'albumen et de l'embryon (Brescia et sacco, 2010).

En utilisant la technique Magnitic Resonance Imaging (MRI) Brescia et Sacco, (2010) ont trouvé que l'huile est inégalement répartie dans l'olive. En effet, l'huile est localisée essentiellement autour de l'endocarpe et devient moins abondante vers le mésocarpe, ceci est supposé dû à l'existence d'une zone de porosité élevée autour de l'endocarpe où se concentrent à la fois l'eau et l'huile. Dans la graine, l'huile semble se concentrer au centre de l'embryon.

### 1.2. Composition biochimique de l'olive

Le fruit d'olive est composé principalement (Tableau I) d'eau, d'huile, de composés hydrosolubles (sucres, acides organiques, composés azotés, phénols), et constitué en outre d'une fraction colloïdale insoluble (les hémicelluloses, les celluloses, les pectines, des protéines structurales et enzymatiques) (Servilli et *al.*, 2012).

Tableau I : Composition biochimique du fruit d'olive (Ryan et *al.*, 1998)

constituants	Mésocarpe (%)	Endocarpe (%)	Amande (%)
eau	50-60	9,3	30,0
huile	15-30	0,7	27,3
Matière azotée	2-5	3,4	10,2
glucides	3-7,5	41,0	26,6
cellulose	3-6	38	1,9
Minéraux	1-2	4,1	1,5
Phénols	2-2,5	0,1	0,5-1,0
Autres	-	3,4	2,4

### 1.3. Phases du développement de l'olive

Au cours de leur développement, les olives changent de taille, de composition, de couleur, de texture, de saveur et de sensibilité aux agents pathogènes (Connor et Fereres, 2005). Le développement de l'olive dure 4 à 5 mois, et se déroule en cinq phases principales (figure 02, Conde et *al.*, 2008) :

**(I) la fécondation et nouaison**, cette phase dure de la floraison jusqu'à 30 jours. Elle est caractérisée par la division cellulaire précoce et rapide, et par la croissance de l'embryon ;

**(II) le développement des graines**, est une période de croissance rapide du fruit, due à la fois à la division cellulaire intense et à leur expansion, entraînant principalement la croissance et le développement de l'endocarpe (graines / noyau) et un léger développement du mésocarpe. Les modifications physiologiques qui en résulte, au cours de cette phase, induisent une compétition pour les nutriments, et peuvent affecter par conséquent le ratio pulpe/noyau et la quantité de la pulpe (Gucci et *al.*, 2009) ;

**(III) le durcissement de l'endocarpe**, durant cette phase, la croissance des fruits est ralenti. Les cellules de l'endocarpe cessent de se diviser et se sclérifient,

**(IV) le développement du mésocarpe** est la deuxième période importante de la croissance des olives. Elle est principalement caractérisée par l'expansion des cellules préexistantes dans la pulpe et qui détermine par conséquent la taille finale du fruit. De plus, durant cette phase, il y a une forte accumulation de l'huile, qui passe de 7,9 à 62,3%.

**(V) la maturation**, au cours de la maturation, l'olive change de couleur et de texture ; la biosynthèse de l'huile se poursuit, mais à des vitesses plus lentes par rapport à la phase précédente. En outre, durant cette étape, des modifications biochimiques surviennent.

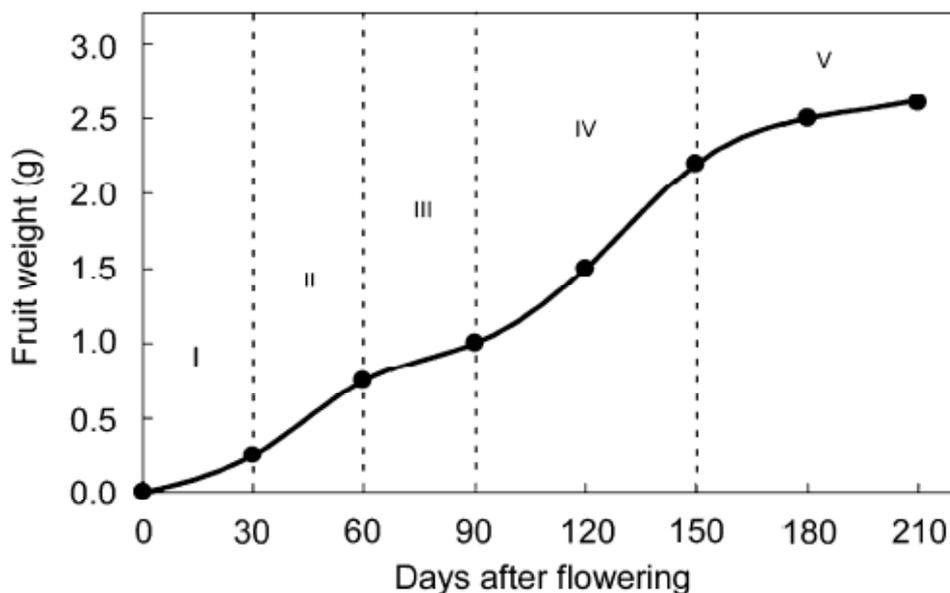


Figure 02 : Phases de développement de l'olive. I, fécondation et nouaison ; II, développement de l'endocarpe ; III, durcissement de l'endocarpe (graine/noyau) ; IV, développement du mésocarpe ; V, la maturation du fruit (Conde et *al.*, 2008).

## 1.4. Principales modifications de l'olive en cours de la maturation

### 1.4.1. Modifications de la couleur

La composition de la fraction chlorophyllienne des fruits d'olives comprend les chlorophylles (a et b) et les caroténoïdes (la lutéine, le  $\beta$ -carotène, la violaxanthine, néoaxanthine, et anthéroxanthine). Les caroténoïdes accompagnent généralement les chlorophylles dans les chloroplastes. Au cours de la maturation, la concentration de ces pigments diminuent progressivement. En effet, au début de la période de maturation, lorsque la couleur de l'olive passe du vert au vert clair, les chlorophylles a et b sont les principaux pigments présents dans les chloroplastes, puis diminuent au fur et à mesure que la maturation progresse, suite à une hydrolyse enzymatique par la chlorophyllase, la lipoxygénase et la peroxydase (Gandul-Roja et Minguez-Mosquera, 1996). Toutefois, la diminution des pigments chlorophylliens est plus rapide comparativement aux caroténoïdes, bien que les deux types de pigments puissent atteindre des concentrations similaires à la fin de la période de maturation (Motiva et Romero, 2010). La couleur violette ou pourpre du fruit, qui apparaît à la fin de la phase de maturation, est due à la formation des anthocyanes (Roca et Minguez-Mosquera, 2001).

### 1.4.2. Modifications de la texture

Les polysaccharides de la pulpe d'olive sont composés principalement de polysaccharides pectiques riche en arabinose, glucuronoxylanes et de la cellulose, tandis que les xyloglucanes, mannanes et glycoprotéines sont considérés comme des composés mineurs (Coimbra et *al.* 1994, 1995).

Les changements dans la composition polysaccharidique de la paroi cellulaire jouent un rôle majeur dans la modification de la texture des olives au cours de la maturation. Les pectinéméthylestérases et polygalacturonases sont les deux enzymes essentiellement responsables de la solubilisation de la matrice pecto-polysaccharidiques de la lamelle médiane de la paroi cellulaire (Langley et *al.*, 1994). Cette hydrolyse enzymatique des polysaccharides pectiques, principalement les arabinanes et glucuronoxylanes, intervient lors de passage de l'olive du stade vert au stade tournant (Waldron et *al.*, 1997). Cependant, les constituants polysaccharidiques pariétaux, tels que la cellulose, glucuronoxylanes et xyloglucanes sont dégradés et/ou solubilisés lors du passage de l'olive du stade tournant au stade noir (Mafra et *al.*, 2001).

### 1.4.3. Modifications biochimiques

La maturation des olives modifie le profil de certains constituants chimiques tels que les triglycérides, les acides gras, les polyphénols, les tocophérols, les chlorophylles et caroténoïdes (Salvador et *al.*, 2001 ; Beltran et *al.*, 2005). Ces modifications survenant dans l'olives sont directement reflétées dans les caractéristiques sensorielles, principalement dans l'arôme, la stabilité oxydative et/ou de la valeur nutritionnelle de l'huile (Ayton et *al.*, 2001).

### 1.5. Stade de récolte des olives

De point de vue agronomique, le choix de la date de récolte des olives, correspondant à un stade de maturité optimale, revêt une grande importance économique puisqu'il détermine le rendement et la qualité de l'huile produite (López-Villalta, 1996). Selon Rotondi et *al.* (2004) le stade de maturité propice pour la récolte des olives est atteint lorsque la pulpe du fruit a un équilibre parfait en acide gras, à la fois, de point de vue nutritionnel et de la stabilité oxydative, de même qu'un pouvoir anti-radicalaire élevé en raison des teneurs importantes en phénols totaux et en tocophérols.

Dans la pratique, les olives sont habituellement récoltées au stade vert-jaune ou pourpre-noir. Toutefois, et puisque tous les fruits ne peuvent atteindre le même stade de maturité simultanément, même sur le même arbre, la récolte doit se faire quand la majorité des fruits sont au stade de maturité optimale. Ceci n'est pas toujours possible puisque d'autres facteurs peuvent aussi affecter la période de récolte tels que les conditions météorologiques, la disponibilité de la main d'œuvre et des chaînes d'extraction, etc (Tombesi et *al.*, 1996).

Par ailleurs, une récolte tardive des olives inhibe fortement la différenciation florale de la saison en cours et influence par conséquent la récolte de la saison prochaine (Lavee, 1996)

## 2. Huile d'olive

### 2.1. Composition chimique de l'huile d'olive

L'huile d'olive vierge est composée de deux fractions : une fraction majeure et une fraction mineure.

#### 2.1.1. Fraction majeure

La fraction majeure, appelée aussi fraction saponifiable ou glycéridique, constitue 98-99% du poids de l'huile d'olive vierge. Cette fraction est composée principalement de triglycérides. Un triglycéride est un ester du glycérol et d'acides gras (figure 3).

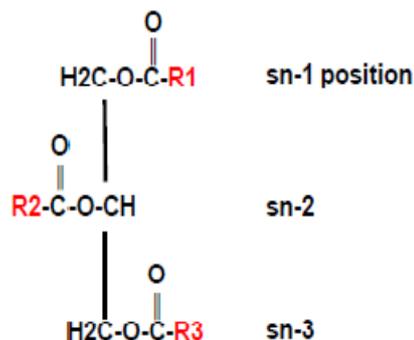


Figure 3 : Structure chimique du Triacylglycérol

### 2.1.1.1. Acides gras

Les acides gras (AG) sont des acides carboxyliques et contiennent souvent une longue chaîne aliphatique non ramifiée. Les acides gras sont classés, en fonction de leurs propriétés structurales et chimiques, en acides gras saturés (AGS), monoinsaturé (AGMI) et polyinsaturés (AGPI), selon l'absence ou la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons dans leurs chaînes carbonées (Lopez et *al.*, 2014).

Les AGS ne contiennent pas de doubles liaisons ou d'autres groupements fonctionnels le long de la chaîne carbonée, qui est complètement saturée avec des atomes d'hydrogènes. Les principaux acides gras saturés sont les acides palmitiques (16: 0) et stéariques (18: 0).

Les AGMI contiennent une paire d'atomes de carbones liés par une double liaison Cis. L'acide oléique (18: 1n - 9) contient 18 atomes de carbones avec une double liaison au 9e carbone à partir du méthyle terminal de la molécule d'acide gras. L'acide oléique est le principal AGMI alimentaire.

Les AGPI contiennent deux doubles liaisons en forme Cis dans leurs chaînes carbonées, avec la première double liaison située entre soit le 3e et 4e ou 6e et 7e atome de carbone à partir du méthyle terminal de la molécule d'acide gras, et qui appartiennent respectivement à la famille d'AGPI n - 3 ou n - 6. Cette famille ne peut être synthétisée par l'organisme (les doubles liaisons peuvent être insérées dans toutes les positions de la chaîne carbonée, à l'exception des positions n - 3 et n - 6) et doivent être obligatoirement obtenus à partir de l'alimentation comme dans le cas de l'acide  $\alpha$ -linoléique (18 : 3n - 3) et l'acide linoléique (18: 2 n - 6), ou des dérivés des AGPI à longue chaîne. Parmi ces derniers, l'acide eicosapentaénoïque (20: 5n - 3), l'acide docosahexaénoïque (22: 6n - 3), l'acide dihomo- $\gamma$ -linoléique (20: 3n - 6) et l'acide arachidonique (20: 4 n - 6) sont métaboliquement les plus importants.

La figure 4 illustre les structures chimiques des principaux acides gras de l'huile d'olive vierge.

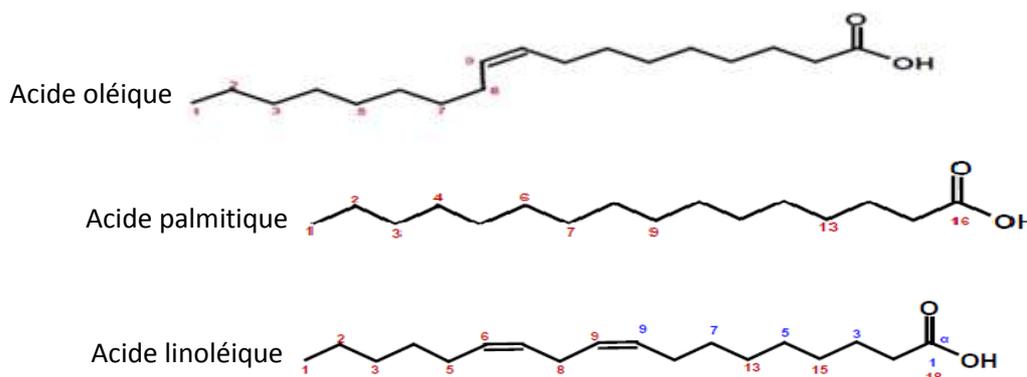


Figure 4 : Structure chimique des principaux acides gras de l'huile d'olive vierge

Le profil en acides gras de l'huile d'olive (tableau II) est caractérisé par la dominance de l'acide oléique mono-insaturé (jusqu'à 80%), suivi, en moindre importance, par l'acide linoléique polyinsaturé (2,5 à 20%) et l'acide palmitique saturé (10-20%). D'autres acides

gras (stéarique, palmétoléique, linoléique) sont présents à des taux faibles. Les acides gras trans se trouvent à l'état de traces. Certains paramètres, tels que la région de production, l'altitude, le climat, la variété d'olive, et le stade de maturité du fruit peuvent influencer significativement la composition en acides gras de l'huile d'olive vierge (Inglese et *al.*, 2010).

De point de vue nutritionnel, l'acide oléique est le principal acide gras des triacylglycérols et des lipides membranaires (Hodson et *al.*, 2013). En outre, l'acide oléique est l'acide gras le plus abondant dans la nature, ainsi que dans notre alimentation (en général, l'acide oléique fournit une quantité de calories équivalente ou supérieure à la quantité de calories fournie par la somme des AGS et AGPI). Une restriction sévère de la consommation des AGS (<10% du total des calories quotidiennes, moins de 7% pour les personnes à haut risque) et des AGPI (<10%) a été recommandée. En revanche, l'acide oléique peut fournir jusqu'à 20-25% du total des calories quotidiennes. L'acide oléique est en effet l'un des AG les plus abondants dans l'organisme (Kotronen et *al.*, 2010 ; Min et *al.*, 2011).

Par ailleurs, et de point de vue thérapeutique, l'acide oléique réduit le taux du cholestérol LDL et fait augmenter celui du cholestérol HDL, attribuant ainsi à l'huile d'olive vierge un effet protecteur contre l'athérosclérose (Mata et *al.*, 1992; Mensink et Katan, 1992)

Enfin, l'acide oléique, possédant une seule double liaison, est moins susceptible à l'oxydation et procurant donc à l'huile d'olive vierge une meilleure stabilité oxydative, comparativement aux huiles riches en AGPI (Owen et *al.*, 2000 b).

Tableau II: Composition en acides gras (%) de l'huile d'olive vierge selon Codex Alimentarius (2013) et COI (2015)

Acide gras	Formule brute	Codex Alimentarius (2013)	COI (2015)
Acide myristique	C14 :0	0,0 – 0,05	≤ 0,03
Acide palmitique	C16 :0	7,5 – 20,0	7,50 – 20,00
Acide palmitoléique	C16 :1n-7	0,3 – 3,5	0,30 – 3,50
Acide heptadecanoïque	C17 :0	0,0 – 0,3	≤ 0,03
Acide heptadecénoïque	C17 :1n-8	0,0 – 0,3	≤ 0,03
Acide stéarique	C18 :0	0,5 – 5,0	0,5 – 5,0
Acide oléique	C18 :1n-9	55,0 – 83,0	55,0 – 83,0
Acide linoléique	C18 :2n-6	3,5 – 21,0	2,5 – 21,00
Acide linolénoïque	C18 :3n-3		≤ 1,00
Acide arachidique	C20 :0	0,0 – 0,6	≤ 0,60
Acide eicosénoïque	C20 :1n-9	0,0 – 0,4	≤ 0,40
Acide behénique	C22 :0	0,0 – 0,2	≤ 0,20
Acide lignocérique	C24 :0	0,0 – 0,2	≤ 0,20
Acide gras trans			
C18 :1 T		0,0 – 0,05	non spécifié
C18 :2 T + C18 :3 T		0,0 – 0,05	non spécifié

### 2.1.1.2. Triglycérides

La distribution des acides gras sur la molécule de glycérol définit le taux des différents glycérides de l'huile d'olive. Cette répartition est caractérisée par une concentration élevée de l'acide oléique (>80%) sur la position sn-2 de la molécule du glycérol contre une faible concentration en acide palmitiques ( $\leq 2\%$ ) et de l'acide stéarique sur cette même position (Lagace et Ridgway, 2013). Les fonctions alcools externes du glycérol (sn-1 et sn-3) sont estérifiées principalement (>95%) par les acides gras saturés (palmitique C16:0 et stéarique C18:0). Les triglycérides présents en proportions significatives dans l'huile d'olive sont OOO (40-59%), POO (12-20%), OOL (12,5-20%), POL (5,5-7%) et SOO (7,3%). La concentration en triglycérides LLL et de la fraction (LLL, OLL et PLLn) est très faible, de 0,06 et 0,18 respectivement (Boskou, 1996).

Par ailleurs, et en plus des triglycérides, la fraction saponifiable contient aussi des traces d'acides gras libres, de diglycérides et de monoglycérides. La présence de glycérides partiels dans l'huile d'olive est due soit à la biosynthèse incomplète des triglycérides et/ou à la réaction hydrolytique. L'hydrolyse des triglycérides peut se faire par voie chimique (milieu acide et température élevée) ou par voie enzymatique (lipase) sous des conditions biologiques, suivant la réaction illustrée par la figure 5. La concentration en diglycérides est comprise entre 1 et 2,8%; les monoglycérides sont présent en moindre quantité, inférieur à 0,25% (Frega et al., 1993). Le taux des di et monoglycérides dépend du degré d'acidité de l'huile (Paganuzzi, 1999).

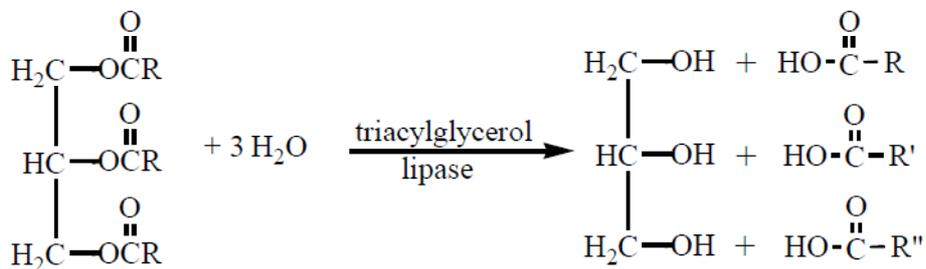


Figure 5 : Hydrolyse enzymatique des triglycérides

Les conditions et la durée de stockage de l'huile affectent la distribution des acides gras sur la molécule du glycérol. En effet, 1,2-diacélglycérols présent dans l'huile d'olive vierge fraîche ont tendance à s'isomériser en 1,3-diacélglycérols, plus stable. Ainsi, le rapport 1,3/1,2-diglycérides est considéré comme un critère de qualité (Spyros et al., 2004).

Le taux des acides gras libres est le critère traditionnel pour la classification de l'huile d'olive vierge. En effet, en tenant compte de ce critère et en se référant aux normes du COI (2011), l'huile d'olive vierge est classée en quatre catégories : l'huile d'olive extra vierge (Acidité  $\leq 0,8\%$ ) ; l'huile d'olive vierge ( $\leq 2\%$ ) ; l'huile d'olive vierge courante ( $\leq 3,3\%$ ) ; l'huile d'olive vierge lampante (>3,3%). Cette dernière catégorie est impropre à la consommation en l'état, selon la ladite norme, et doit subir obligatoirement un raffinage avant sa commercialisation.

### 2.1.2. Fraction mineure

La fraction mineure, appelée aussi la fraction insaponifiable, de l'huile d'olive vierge représente 1 à 2% de son poids total et contient plus de 250 composés chimiques différents. Les constituants mineurs contribuent aux propriétés spécifiques de l'huile d'olive vierge : incluant sa stabilité oxydative, sa flaveur spécifique, aussi bien que sa couleur (Lopez et al., 2014). La concentration moyenne en constituants mineurs de l'huile d'olive vierge dépend, en plus des facteurs environnementaux et agronomiques, des facteurs technologiques (Frankel et al., 2013).

Les hydrocarbures (squalène et, en plus petite quantité, les caroténoïdes (le  $\beta$ -carotène et la lutéine)) sont les composés les plus abondants de la fraction mineure. Les autres constituants mineurs de l'huile d'olive vierge incluent les phytostérols, comme le  $\beta$ -sitostérol, le  $\Delta^5$ -avénasterol et le campestérol, les composés triterpéniques, sous la forme dialcools (érythrodiol et uvaol) ou acides (les acides oléanolique et maslinique), et les composés phénoliques qui représentent la fraction polaire. Les phénols lipophiles comprennent les tocophérols ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, et  $\delta$ -tocophérols) et des tocotriénols ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, et  $\delta$ -tocotriénol), avec l' $\alpha$ -tocophérol en tant que constituant prédominant dans l'huile d'olive vierge (Lopez et al., 2014).

Les composés phénoliques hydrophiles seront traités en détail dans le chapitre II.

#### 2.1.2.1. Hydrocarbures

Deux hydrocarbures, le squalène et le  $\beta$ -carotène (voir caroténoïdes), sont présents dans l'huile d'olive vierge. Le squalène est un hydrocarbure aliphatique insaturé, ayant 30 atomes de carbones et six doubles liaisons ( $C_{30}H_{50}$ , 2,6,10,15,19,23-hexaméthyl-2,6,10,14,18,22-tétracosane) (figure 6). Il est structurellement lié à la  $\beta$ -carotène, ubiquinol-10 (forme réduite de la coenzyme Q10), et les vitamines K1, D, et E (Psomiadou et Tsimidou, 2002 a et b).

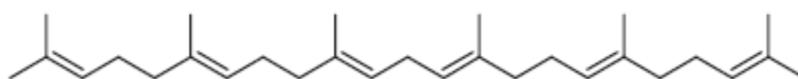


Figure 6: Structure chimique du squalène

Le squalène est le constituant majeur de la fraction insaponifiable (plus de 50%), et représente plus de 90% de la fraction des hydrocarbures (Lanzon et al., 1994). Sa teneur varie de 200-12000 mg/kg d'huile, avec une moyenne de  $\sim 5000$  mg/kg (Tsimidou, 2010). Le contenu en squalène dépend du type de cultivar (Manzi et al, 1998) et de la technologie d'extraction d'huile (Mariani et al., 1992).

Le squalène contribue à la stabilité oxydative de l'huile d'olive ; son rôle antioxydant est plus important à l'obscurité, et agit en synergie avec les composés phénoliques (Psomiadou et Tsimidou, 1999, 2002 a et b)

Chez l'homme, environ 60 à 85% de squalène alimentaire (jusqu'à 200 mg / jour) est absorbé, puis distribué par les lipoprotéines riche en triacylglycérol dans les tissus, avec une plus grande accumulation dans la peau (De Luca et Valacchi, 2010). Par ailleurs, et selon Smith *et al.* (1998), le squalène est partiellement responsable des effets thérapeutiques de l'huile d'olive, par son action chimiopréventive contre certains types de cancers.

### 2.1.2.2. Tocophérols et tocotriénols

Essentiel dans l'alimentation humaine, la vitamine E est un terme général utilisé pour décrire une famille chimique de 8 formes naturelles et différentes: 4 tocophérols ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - et  $\delta$ -tocophérols) et 4 tocotriénols ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, et  $\delta$ -tocotriénols) (Colombo, 2010 ; Niki et Traber, 2012). Les structures chimiques des tocophérols et des tocotriénols sont illustrées dans les figures 7 et 8.

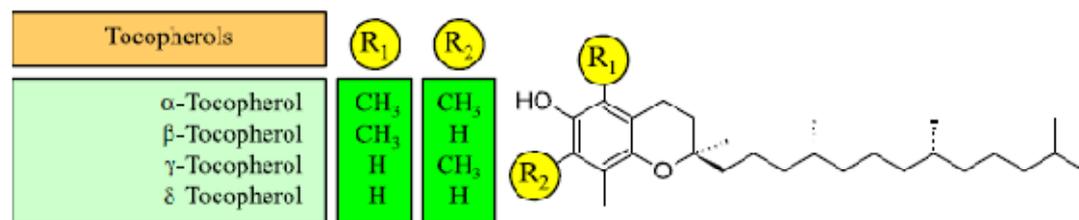


Figure 7 : Structure chimique des tocophérols

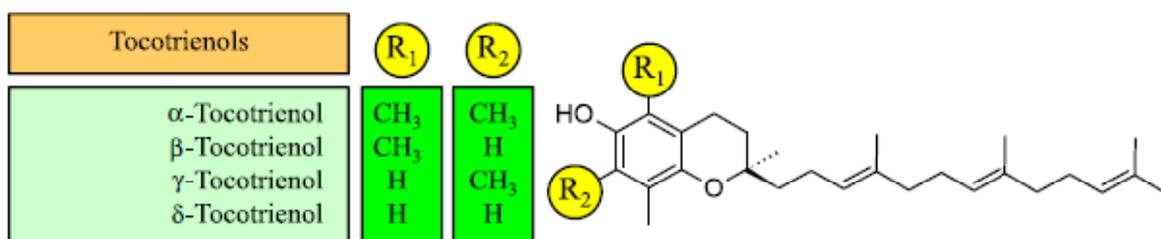


Figure 8 : Structure chimique des tocotriénols

L' $\alpha$ -tocophérol est biologiquement la forme la plus active de la vitamine E, et représente près de 95% du contenu total en vitamine E de l'huile d'olive vierge. Dans ce type d'huile, les concentrations en différentes formes de la vitamine E sont d'environ : 300 mg/kg d' $\alpha$ -tocophérol, 3 mg/kg d' $\alpha$ -tocotriénol, 4 mg/kg de  $\beta$ -tocophérol, 1 mg/kg de  $\beta$ -tocotriénol, 2 mg/g de  $\delta$ -tocophérol, 12 mg/kg de  $\gamma$ -tocophérol et 5 mg/kg de  $\gamma$ -tocotriénol. De nombreux facteurs influencent la concentration en tocophérols de l'huile d'olive vierge, et les plus prépondérants sont le type de cultivar, la région de la culture de l'olivier, le stade de maturité des olives, les méthodes de récoltes et les conditions d'extractions et de stockages de l'huile (Rigane *et al.*, 2013). Le profil qualitatif et quantitatif des tocophérols est utilisé par ailleurs pour l'authentification et l'évaluation de la qualité de l'huile d'olive vierge (Cunha *et al.*, 2006).

Les tocophérols sont de puissants antioxydants et jouent donc un rôle important dans la stabilité oxydative de l'huile d'olive. Toutefois, ces constituants n'ont pas tous le même pouvoir antioxydant. En effet,  $\delta$ -tocophérol est le constituant le plus actif que  $\gamma$  ou le  $\beta$ -tocophérol, et qui eux-mêmes sont plus actifs que l' $\alpha$ -tocophérol (Poisson et Narce, 2003). Les tocophérols par ailleurs agissent en synergie avec les composés phénoliques (Mateos et *al.*, 2003).

Les tocotriénols, de structure similaire aux tocophérols, ont une activité antioxydante globalement similaire, et ont une bonne activité anti-radicalaire (Poisson et Narce, 2003).

De point de vue nutritionnel, l'apport journalier recommandé en Vitamine E augmente quand le régime alimentaire est riche en acide gras insaturés. L'huile d'olive vierge semble avoir le ratio optimal  $\alpha$ -tocophérol/acide gras insaturés (Tsimidou, 2010).

L'action préventive des tocophérols contre les espèces réactives de l'oxygène (ERO), leur confère une activité biologique. En effet,  $\gamma$ -tocophérol et tocotriénols sont corrélés à la réduction du taux du cholestérol dans le sang (Mishima et *al.*, 2003) et peuvent, en outre, avoir des effets chimiopréventifs (Campbell et *al.*, 2003).

### 2.1.2.3. Pigments

Deux classes de pigments naturels sont présent dans l'huile d'olive vierge: les chlorophylles et les caroténoïdes (Boskou, 2002). La nature lipophile de ces pigments favorise leur passage dans l'huile au cours de l'extraction (Gallardo-Guerrero, 2002). Ces pigments sont responsables de la couleur de l'huile, qui varie du vert au jaune doré (Salvador et *al.*, 2000).

Le contenu en pigments de l'huile d'olive vierge est influencé, principalement, par la saison oléicole (Beltran et al, 2005), le type de cultivar, les conditions climatiques, le degré de maturité des olives et le processus d'extraction (Psomiadou et Tsimidou, 2001).

#### a) Chlorophylles

Parmi toutes les huiles végétales comestibles, la teneur en chlorophylles est la plus élevée dans l'huile d'olive vierge. Ces pigments sont des constituants très importants à considérer surtout pour la qualité organoleptique, puisqu'ils sont responsables de la couleur verdâtre de l'huile d'olive (Mínguez-Mosquera et *al.*, 1990). Par ailleurs, les chlorophylles jouent un rôle important dans la stabilité oxydative de l'huile, en raison de leur nature antioxydante à l'obscurité et pro-oxydante à la lumière (Tanouti et *al.*, 2010).

Les chlorophylles se trouvent sous forme de phéophytines. Parmi ces dernières, l' $\alpha$ -phéophytine est la prédominante (Rahmani et Csallany, 1991). La conversion de la chlorophylle native en phéophytines est liée aux conditions d'extraction (Schwartz et Lorenzo, 1990) et à l'activité enzymatique dans la pâte d'olive (Shioi et *al.*, 1996). En effet, cette conversion est favorisée par un milieu acide de la pâte (Moyano et *al.*, 2008).

Dans l'huile stockée à l'abri de la lumière, l' $\alpha$ -phéophytine est dégradée en produits dérivés, dont les principaux sont  $\alpha$ -pyrophéophytine, 151-OH-lactone  $\alpha$ -phéophytine et 132-OH-  $\alpha$ -phéophytine. Exposée à la lumière, l'huile subit un blanchiment suite à la dégradation des pigments chlorophylliens (Psomiadou et Tsimidou, 2002b).

**b) Caroténoïdes**

Les caroténoïdes sont des terpénoïdes polyénoïques avec 8 unités isoprènes condensés, contenant des doubles liaisons trans conjuguées. Ils comprennent la famille des carotènes (par exemple,  $\beta$ -carotène) et les xanthophylles (par exemple, la lutéine). La figure 9 illustre les structures chimiques de la lutéine et de la  $\beta$ -carotène. Les carotènes sont des hydrocarbures purs et ne contiennent pas d'atomes d'oxygènes, tandis que les xanthophylles contiennent des atomes d'oxygènes dans les groupements hydroxyles et/ou époxydes. Les caroténoïdes sont des constituants omniprésents dans toutes les membranes des organismes photosynthétiques et sont essentiels pour l'assemblage et la stabilité du complexe protéique, et pour la dynamique membranaire via les interactions caroténoïde-lipides-protéines dans les membranes thylacoïdes (Domonkos et *al.*, 2013). Les caroténoïdes ne peuvent être synthétisés par les vertébrés et doivent donc être apporté par l'alimentation (Lopez et *al.*, 2014).

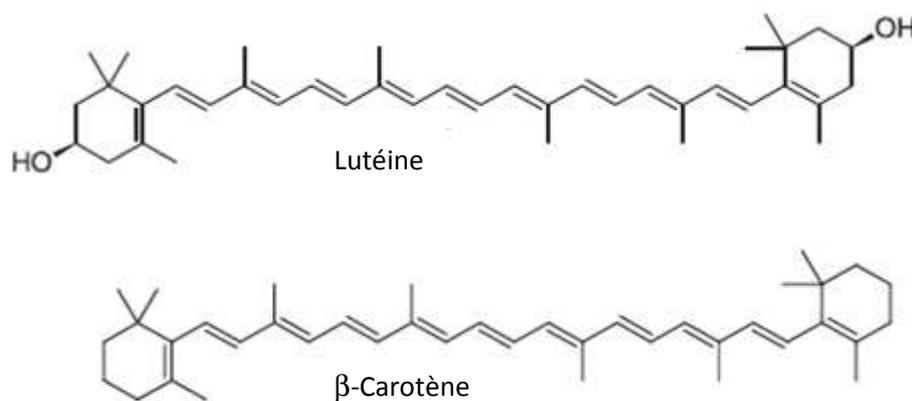


Figure 9 : Structure chimique de la Lutéine et de la  $\beta$ -carotène

Dans l'huile d'olive vierge, le contenu en caroténoïdes est rangé dans la gamme de 04 mg/kg pour le  $\beta$ -carotène à 10 mg/kg pour la lutéine, bien que l'huile d'olive vierge contient également la  $\beta$ -cryptoxanthine et 5,6-époxy xanthophylles, ainsi que la néoxanthine, la violaxanthine, la anthéroxanthine, et leurs furanoxides (Gandul-Rojas et Minguéz-Mosquera, 1996 ; Gallardo-Guerrero, 2002). Les caroténoïdes sont des inhibiteurs très efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens (Aparicio-Ruiz et Gandul-Rojas, 2012). Ils sont en outre responsables de la couleur jaune de l'huile (Morello et *al.*, 2004). Les caroténoïdes sont utilisés par ailleurs comme étant des marqueurs pour la différenciation variétale et de l'origine géographique des cultivars (Giuffrida et *al.*, 2007). Le rapport caroténoïdes/lutéine a été suggéré pour la détermination de stade de maturité des olives (Boskou, 2002).

Sur le plan thérapeutique, il a été constaté que la lutéine est le caroténoïde le plus abondant dans les lipoprotéines riche en triacylglycérol, après l'ingestion de l'huile d'olive vierge. Il existe par ailleurs des preuves cliniques que la lutéine, la  $\beta$ -carotène et les



(phytostérols) les plus fréquents dans le règne végétal. Les phytostérols dérivent du squalène et du groupe des terpènes. Ils sont structurellement similaires et contiennent quatre noyaux d'hydrocarbures fortement hydrophobes (noyau stéroïde plane), un groupement hydroxyle sur l'atome de carbone 3 du noyau A, et une chaîne latérale. Les phytostérols jouent un rôle important dans le contrôle de la fluidité et la perméabilité de la membrane des cellules végétales (Moreau et *al.*, 2002).

Dans l'huile d'olive vierge, les phytostérols sont présents sous deux formes : libre ou estérifiée, toutefois, la forme libre est la prédominante. Les phytostérols sont divisés en trois groupes : 4-desméthylstérol; 4-monométhylstérol; et 4,4'-disméthylstérol. Le 4-desméthylstérol est le groupe le plus abondant dans l'huile d'olive, sa teneur varie entre 1000 mg / kg à 2000 mg / kg (Aparicio et Luna, 2002). Les principaux composés de ce groupe, illustrés dans la figure 11, sont  $\beta$ -stostérol,  $\Delta^5$ -avénastérol et le campestérol (Matos et *al.*, 2007).

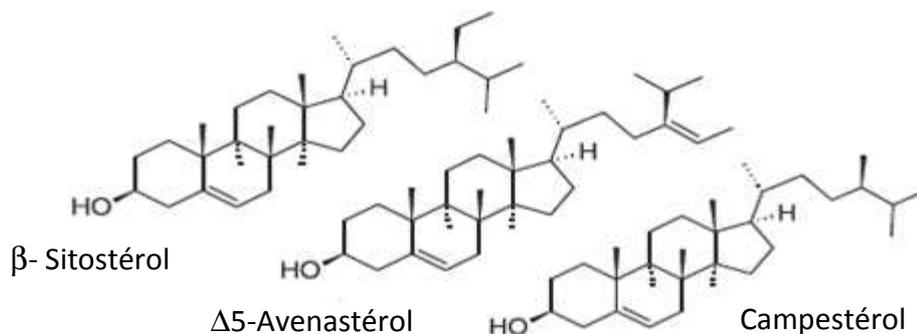


Figure 11 : Structure chimique des principaux phytostérols

Le  $\beta$ -sitostérol est le stérol le plus abondant dans l'huile d'olive vierge, représentant 80% à 92% des stérols totaux (au moins 1 000 mg / kg, avec un maximum de 3000 mg / kg). Le  $\Delta^5$ -avenastérol et le campestérol sont présent à des taux variant de 4 à 14% et de 0,5 à 4%, respectivement. Les phytostérols contribuent à la stabilité de l'huile d'olive vierge par inhibition des réactions de polymérisation au cours du chauffage à des températures de friture (Lopez et *al.*, 2014).

Le profil stérolique de l'huile d'olive vierge est affecté par le type de cultivar, le degré de maturation des olives, la région et la saison de production, la durée de stockage des olives et la technologie d'extraction de l'huile (Rivera del Alamo et *al.*, 2004 ; Sanchez-Casas et *al.*, 2004).

Le profil stérolique est utilisé par ailleurs pour la détection de l'adultération et le contrôle de l'authenticité de l'huile d'olive vierge (Garcia-Gonzalez et *al.*, 2007 ; Mathison et Holstege, 2013).

De point de vue thérapeutique, les phytostérols peuvent inhiber l'absorption intestinale du cholestérol, en diminuant par conséquent leur taux dans le plasma (Wong, 2001). Les phytostérols ont en outre une activité antioxydante, antibactérienne, anti-

inflammatoire et peuvent par ailleurs protéger contre certains cancers, tel que le cancer de sein, de colon et de prostate (Awad et Fink, 2000).

### 2.1.2.6. Composés triterpéniques

D'origine naturelle, les composés triterpéniques sous la forme de dialcools (Érythrodiol et uvaol, figure 12) ou acides (acides maslinique et oléanolique, figure 13) sont constitués d'un squelette de 30 atomes de carbone. Érythrodiol et uvaol sont deux composés triterpéniques qui sont largement répartis dans le règne végétal, soit sous une forme libre ou estérifiée à des acides gras, tandis que l'acide oléanolique et l'acide maslinique se trouvent sous forme d'acides libres ou en partie sous la forme de triterpénoïdes saponines (Stiti et Triki, 2007).

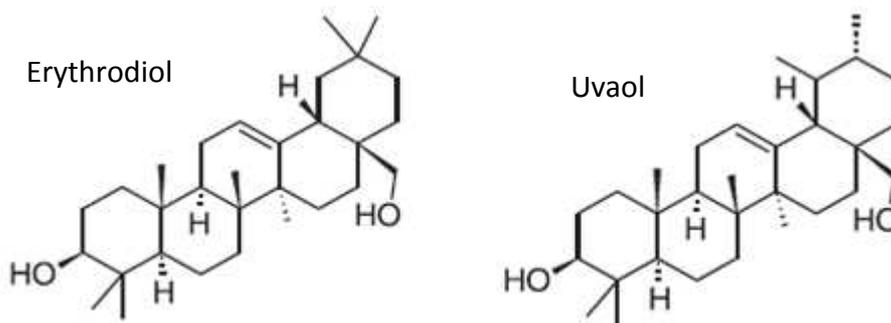


Figure 12 : Structure chimique des dialcools triterpénique

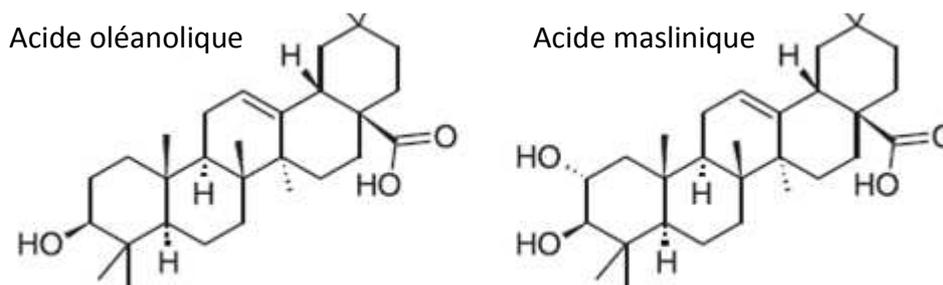


Figure 13 : Structure chimique des acides triterpéniques

Ensemble avec les stérols, l'érythrodiol et l'uvaol sont des marqueurs pertinents pour l'authentification de l'huile d'olive vierge et la détection de l'adultération. La somme des érythrodiol et uvaol dans l'huile olive vierge doit être inférieure à 4,5% de la teneur totale en stérols (Mathison et Holstege, 2013). Les concentrations de ces composés triterpéniques non stéroïdiens dans l'huile d'olive vierge sont d'environ 75 mg/kg d'érythrodiol, 20 mg/kg d'uvaol, 100 mg/kg d'acide oléanolique, 50 mg/kg d'acide maslinique, et 4 mg/kg d'acide ursolique (Lopez et *al.*, 2014). L'acidité de l'huile est le facteur principal contribuant à l'élévation de la teneur en acides triterpéniques (Perez-Camino et Cert, 1999).

### 2.1.2.7. Composés volatils et aromatiques

L'arôme de l'huile d'olive vierge est l'un des principales composantes de la qualité sensorielle de l'huile. Cet arôme est la résultante d'un mélange complexe de constituants chimiques volatils (Bianco et *al.*, 2006).

L'huile d'olive vierge extraite, par des techniques appropriées, à partir des olives saines à un stade de maturité optimal, contient des composés volatils dérivant principalement de la décomposition de l'acide linoléique et de l'acide  $\alpha$ -linoléique, par la voie de la lipoxygénase. Les composés aromatiques les plus abondants dans l'huile d'olive vierge sont l'hexanal, le (E) -2-hexéanal, (Z) -3-hexéanal, hexane-1-ol, (Z) -3-hexène-1-ol, l'acétate d'hexyle et l'acétate (Z) -3-hex-ényle. Ces composés sont responsables de la perception de l'arôme fruité et vert de l'huile d'olive vierge (Olias et *al.*, 1993).

Le profil de composés volatils de l'huile d'olive vierge est influencé par un certains nombre de facteurs, tels que le cultivar, le climat, le type du sol, le degré de maturation des olives et la technologie d'extraction de l'huile (Angerosa et *al.*, 2002).

Par ailleurs, de nombreux autres composés volatils, identifiés dans l'huile d'olive vierge, sont responsables de défauts sensoriels de l'huile. Ces constituants sont pour la plupart des acides, des esters, des aldéhydes, des alcools et des cétones (Morales et *al.*, 2005). Plusieurs facteurs sont responsables de la production de ces composés volatils : une sur-maturation des olives, une attaque importante des olives par des moisissures et des bactéries, le stockage prolongé des olives, et également par l'auto-oxydation des acides gras insaturés suite à des conditions de stockage inappropriées de l'huile (Angerosa, 2002).

# **CHAPITRE II**

## **Composés phénoliques de l'huile d'olive vierge**

## 1. Généralités sur les polyphénols

Les composés phénoliques sont les métabolites secondaires les plus répandus chez les végétaux. Leur répartition qualitative et quantitative varie selon les espèces, les organes, les tissus et les stades physiologiques. Au niveau cellulaire, les composés phénoliques s'accumulent principalement dans deux sites : la paroi cellulaire où sont présents les lignines, et la vacuole où sont stockés les phénols solubles (Macheix et *al.*, 2006). Les phénols ont des fonctions diverses et importantes telles que : le maintien de l'intégrité de la plante (lignines), la pigmentation floral (flavonoïdes), des antibiotiques (phytoalexines) ; et la défense des plantes contre les pathogènes ou les prédateurs, les radiations UV et les conditions thermiques externes (Dixon et Piava, 1995).

Plus de 8000 structures chimiques des phénols ont été caractérisées ; celles-ci varient de molécules phénoliques simples tel que 3,4-dihydroxyphényl-éthanol (hydroxytyrosol) jusqu'aux composés hautement polymérisés tels que les lignines (Dixon et Piava, 1995). Les composés phénoliques ont tous en commun la présence d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyliques. La figure 14 présente la structure chimique d'un phénol : un cycle benzénique dont l'un des 6 atomes de carbones porte un groupement OH. Les propriétés chimiques des polyphénols sont essentiellement celle du phénol lui-même (Dangles, 2006).

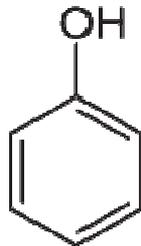


Figure 14 : Structure chimique d'un phénol

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C6 à des formes très polymérisées, ensuite par le degré de modifications de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation, de méthylation...), enfin par les liaisons possibles de ces molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines, autres métabolites secondaires pouvant être ou non des composés phénoliques) (Macheix et *al.*, 2006).

Les polyphénols, par leurs propriétés chimiques, sont à l'origine des caractéristiques spécifiques fondamentales liées à leur activité antioxydante et à leur auto-oxydation, à la qualité sensorielle des aliments, et à leur effet positif sur la santé. En effet, les polyphénols ont en commun deux propriétés fondamentales suivantes (Dangles, 2006) :

- *Les propriétés réductrices* : elles sont à la base de la capacité des polyphénols à piéger les espèces oxygénées réactives (activité antioxydante) et leur capacité à s'oxyder.

L'oxydation enzymatique des polyphénols, par la polyphénoloxydase (PPO) et la peroxydase (POD), est un phénomène important susceptible d'affecter la composition polyphénolique des aliments transformés et, par là même, leurs propriétés organoleptiques.

- *les propriétés complexantes*: la complexation métallique des polyphénols est susceptible de limiter l'absorption intestinale des ions métalliques d'importance biologiques, en particulier ceux de fer (effet anti nutritionnel).

Sur le plan sensoriel, les composés phénoliques confèrent aux produits végétaux frais et transformés certaines propriétés organoleptiques majeures. En effet, en plus de leurs contributions à la couleur et à l'arôme, ils jouent un rôle déterminant sur le plan gustatif, et tout particulièrement sur les sensations d'astringence et d'amertume (Cheynier et Sarni-Manchado, 2006).

Par ailleurs, et de point de vue thérapeutique, les effets sur la santé des polyphénols dépendent de leur niveau de consommation et de leur biodisponibilité, paramètres qui peuvent varier énormément d'un composé à un autre. D'une façon générale, le taux circulant des polyphénols sont relativement faibles (concentration maximales allant de 1 à 5  $\mu\text{mole. L}^{-1}$ ) et ne se maintiennent que par la consommation régulière de produits végétaux en raison de l'élimination rapides des métabolites plasmatiques. Bien que très abondant dans notre alimentation, certains polyphénols sont très mal absorbés voire pas absorbés du tout, si bien que leur impact potentiel se limite au tractus digestif (Manach *et al.*, 2006).

## 2. Composés phénoliques de l'olive

La présence des phénols dans les aliments est largement variable et atteint des teneurs élevées dans le fruit d'olivier (*Olea europaea*) et de son huile (Brenes *et al.*, 1999). Dans l'olive, la quantité des phénols varie de 0,5 à 2.5% du poids frais (Servili *et al.*, 2012), et ils se concentrent principalement dans l'épicarpe et la pulpe, à environ 90% de la quantité totale des phénols du fruit (VV. AA., 2003). Le type et la quantité de polyphénols de l'olive varient considérablement et dépendent de la variété, du stade de maturité, et des conditions environnementaux (Gutierrez-Rosales *et al.*, 2010). Parmi tous les composés phénoliques de l'olive, les sécoïridoïdes représentent le groupe le plus abondant. Ils sont produits du métabolisme secondaire des terpènes. Les principaux sécoïridoïdes sont l'oleuropéine, le deméthyleoleuropéine et le ligustroside (figure 15 ; Lopez *et al.*, 2014).

Parmi ces sécoïridoïdes, l'oleuropéine est le composé phénolique majeur, et il est responsable de l'amertume du fruit. Sur le plan chimique, l'oleuropéine est un ester de l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA) et l'acide l'élénoïque glucosé. L'oleuropéine est presque totalement absente dans l'huile d'olive, en raison de sa forte solubilité dans l'eau. Cependant, les dérivés de l'oleuropéine, issus de l'hydrolyse enzymatique de l'oleuropéine, sont les composés phénoliques les plus abondants dans l'huile d'olive vierge (Gutiérrez-Rosales *et al.*, 2003).

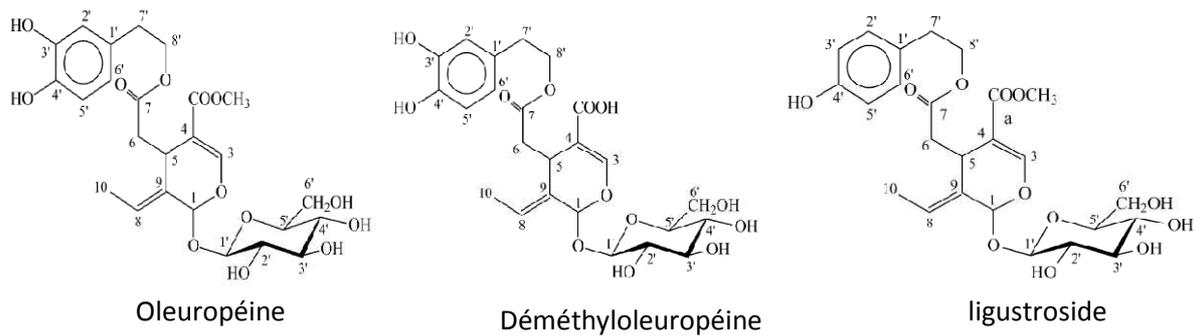


Figure 15 : Principaux sécoiridoïdes de l'olive

La biosynthèse de l'oleuropéine dans l'olive est complexe, et n'est pas encore bien élucidée. Nous décrivons ci-dessous, la voie métabolique (anabolique et catabolique) de l'oleuropéine proposée par Gutierrez-Rosales et *al.*, (2010). Les composés phénoliques impliqués dans le métabolisme de l'oleuropéine sont le précurseur ester oléoside-11-méthyle, le tyrosol, ligustroside + iso-ligustroside, l'oleuropéine + oleuroside, et les produits de l'hydrolyse enzymatique dérivés de l'activité de la  $\beta$ -glucosidase : acide l'élénelique, l'oleuropéine aglycone (3,4-DHPEA-EA), ses formes dialdéhydique (3,4-DHPEA-EDA), et les ligustrosides aglycones correspondants (*p*-HPEA-EA et *p*-HPEA-EDA).

La figure 16 illustre la voie anabolique et catabolique de l'oleuropéine. Dans la voie anabolique, l'ester oléoside-11-méthyle est converti par glucosylation en oléoside 7- $\beta$ -1-D-glucopyranosyl-11-méthyle, ce dernier est transformé en ligustroside après son estérification par le tyrosol. Cet ester est ensuite hydroxylé pour former l'oleuropéine. Dans la voie catabolique, l'oleuropéine et le ligustroside sont hydrolysés, par la  $\beta$ -glucosidase, en leurs formes aglycones aldéhydiques (3,4-DHPEA-EA, *p*-HPEA-EA) et dialdéhydiques (3,4-DHPEA-EDA, *p*-HPEA-EDA). L'oleuropéine est par ailleurs hydrolysée par l'estérase en oléoside-11-méthyle, celui-ci est transformé par la suite en acide l'élénelique par la  $\beta$ -glucosidase.

L'accumulation de l'oleuropéine dans l'olive est la résultante d'un équilibre entre la synthèse et la dégradation de ce composé. En effet, l'oleuropéine atteint des teneurs élevées dans les olives immatures, puis diminue rapidement pour atteindre des valeurs beaucoup plus faibles au début de la maturation des olives. Ainsi, les teneurs faibles en oleuropéine au stade initial de la maturation est dû à un déséquilibre entre les voies cataboliques et anaboliques, en faveur de la première (voie catabolique). De plus, la transformation rapide du précurseur de l'oleuropéine par la  $\beta$ -glucosidase contribue à peine à l'accumulation de l'oleuropéine. Par ailleurs, l'hydrolyse de l'oleuropéine par la  $\beta$ -glucosidase explique les teneurs élevées en l'oleuropéine aglycone enregistrées au début de la maturation.

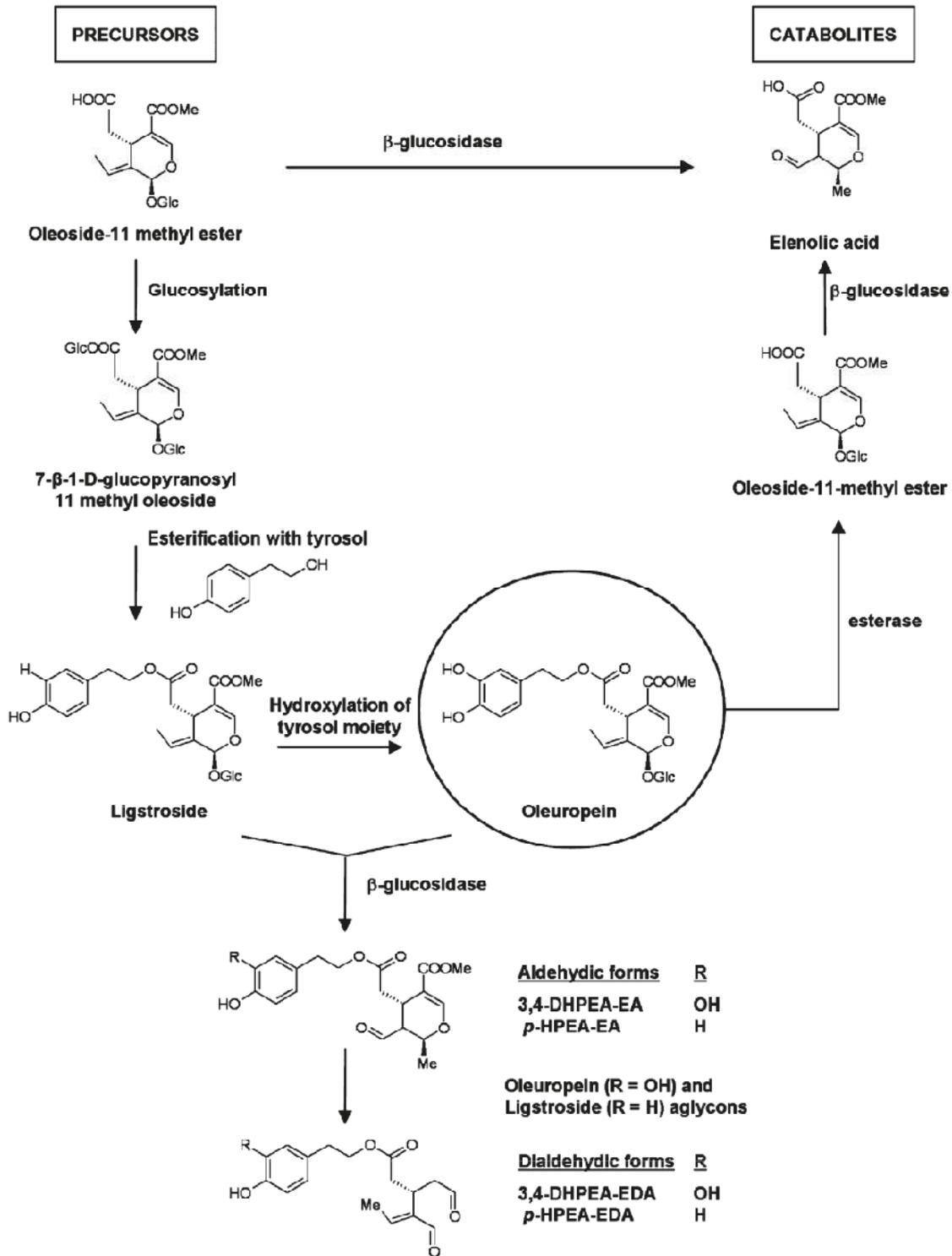


Figure 16 : Métabolisme de l'oleuropéine dans l'olive (Gutierrez-Rosales et al., 2010)

### 3. Composés phénoliques de l'huile d'olive vierge

L'huile d'olive vierge est la seule huile végétale qui contient des quantités appréciables en phénols totaux (Gomez-alonso et al., 2002) ; leurs teneurs peuvent en effet dépasser 1500 mg/kg (Lopez et al., 2014). Le tableau III montre les teneurs moyennes en polyphénols totaux de l'huile d'olive vierge de 25 variétés d'oliviers cultivés.

Tableau III : Teneurs en polyphénols totaux de l'huile d'olive vierge de 25 variétés d'oliviers cultivées (Segura-Carretero et al., 2010)

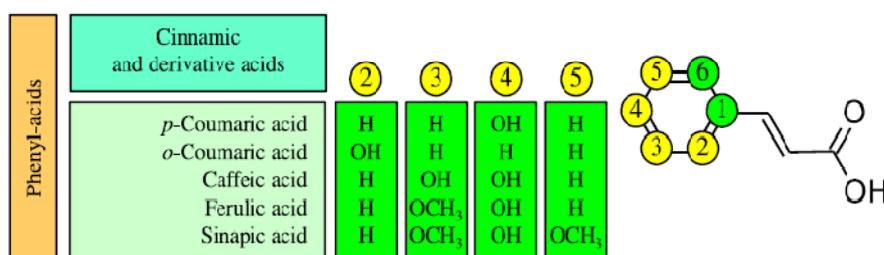
Variétés	Teneurs (mg/kg) acide caféique	Catégories (mg/kg) acide caféique	Variétés	Teneurs (mg/kg) acide caféique	Catégories (mg/kg) acide caféique
Ayrouni	870	>600	Frantoio	360	>300-450
Picholine Marocaine	720		Pendolino	310	
Pajarero	680		Lechin de Granada	310	
Genovesa	540		Memecik	300	
Empeltre	530	>300-450	Picudo	300	150-300
Cornicabra	500		Hojiblanco	200	
Picual	490		Jaropo	190	
Manzanilla de Sevilla	470		Arbiquina	170	
Caninese	455		Sevillenca	150	
Lechin de Sevilla	450		Nevadillo	150	
Kalmon	360		>300-450	Itrana	
Zalmati	360	Verdial de Vélez		120	

### 3.1. Structure chimique des phénols

Les composés phénoliques de l'huile d'olive vierge sont dérivés principalement des oléosides (les phénols glycosidés, principalement l'oleuropéine et ligustroside) et des lignanes contenus dans les fruits d'olives (Gómez-Rico et al., 2008). Ils forment une classe hétérogène d'au moins 36 constituants différents. En tenant compte des similarités de leurs structures chimiques, les composés phénoliques sont classés dans six principaux groupes : les acides phénoliques, les alcools phénoliques, les hydroxy-isochromanes, les flavonoïdes, les sécoïridoïdes et les lignanes. Les sécoïridoïdes et les lignanes sont les plus abondants (Bendini et al., 2007).

#### 3.1.1. Acides phénoliques

Les acides phénoliques (figure 17) sont présents sous deux formes moléculaires distinctes : hydroxycinnamique et hydrobenzoïque. Appartiennent à ce groupe de phénols : l'acide caféique, vanillique, *p*-coumarique, l'*o*-coumarique, protocatéchique, sinapique, les acides *p*-hydroxybenzoïque et gallique. Les acides féruliques et cinnamiques sont également présent, mais à de faibles quantités (moins de 1 mg/kg huile d'olive vierge) (Lopez et al., 2014).



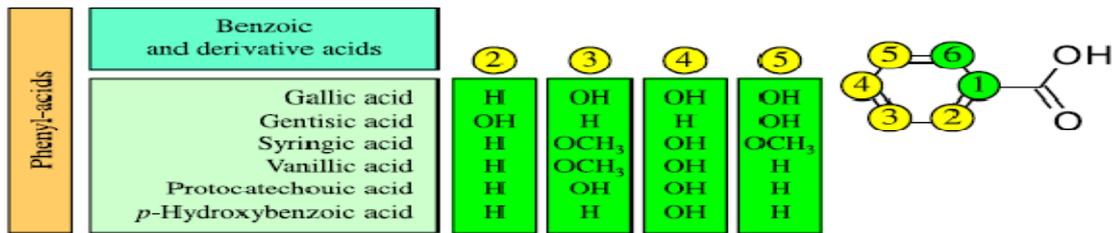


Figure 17 : Acides phénoliques

### 3.1.2. Alcools phénoliques

Les principaux alcools phénoliques (figure 18) de l'huile d'olive vierge sont 3,4-dihydroxyphényl éthanol (3,4-DHPEA) ou l'hydroxytyrosol, et p-hydroxy-phényl éthanol (p-HPEA) ou tyrosol, leurs teneurs atteignent respectivement 200 et 180 mg/kg (Lopez *et al.*, 2014). Les alcools phénoliques sont présents en faibles quantités dans les huiles fraîches. Leurs concentrations augmentent au cours du stockage de l'huile, suite à l'hydrolyse des sécöiridoïdes, contenant le 3,4-DHPEA et p-HPEA dans leur structure moléculaire (Brenes *et al.*, 2001).

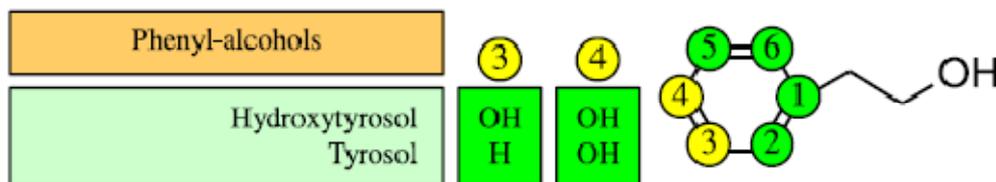


Figure 18 : Alcools phénoliques

### 3.1.3. Hydroxy-isochromanes

Deux hydroxy-isochromanes ont été identifiés et quantifiés dans l'huile d'olive vierge (figure 19) : hydroxytyrosol estérifié à benzaldéhyde et l'hydroxytyrosol estérifié à vanilline; leurs teneurs peuvent atteindre respectivement 0,4 et 1,5 mg/kg (Lopez *et al.*, 2014). Ils sont formés au cours de l'extraction de l'huile par réaction entre l'hydroxytyrosol et le benzaldéhyde ou vanilline (Bendini *et al.*, 2007). En effet, pendant le malaxage de la pâte d'olive les teneurs en l'hydroxytyrosol et en composés carbonylés augmentent par des processus hydrolytiques, due à l'activité de la β-glucosidase et de l'estérase, favorisant par conséquent la présence de tous les composés nécessaires à la formation des dérivés d'isochromanes (Bianco *et al.*, 2001).

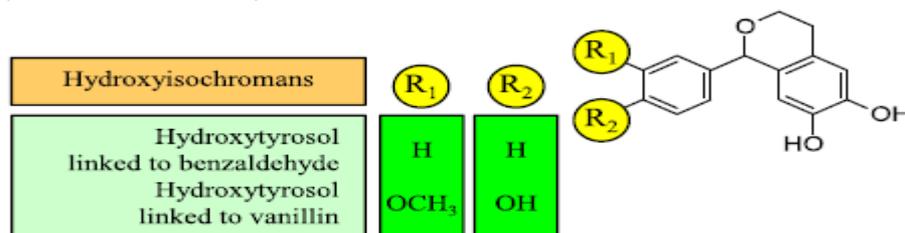


Figure 19 : Hydroxy-isochromanes

**3.1.4. Flavonoïdes**

Les flavonoïdes incluent les flavones, les flavonols, les flavanones, les flavanols, les anthocyanes et les dérivés glucosidiques (comme la lutéoline-7-glucoside et de la rutine) (Tripoli et *al.*, 2005). Les flavonoïdes majeurs de l'huile d'olive vierge sont la lutéoline et l'apigénine (figure 20) ; leurs teneurs peuvent atteindre 10 et 03 mg/kg respectivement (Lopez et *al.*, 2014). La lutéoline est issue de la rutine ou de la lutéoline-7-glucoside, tandis que l'apigénine est produite à partir de l'apégénine-glucoside (Segura carretero et *al.*, 2010).

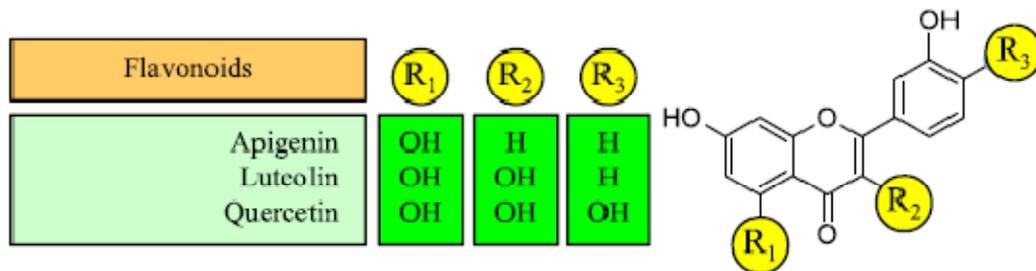


Figure 20 : Flavonoïdes

**3.1.5. Sécoiridoïdes**

Les sécoiridoïdes sont constitués d'un alcool phényléthylique (tyrosol ou de l'hydroxytyrosol), de l'acide élénolique et, éventuellement, d'un résidu glucosidique. Les sécoiridoïdes représentent 80 à 90% de la fraction phénolique totale de l'huile d'olive vierge. Les sécoiridoïdes se trouvent sous deux formes (Lopez et *al.*, 2014) :

- La forme dialdéhydrique des sécoiridoïdes (figure 21) est la plus abondante, et est représentée par décarboxyméthyle acide l'élénelique lié à l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA-EDA) ou au tyrosol (p-HPEA-EDA), leurs teneurs peuvent atteindre respectivement 600, 400 mg/kg ;
- La forme aglycone des sécoiridoïdes (figure 22) est représentée par l'oleuropéine aglycone (3,4-DHPEA-EA), ligustroside aglycone (p-HPEA-EA) et l'hydroxytyrosol acétate, leurs teneurs maximales dans l'huile d'olive vierge sont respectivement 300, 50, et 15 mg/kg.

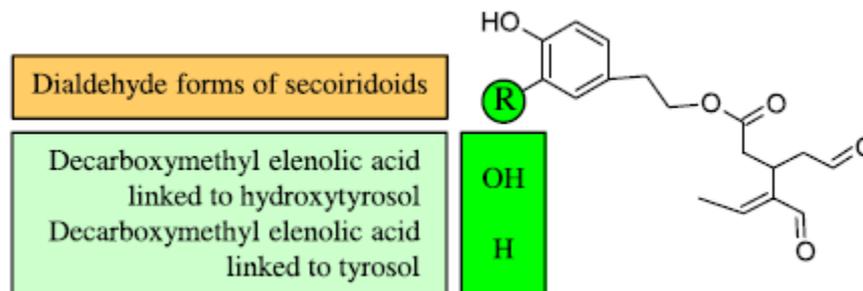


Figure 21 : Formes dialdéhydriques des sécoiridoïdes

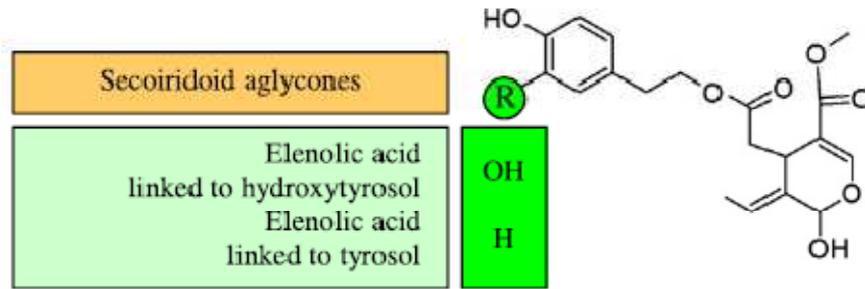


Figure 22 : Sécoiridoïdes aglycones

**3.1.6. Lignanes**

Ce groupe de composés phénoliques englobe (+) –pinoresinol, 1-(+)-acétoxy-pinoresinol et 1-(+)-hydroxy-pinoresinol (jusqu'à 180, 80, et 20 mg/kg, respectivement) (Lopez et al., 2014). Les lignanes sont présents dans l'endocarpe et absents dans la pulpe et les feuilles. Leur présence dans l'huile peut en effet être due à la rupture du noyau au cours du broyage des olives. Ces composés peuvent être utilisés donc comme un indice des conditions de broyage et du ratio pulpe/graines (Owen et al., 2000). La structure chimique des lignanes est illustrée dans la figure 23.

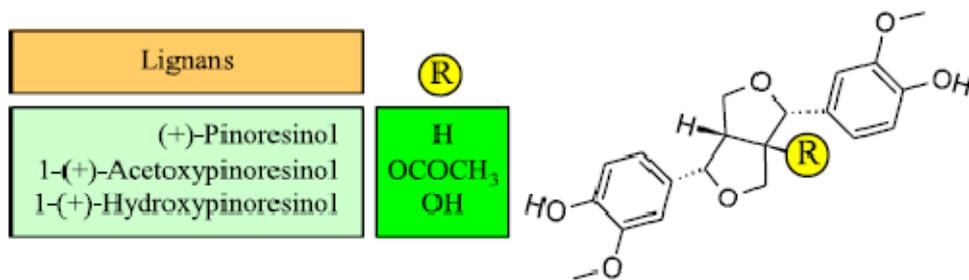


Figure 23 : Lignanes

Les teneurs maximales en composés phénoliques de l'huile d'olive vierge de quelques variétés d'oliviers du bassin méditerranéen sont rapportées dans le tableau IV.

Tableau IV : Teneurs en composés phénoliques individuels de quelques cultivars d'oliviers (mg/kg)

	Azeradj <sup>(1)</sup>	Arbequina <sup>(2)</sup>	Hojiblanca <sup>(2)</sup>	chemlali <sup>(3)</sup>	Chetoui <sup>(4)</sup>	Leccione <sup>(5)</sup>	Rosselino <sup>(5)</sup>	Oueslati <sup>(6)</sup>
hydroxytyrosol	5,9	4,1	5,50	2,8	231	17,9	0,6	7,2
tyrosol	21	1,57	5,71	9,5	54,3	11,4	3,7	2,4
DOA	52	116	352	12,6	67	42,9	traces	183,4
D-Lig-Agl	18	4,6	25	31,2	/	/	/	16,1
Ol Agl	17,6	5,8	315	32,8	736	266	7.9	222,6
Lig Agl	8,0	1,8	38	19,7	65	/	/	9,9
Pin	4,2	4,1	1,02	/	/	/	/	1,23
Lut	2,7	2,3	5,03	/	/	n.d	3,5	0,74

DOA, décarboxyméthyle oleuropéine aglycone ; D-Lig-Agl, décarboxyméthyle ligustroside aglycone ; Ol Agl, oléuropéine aglycone ; Lig Agl, ligustroside aglycone ; Pin, pinoresinol ; Lut, lutéoline

(1)Bakhouch (2013 ; 2015) ; (2) Gracia-Villalba et al., 2010 ; (3) Baccouri, 2008 ; (4) Ben Youssef et al., 2010 ;

### 3.2. Propriétés des composés phénoliques

Les biophénols de l'huile d'olive vierge sont particulièrement importants en raison d'une part, de leur rôle positif sur la qualité sensorielle et la stabilité oxydative de l'huile, et d'autre part, pour leurs effets bénéfiques sur la santé.

#### 3.2.1. Propriétés antioxydantes

##### 3.2.1.1. Stabilité oxydative de l'huile

L'oxydation est l'une des plus importantes réactions d'altération des lipides alimentaires. En effet, l'oxydation des lipides génèrent des radicaux libres, dont le radical peroxy  $ROO^\bullet$  est le plus abondants. Ces radicaux libres sont responsables de la propagation et de l'accélération des réactions d'oxydation, donc de l'altération des qualités nutritionnelles et sensorielles des denrées alimentaires. Les antioxydants alimentaires, les plus importants sont les tocophérols, la vitamine C, les caroténoïdes et les polyphénols, et jouent un rôle protecteur contre les réactions d'oxydation (Berset, 2006).

Les composés phénoliques sont de puissants antioxydants naturels (Lopez et al., 2014). Ils sont en effet des pièges à radicaux libres. La figure 24 illustre le mécanisme antioxydant des composés phénoliques. Ces composés cèdent un atome hydrogène aux peroxydes lipidiques, en les stabilisant sous forme d'hydroperoxydes  $ROOH$ , et bloquent par conséquent les réactions de propagation en chaîne de l'oxydation. Le dérivé phénolique formé est stable. Cet échange d'atome d'hydrogène retarde significativement la propagation de l'oxydation (Servilli et al., 2014).

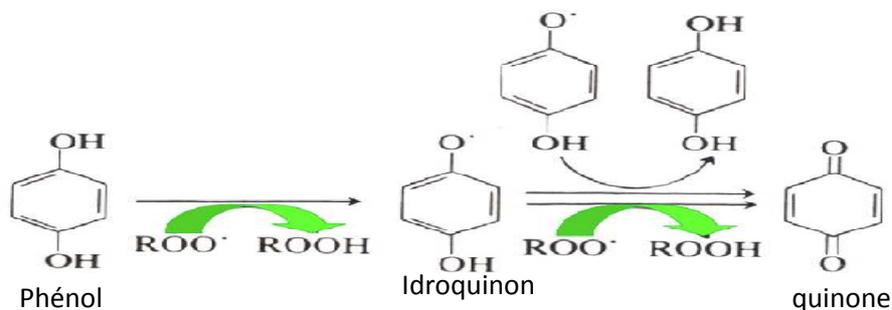


Figure 24 : Mécanisme antioxydant des phénols

En outre, les polyphénols peuvent inhiber l'oxydation des lipides de façon indirecte en désactivant l'oxygène singulet, oxydant très puissant des acides gras insaturés, ou en chélatant les métaux de transition ( $Fe^{+3}$ ,  $Cu^+$ ) qui accélèrent fortement l'auto-oxydation des lipides. Certains, enfin, sont des inhibiteurs des enzymes d'oxydation, en particulier la lipoxygénase ou la cyclo-oxygénase (Pokorny, 2003).

Cependant, la durée de protection des corps gras alimentaires par des antioxydants est temporaire, car ces derniers sont consommés jusqu'à leur disparition complète par le piégeage des radicaux libres. Tant que l'antioxydant est présent dans l'huile, le processus d'oxydation se limite à la phase d'initiation. Dès que ce dernier est entièrement consommé, l'oxydation s'accélère brutalement (Pokorny, 2003).

Les composés phénoliques n'ont pas tous le même pouvoir antioxydant. En effet, dans le cas de l'huile d'olive vierge, l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA), décarboxyméthyle oleuropéine aglycone (3,4-DHPEA-EDA) et oleuropéine aglycone (3,4-DHPEA-EA) sont respectivement les antioxydants les plus puissants (Carrasco-Pancorbo et *al.*, 2005). Cependant, les composés phénoliques de la famille du tyrosol (monohydroxylés) sont moins actifs que ceux de la famille de l'hydroxytyrosol (Baldioli et *al.*, 1996; Gennaro et *al.*, 1998; Tova et *al.*, 2002; Tovar et *al.*, 2001). Enfin, la lutéoline, appartenant au groupe des flavonoïdes, a une activité antioxydante similaire à celle de l'hydroxytyrosol (Mateos et *al.*, 2003).

Le test de stabilité oxydative, exprimé par le temps d'induction, permet d'évaluer la vitesse à laquelle les huiles deviennent rances. Ainsi, le temps d'induction est d'autant plus élevé que l'huile est plus riche en composés phénoliques totaux, signifiant donc que les réactions de rancissement sont retardées (Bendini et *al.*, 2010). Tableau V montre les teneurs en composés phénoliques de l'huile d'olive vierge et leurs valeurs respectives de la stabilité oxydative, de quelques variétés d'oliviers.

Tableau V : Teneur en composés phénoliques et la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge de quelques variétés d'oliviers

Variétés	phénols totaux (mg/kg) acide caféique	stabilité oxydative (h)
Cornicabra <sup>(3)</sup>	630	188
Zarrazi <sup>(7)</sup>	543	100
Fakhari <sup>(7)</sup>	511	79,5
Morisca et Carrasquena (1)	336	72
Koroneiki <sup>(4)</sup>	236	59
Azeradj <sup>(2)</sup>	222	32
Arbiquina <sup>(4)</sup>	108	14,6

(1) De Mendoza (2013) ; (2) Bakhouch et *al.*, 2015 ; (3) Savador et *al.*, 2001 ; (4) Allalout et *al.*, 2011 ; (5) Baccouri et *al.*, 2008 ; (6) Ben Youssef et *al.*, 2010 ; (7) ; Oueslati et *al.*, (2009)

### 3.2.1.2. Propriétés thérapeutiques

Les polyphénols suscitent depuis une dizaine d'années un intérêt croissant de la part de nombreux chercheurs et des industries alimentaires. La principale raison de cet intérêt est la reconnaissance de leurs propriétés antioxydantes et leur implication probable dans la prévention des diverses pathologies dégénératives associées au stress oxydant (Manach et *al.*, 2006).

Le stress oxydatif est le dysfonctionnement du métabolisme de l'oxygène générant en excès des espèces chimiques réactives connues sous le nom ERO (espèces réactives de l'oxygène), parmi lesquelles se trouvent les radicaux libres (tels que °OH, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup>), et les produits non radicalaires (tels que, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>H). Ces espèces chimiques, et particulièrement les espèces radicalaires, créent des dommages oxydatifs au niveau des macromolécules biologiques (ADN, lipides, protéines), qui peut perturber considérablement la machinerie cellulaire. Le stress oxydatif est impliqué dans de nombreuses pathologies

(athérosclérose, diabète, maladies neurodégénératives, cancer...) et dans le processus du vieillissement (Gardès-Albert et *al.*, 2003).

Les composés phénoliques de l'huile d'olive vierge sont bien absorbés dans l'intestin et entrent dans la circulation sanguine en améliorant par conséquent le pouvoir antioxydant de l'organisme avec des effets bénéfiques sur la santé (Vissers et *al.*, 2004 ; Oliveras-López et *al.*, 2014). Les sécoiridoïdes peuvent en effet subir une hydrolyse, sous les conditions gastriques, pour donner des concentrations croissantes en leurs dérivés, tels que l'hydroxytyrosol et tyrosol. Ces dérivés de sécoiridoïdes ont une efficacité d'absorption intestinale d'environ 55 à 66%, et un taux d'excrétion de 5 à 16% de la quantité totale ingérée (Lopez et *al.*, 2014).

Dans ce contexte, nous citons ci-dessous les principaux résultats récents rapportés par de nombreux auteurs sur les effets thérapeutiques des composés phénoliques de l'huile d'olive vierge.

Les composés phénoliques, principalement l'oleuropéine et de l'hydroxytyrosol, améliorent la concentration en lipoprotéines de haute densité (HDL) et inhibent l'agrégation plaquettaire, ces deux paramètres sont reconnus pour leur rôle protecteurs contre les maladies cardiovasculaires (Vissers et *al.*, 2004 ; Cicerale et *al.*, 2009 ; Hubbard et *al.*, 2003 ; Hubbard et *al.*, 2004). Les composés phénoliques, par ailleurs, en neutralisant les radicaux libres, jouent un rôle potentiel dans la prévention du cancer (Fabiani et *al.*, 2006 ; Covas, 2008), en particulier le cancer du sein (Garcia-Gonzalez et *al.*, 2008, García-Villalba et *al.*, 2010 ; Lozano-Sanchez et *al.*, 2010).

D'autres effets préventifs et thérapeutiques, attribués à certains composés phénoliques (oleuropéine, verbascoside, hydroxytyrosol et tyrosol), ont été aussi mis en évidence: une activité antivirale et antibactérienne ; des effets bénéfiques sur la sensibilité à l'insuline (Tierney et *al.*, 2007 ; Schroder et *al.*, 2007), sur la maladie de Parkinson (Perez-Jiménez et *al.*, 2005) et sur les maladies auto-immunes telles que la polyarthrite rhumatoïde (Alarcon de la Lastra et *al.*, 2001). L'apigénine-7-glucoside a été révélé efficace pour lutter contre la maladie d'Alzheimer (Patil et *al.*, 2003 ; Pasinetti et *al.*, 2008) ou les maladies du foie (Zheng et *al.*, 2005 ; Assy et *al.*, 2009). La lutéoline-7-glucoside permet d'éviter la prolifération anormale des cellules musculaires lisses aortiques vasculaires, une cause courante de la pathogenèse de l'athérosclérose tels que la resténose (Kim et *al.*, 2006).

Enfin, les composés phénoliques sont également impliqués dans la prévention de l'obésité et du syndrome métabolique (Babio et *al.*, 2009 ; Soriguer et *al.*, 2007).

### 3.2.2. Propriétés sensorielles

Les composés phénoliques confèrent à l'huile d'olive vierge les attributs sensoriels positifs, l'amer et le piquant (Angerosa et *al.*, 2000 ; Salvador et *al.*, 2003 ; Gómez-Rico et *al.*, 2008). Ainsi, l'attribut amer est associé principalement aux dérivés de l'oleuropéine aglycones, en particulier le décarboxyméthyle oleuropéine aglycone et l'oleuropéine aglycone (Gutiérrez-Rosales et *al.*, 2003). Cependant, l'intensité de la perception sensorielle

du piquant est attribuée aux dérivés de ligustroside aglycone, en particulier à la teneur en décarboxyméthyle ligustroside aglycone (Andrewes et al., 2003). Toutefois, la famille de l'hydroxytyrosol possède une forte influence sensorielle que la famille de tyrosol (Baldioli et al., 1996; Gennaro et al., 1998; Tovar et al., 2002; Tovar et al., 2001).

### 3.3. Facteurs influençant la composition phénolique de l'huile d'olive vierge

La fraction phénolique de l'huile d'olive vierge est influencée par de nombreux facteurs agronomiques et technologiques, les plus étudiés sont : la variété d'olivier ; le degré de maturité des fruits ; les conditions pédoclimatiques ; l'irrigation et le processus technologique d'extraction de l'huile ; en particulier le broyage des olives, le malaxage de la pâte d'olive et le système de séparation des phases (Fregapane et Salvador, 2013).

#### 3.3.1. Facteurs Agronomiques

##### 3.3.1.1. Variété d'olivier

La variété d'olivier est l'un des principaux facteurs influençant la teneur et le profil en composés phénoliques de l'huile d'olive vierge. En effet, la variété détermine les composés précurseurs et les activités enzymatiques responsables de la synthèse, et par la suite de la transformation des composés phénoliques tout au long du processus d'extraction (Fregapane et Salvador, 2013).

A l'intérieur du même cultivar, une relation étroite a été observée entre la teneur en l'oléoside, principalement l'oleuropéine et le ligustroside, dans le fruit et la concentration en composés phénoliques dans l'huile d'olive vierge extraite. Dans le cas des différentes variétés d'oliviers, le ratio entre la teneur en phénols dans l'olive et dans l'huile d'olive vierge peut varier considérablement (à titre d'exemple, de 2,3 pour Picudo à 28 pour Picolimon) (Gómez-Rico et al., 2008). Cette différence a été attribuée à la concentration en enzymes et à leurs activités spécifiques dans chaque cultivar (Ryan et al., 2002; Sanchez et Harwood, 2002 ; Romero-Segura et al., 2009).

##### 3.3.1.2. Maturation des olives

Le stade de maturité des olives influence la teneur en composés phénoliques de l'huile d'olive vierge (Servili et al., 1999 ; Morelló et al., 2005; Salvador et al., 2001). En effet, au cours de la maturation, la concentration en phénols totaux augmentent pour atteindre des valeurs maximales au stade tournant, puis diminue fortement à mesure que la maturation des fruits progresse (Amiot et al., 1989), pour enregistrer enfin des teneurs les plus faibles au stade noir (Brenes et al., 1999 ; Tovar et al., 2002 ; Morelló et al., 2004). Cette baisse importante des composés phénoliques concerne particulièrement les composés dérivés des sécoiridoïdes, l'hydroxytyrosol et le tyrosol (Gómez-Rico et al., 2006). La diminution de la concentration en composés phénoliques de l'huile extraite des olives en cours de maturation peut être conférée d'une part, à la diminution de leurs précurseurs présents dans l'olive, tel que l'oleuropéine et le ligustroside, et d'autre part à une baisse de l'activité des enzymes hydrolytiques (Briante et al., 2002; Gómez-Rico et al., 2008) et à

l'augmentation de l'activité de la polyphénoloxydase (PPO) responsable de l'oxydation des composés phénoliques (Dangeles, 2006).

En raison des propriétés très bénéfiques des composés phénoliques (sensorielles, antioxydants, thérapeutiques), Beltrán et *al.*, (2005) ont suggéré, pour chaque cultivar, la détermination du stade de maturité approprié, pour la récolte des olives, permettant l'obtention des huiles d'olive vierge riches en ces biomolécules.

### 3.3.1.3. Irrigation

La concentration en phénols de l'huile d'olive vierge est fortement affectée par la quantité d'eau disponible et sa distribution durant le cycle végétatif de l'olivier. Généralement, la teneur en composés phénolique de l'huile d'olive vierge diminue avec l'augmentation de la dose d'irrigation. Ainsi, l'hydroxytyrosol et les autres dérivés des sécoiridoïdes sont les composés phénoliques les plus affectés (Fregapane et Salvador, 2013).

### 3.3.1.4. Localisation géographique

La localisation géographique du cultivar d'olivier influence considérablement les caractéristiques spécifiques de l'huile d'olive vierge qu'en issues (Petraakis et *al.*, 2008). En effet, dans le cas de la fraction phénolique de l'huile, à l'exception des flavonoïdes, des variations quantitatives des composés phénoliques individuels ont été enregistrées entre les différentes zones géographiques. Cependant, le profil phénolique demeure identique (Taamalli et *al.*, 2010 ; Taamalli et *al.*, 2011 ; Alkan et *al.*, 2012 ; Bakhouch et *al.*, 2013).

### 3.3.1.5. Conditions climatiques

La teneur en composés phénoliques de l'huile d'olive vierge est influencée par la température ambiante et les quantités de pluies. Dans le cas de ce dernier facteur, un déficit hydrique génère une situation de stress induisant la production des composés phénoliques. Par ailleurs, pendant les saisons caractérisées par le gel, les teneurs en phénols totaux de l'huile diminuent fortement, particulièrement les dérivés des sécoiridoïdes (3,4-DHPEA-EDA, p-HPEA-EDA, p-HPEA-EA, et de 3,4-DHPEA-EA). Cette baisse importante en composés phénoliques a été expliquée par l'action des polyphénol-oxydase (PPO), dont l'activité augmente dans les tissus qui ont subi un endommagement mécanique par les cristaux de glace formés dans les tissus parenchymateux du fruit (Romero et Motilva, 2010). En effet, la PPO, en présence de l'oxygène, catalyse l'hydroxylation des monophénols en o-diphénols, suivi de l'oxydation de l'o-diphénols en o-quinones qui se polymérisent en mélanines, pigments hétérogènes noir, brun ou rouge (Ortega-Garcia et *al.*, 2010).

### 3.3.1.6. Influence des insectes ravageurs

La mouche d'olive (*Bactrocera oleae*) est l'insecte nuisible le plus dévastateur des olives dans la région méditerranéenne (Ochando and Reyes, 2000). La sévérité des dégâts occasionnés par ce ravageur dépend : de son stade de développement, de son degré d'infestation et de la variété d'olive (Tamendjari et *al.*, 2004a,b; Pereira et *al.*, 2004). Les

huiles, issues des olives fortement détériorées par cet insecte, sont fortement altérées. En effet, dans le cas des composés phénoliques, leurs teneurs diminuent considérablement à mesure que le taux d'infestation augmente (Tamendjari et *al.*, 2004 a,b ; Mraicha et *al.*, 2010).

### 3.3.2. Facteurs technologiques

L'huile d'olive vierge est produite exclusivement par un procédé mécanique et à froid. Les étapes du processus de production de l'huile incluent la récolte, le lavage, le broyage des olives, le malaxage de la pâte d'olive, la séparation des phases (l'huile, les margines et le grignon), le stockage, la filtration et le conditionnement (EC Regulation, 2001).

#### 3.3.2.1. Broyage des olives

Le broyage des olives est effectué soit par des broyeurs à meules (traditionnels) ou par des broyeurs métalliques (à marteau ou à disque). Cette étape sert à écraser le fruit d'olive, pour libérer les petites gouttelettes d'huile incluses dans les différentes parties de l'olive, principalement le mésocarpe.

Au cours du broyage des modifications biochimiques surviennent, en modifiant les différents constituants de l'olive, et par conséquent la composition de l'huile qu'en issue (Frankel et *al.*, 2013). Parmi ces constituants, les composés phénoliques sont fortement affectés. En effet, les sécoiridoïdes (l'oleuropéine, le deméthyloléuropéine et le ligustroside), les composés phénoliques les plus abondants dans le fruit d'olive, sont hydrolysés par les  $\beta$ -glucosidases endogènes en sécoiridoïdes aglycones (*p*-HPEA-EA et 3,4-DHPEA-EA) et les formes dialdéhydes des sécoiridoïdes (3,4-DHPEA-EDA, *p*-HPEA-EDA) en modifiant par conséquent le profil phénolique initial de l'olive (Servili et *al.*, 2002 ; Inarejos García et *al.*, 2011).

Le type de broyeur influence par ailleurs la teneur en composés phénoliques de l'huile. En effet, le broyeur à marteau, comparativement au broyeur à meules traditionnel, permet une extraction plus élevée de composés phénoliques (Caponio et *al.*, 2003), et produit par conséquent des huiles plus amers avec des pouvoirs antioxydant élevés (Di Giovachino et *al.*, 2002; Inarejos-García et *al.*, 2011). Les concentrations élevées en composés phénoliques obtenues par ce type de broyeur sont dues à leur conception technologique. En effet, le broyeur à marteau possède des grilles fixes et/ou mobiles possédant des trous à diamètres différents et des vitesses de rotation variables: ce broyeur offre donc la possibilité de contrôler l'intensité du broyage selon le stade de maturité des olives, la variété et les caractéristiques de l'huile désirées. Ainsi, l'utilisation des broyeurs avec des grilles à petits trous et une vitesse de rotation élevée (3000tr/min) améliore la teneur en composés phénoliques dans l'huile d'olive vierge extraite (Inarejos-García et *al.*, 2011).

### 3.3.2.2. Malaxage de la pâte d'olive

Après broyage, la pâte d'olive obtenue subit un malaxage lent et continu dans un malaxeur. Cette étape favorise la coalescence des très fines gouttelettes d'huile en gouttelettes plus volumineuses et facilite par conséquent leurs séparation des deux autres phases (margines et grignon) pendant la dernière étape du processus d'extraction.

De même que pour le broyage, au cours du malaxage de la pâte d'olive, l'activité de la  $\beta$ -glucosidase sur l'oleuropéine et déméthyleuropéine produit des sécoiridoïdes aglycones (Clodoveo et *al.*, 2012), de l'hydrotyrosol et le tyrosol (Angerosa et *al.*, 2001).

La composition phénolique est par ailleurs influencée par les paramètres technologiques du malaxage : la température et la durée de l'opération. Toutefois, la température affecte davantage le contenu phénolique de l'huile comparativement à la durée de malaxage (Fregapane et Salvador, 2013). L'optimisation de ces deux paramètres a permis en effet l'amélioration de la quantité de phénols dans l'huile produite. Ainsi, l'élévation de la température du malaxage de 20 à 40°C a permis l'amélioration de la teneur en composés phénoliques de l'huile. Cette augmentation a été expliquée par l'amélioration de la solubilité des composés phénolique dans la phase huileuse (Rodis et *al.*, 2002). Cependant, l'allongement de la durée de malaxage favorise la dégradation enzymatique, par les polyphénoloxydases (PPO) et les peroxydases (POD), des composés phénoliques de l'huile (Fregapane et Salvador, 2013). Selon Angerosa et *al.*, 2001 et Stefanoudaki et *al.*, (2011), une température maximale de 30°C et une durée de malaxage inférieures à 60 minutes permettent l'obtention de bon rendement d'extraction d'huile avec des concentrations élevées en composés phénoliques.

Par ailleurs, et afin d'atténuer l'action de ces deux enzymes (PPO et POD), de nouvelles technologies de malaxage ont été introduites dans le processus d'extraction de l'huile. Le principe de ces technologies est basé sur le contrôle de l'activité de ces oxydo-réductases (PPO et POD), par deux procédés : (a) la réduction de la disponibilité de l'oxygène, en utilisant un malaxeur hermétique (Bianco et *al.*, 2001, Servili et *al.*, 2000, Servili et *al.*, 2003a, 2008), (b) élimination des peroxydases, fortement concentrées dans la graine, par dénoyautage des olives avant le broyage (Montedoro et *al.*, 1992 ; Montedoro et *al.*, 2001).

Enfin, une autre technique, favorable à la production d'une huile plus riche en composés phénolique, est appliquée et qui consiste à additionner des enzymes hydrolytiques (préparations commerciales) à la pâte d'olive au cours de malaxage. Ces enzymes hydrolysent le complexe phénols-polysaccharides permettant donc le relâchement des composés phénoliques, et l'augmentation de leur teneur dans l'huile extraite (Spencer et *al.*, 1988 ; Vierhuis et *al.*, 2001).

### 3.3.2.3. Séparation des phases

Après malaxage, la pâte d'olive obtenue est soumise à une étape de séparation des phases (huile/margine/grignon) par pression ou par centrifugation. Le système de

centrifugation à trois phases, appelé aussi le système traditionnel, est largement le plus utilisé. Ce système garanti une meilleure productivité, mais produit des huiles pauvre en composés phénoliques. En effet, le fonctionnement du séparateur à trois phases requiert l'ajout d'un grand volume d'eau (50 à 100 L d'eau/100 kg de pâte d'olive) induisant par conséquent une perte importante des composés phénoliques, à caractère hydrophile, dans les marges (Di Giovacchino et *al.*, 2002 ).

Afin de pallier aux pertes importantes en phénols hydrophiles dans les systèmes à trois phases, de nouvelles technologies de séparation ont été introduites, depuis la dernière décennie du siècle précédent : il s'agit en effet des décanteurs à trois phases avec addition de faibles quantités d'eau (10-30 L d'eau/100 kg de pâtes d'olives), et des décanteurs à deux phases sans ajout d'eau (Di Giovacchino et *al.*, 1994).

Dans le cas du système d'extraction à pression, qui ne requière pas l'addition de l'eau à la pâte d'olive, les concentrations en composés phénoliques de l'huile extraite sont élevées comparativement à celles obtenues par le système de centrifugation à trois phases (Montedoro et *al.*, 1992 ; Di Giovacchino et *al.*, 1994).

#### 3.3.2.4. Stockage de l'huile

La consommation de l'huile d'olive vierge peut s'étaler sur plus d'une année, et il est donc nécessaire de la stockée sous des conditions appropriées pour conserver ses propriétés nutritionnelles et sensorielles. Ainsi, les meilleures conditions de stockage consistent à mettre l'huile à l'abri de la lumière et de l'air et à des températures oscillant entre 15 et 22°C (Samaniego-Sánchez et *al.*, 2012).

Les phénols, en particulier les sécoiridoïdes, diminuent généralement au cours du stockage de l'huile d'olive vierge due à leur l'hydrolyse en dérivés de sécoiridoïdes : hydroxytyrosol, tyrosol et l'acide l'élénolique et la formation de phénols oxydés. Ces réactions sont responsables de la diminution de l'amertume et de l'intensité du piquant, attributs positifs caractéristiques de l'huile d'olive vierge fraîche (Lerma-García et *al.*, 2009 ; Ayton et *al.*, 2012 ; Lozano-Sanchez et *al.*, 2012). Le profil phénolique de l'huile d'olive vierge est par ailleurs influencé par les conditions de stockage incluant la durée, la température, l'oxygène disponible, et le type de container industriel ou commercial (Frankel, 1993).

#### 3.3.2.5. Filtration de l'huile

L'huile d'olive vierge contient des matières sèches en suspension, dérivés du fruit d'olive, considérées comme des impuretés. Ces matières en suspension sont constituées de sucres, d'enzymes, de protéines, de phospholipides, d'eau de végétation, de cires, et qui peuvent favoriser l'hydrolyse et le rancissement de l'huile. Dans le but d'améliorer la qualité et la stabilité de l'huile d'olive vierge, certaines industries appliquent la filtration pour éliminer ces impuretés. Toutefois, cette opération peut également produire de légères modifications dans la fraction mineure de l'huile, tels que la réduction des composés carbonylés, phénols totaux et la teneur en chlorophylles (Lozano-Sanchez et *al.*, 2012).

Dans le cas des composés phénoliques, plusieurs études ont été réalisées afin d'élucider l'effet de la filtration sur cette fraction, en utilisant différents support de filtration. Pour toutes les techniques appliquées, les résultats obtenus ont révélés une baisse de la teneur en hydroxytyrosol et tyrosol dans l'huile filtrée. Cependant, les concentrations en lignanes et des flavonoides de l'huile n'ont pas été affectées par la filtration (Brenes et *al.*, 2001 ; Tsimidou et *al.*, 2005 ; Fregapane et *al.*, 2006 ; Go'mez-Caravaca et *al.*, 2007).

Enfin, le tableau VI synthétise les conditions technologiques permettant la production de l'huile d'olive vierge ayant des teneurs élevés en composés phénoliques.

Tableau VI : Conditions de production d'une huile d'olive extra vierge à teneur élevée en composés phénoliques (Frankel et *al.*, 2013)

Etapes	Paramètres à contrôlés	conditions	systèmes
La maturation des olives	Indice de maturité ou la date de récolte	Stade de récolte précoce avec indice de maturité bas	
broyage	Techniques : le diamètre des trous des grilles, et la vitesse de rotation	Faible diamètre des trous des grilles et une vitesse de rotation élevée	Broyeur à marteau
Le malaxage	La température et la durée du malaxage	Une température inférieure à 30°C et une durée de malaxage inférieure à 60 min	
Centrifugation horizontale	Un décanteur à deux et trois phases	Sans addition de l'eau tiède	Décanteur à deux phases
Centrifugation vertical	eau	Ajout d'une petite quantité d'eau	
Stockage	Durée, température, oxygène, et lumière	Courte durée, température ambiante, obscurité, et absence de l'oxygène	
Filtration	Support filtre	Flux d'azote gazeux	Filtration sous gaz inerte

**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

# MATERIEL ET METHODES

## 1. Influence du stade de maturité des olives, de la variété Chemlal, sur les propriétés chimiques et la composition phénolique de l'huile d'olive vierge

### 1.1. Récolte des olives

Les olives, de la variété Chemlal, ont été récoltées à quatre dates (D1 15/11/2011 ; D2 06/12/2011 ; D3 26/12/2011 ; D4 15/01/2012) dans un verger oléicole situé dans la région de Haizar, dans la wilaya de Bouira. Neuf oliviers ont été choisis aléatoirement. Sur chaque olivier, 1200g d'olives sont récoltées par date de récolte. Un échantillon est formé par mélange des récoltes effectuées sur trois oliviers, pour constituer ainsi trois échantillons par date de récolte, et douze échantillons pour les quatre récoltes. L'extraction de l'huile est effectuée dans les 24 heures après la récolte des olives.

### 1.2. Extraction de l'huile

L'huile a été extraite des olives au moyen d'un oléodoseur équipé d'un broyeur à marteau, d'un malaxeur et d'une centrifugeuse (annexe 01). Avant de commencer l'extraction, les fruits abîmés, les feuilles et d'autres débris ont été éliminés. Les olives ainsi nettoyées sont d'abord broyées pour obtenir une pâte. Ensuite, la pâte d'olive obtenue est placée dans des récipients en acier inoxydable, à raison de 900g chacun, pour subir un malaxage pendant 30 min et au bout duquel 50 ml d'eau à 25°C sont ajoutées, et l'opération se poursuit pendant 20 min. Après malaxage, la pâte d'olive est centrifugée à 3000 tr/min pendant 3 min, à l'issue de laquelle l'huile et les margines sont séparés du grignon d'olive. Ensuite, le mélange huile/margines est laissé décanter dans des éprouvettes graduées, l'huile se sépare ainsi des margines par différence de densité, puis récupérée et conditionnée dans des bouteilles en PET. Enfin, les échantillons d'huile sont conservés à l'abri de la lumière et à la température ambiante jusqu'au moment de l'analyse.

### 1.3. Mesures des indices de qualité des olives

#### 1.3.1. Mesure de l'indice de maturité

L'indice de maturité des olives est déterminé en se référant à la méthode mise au point par Uceda et Hermoso, (1998), à la station agronomique de Jaén (Espagne). Le principe de la méthode repose sur le changement de la couleur de l'épicarpe et du mésocarpe des olives (figure 25). En effet, la coloration évolue du vert intense à une coloration totalement noire ce qui a permis de distinguer 08 groupes :

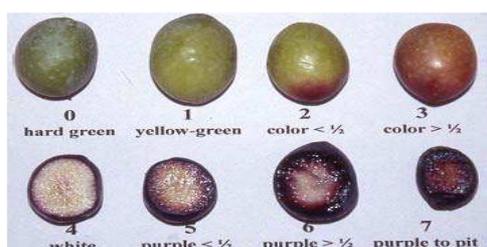


Figure 25 : Photo des olives à différents stades de maturité

- Groupe 0 : olives à épiderme vert intense ou vert foncé
- Groupe 1 : olives à épiderme jaune ou vert jaunâtre
- Groupe 2 : olives à épiderme jaunâtre présentant des tâches ou zones rougeâtres
- Groupe 3 : olives à épiderme rougeâtre ou violet clair
- Groupe 4 : olives à épiderme noir et pulpe encore entièrement verte
- Groupe 5 : olives à épiderme noir et pulpe violette jusqu'à la moitié de son épaisseur
- Groupe 6 : olives à épiderme noir et pulpe violette pratiquement jusqu'au noyau
- Groupe 7 : olives à épiderme noir et pulpe entièrement foncée

L'indice de maturité (IM) est mesuré sur 100 fruits d'olive et calculé par la formule suivante :

$$IM = \frac{((0 \times n_0) + (1 \times n_1) + (2 \times n_2) + (3 \times n_3) + (4 \times n_4) + (5 \times n_5) + (6 \times n_6) + (7 \times n_7))}{100}$$

Où  $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6$  et  $n_7$  sont le nombre de fruits des groupes 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 respectivement. Les valeurs de l'IM varient de 0 (100% peau très verte) à 7 (100% chair pourpre et peau noir).

### 1.3.2. Mesure du taux d'humidité

Le principe de la méthode, de mesure du taux d'humidité (H%) des olives, consiste à sécher les olives dans une étuve jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Ainsi, 40 g des olives, de chaque échantillon, sont mis à sécher dans une étuve réglée à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. A la sortie de l'étuve les échantillons sont ensuite pesés. Le taux d'humidité en % du poids total de l'olive est calculé par l'équation suivante:

$$H \% (m/m) = [(Poids\ frais - poids\ sec) / Poids\ frais] \times 100$$

### 1.3.3. Mesure de la teneur en huile

La teneur en huile des olives est déterminée conformément à la méthode décrite par le règlement 2568/91 de la CEE, appliquée au grignon d'olive. Les olives, séchées à  $80^\circ\text{C}$ , sont broyées dans un mortier en bois. 10 g du broyat est ensuite utilisé pour l'extraction de l'huile par le soxhlet, sous les conditions opératoires suivantes : Le solvant (hexane) ; la température ( $80^\circ\text{C}$ ) ; la durée de l'opération (08 heures). A l'issue de l'extraction, le mélange, solvant/huile obtenu, est séparé dans un évaporateur rotatif. L'huile résiduelle est pesée, et la teneur en huile des olives est exprimée en % ms.

## 1. 4. Analyses physico-chimiques de l'huile

### 1.4.1. Indices de qualité

L'Acidité (%), l'indice de peroxyde (meq g O<sub>2</sub>/kg d'huile), l'Abs dans l'UV à 232nm et à 270 ont été déterminés selon la méthode officielle de la communauté européen (CEE, Reg. 2568/91). Les méthodes d'analyses sont décrites en annexe 02.

### 1.4.2. Acides gras

Le profil en acide gras de l'huile a été déterminé conformément à la norme CEE (2568/91). Les acides gras sont tout d'abord transformés en esters méthyliques : 0,2 g d'huile sont pesés dans un tube à vis, auxquels sont ajoutés 3ml d'hexane et 0,4 ml d'hydroxyde de potassium méthanolique à 2N, puis le mélange est agité. 0,8µl de la solution des esters méthyliques sont ensuite injectés dans la colonne chromatographique en phase gazeuse (CPG). Les caractéristiques et les conditions de la CPG sont les suivantes : Chromatographie : Chrompack CP 9002 ; Détecteur : FID (250°C) ; Injecteur : SPLIT 1/100 (250°C) ; Gaz vecteur : Azote ; Colonne : DB23 (50% Cyanopropyl) ; Longueur : 30m ; Diamètre intérieur : 0.32mm\*0.25UM ; Epaisseur : 0,25µm ; Températures : Injecteur : 250°C, Détecteur : 280°C, Four : 200°C. Vitesse du papier : 0,5 cm/mn.

### 1.4.3. Chlorophylles et les caroténoïdes

Les teneurs en chlorophylles et en caroténoïdes ont été déterminées par la méthode décrite par Minguez-Mosquera et *al.*, (1991). 7,5 g d'huile sont dissous dans 25ml de cyclohexane. L'absorbance est mesurée à 670nm et 470 pour la chlorophylle et les caroténoïdes respectivement. Les teneurs en chlorophylles et en caroténoïdes sont calculées par les formules suivantes :

$$\text{Chlorophylles}(mg.kg^{-1}) = \frac{A_{670}}{613 \times 100 \times d} \times 10^6$$

$$\text{Caroténoïdes}(mg.kg^{-1}) = \frac{A_{470}}{2000 \times 100 \times d} \times 10^6$$

$A_{670}$  : Absorbance à 670nm.  $A_{470}$  : Absorbance à 470nm.  $E_0 = 613$  : coefficient d'extinction spécifique de la phéophytine considérée comme le composant majeur de la fraction de la chlorophylle.  $E_0 = 2000$  : Coefficient d'extinction spécifique de la lutéine qui est le composant majeur de la fraction des caroténoïdes.  $d$  : l'épaisseur de la cuve de spectrophotomètre qui est égale à 1 cm.

### 1.4.4. $\alpha$ -tocophérol

La teneur en  $\alpha$ -tocophérol est déterminée suivant la méthode décrite par Lozano-Sánchez et *al.*, (2012) en utilisant une chromatographie liquide à résolution rapide (RRCL). 0,3 g de chaque échantillon est dissout dans 10 ml d'isopropanol puis filtré au travers un

filtre de 0,25 µm. Une aliquote du filtrat de 20 µl est directement injectée dans la RRCL de caractéristiques suivantes : 150 mm × 4,6 mm i.d., 120 Å, colonne Cosmosil π NAP. La phase mobile est constituée de l'éluant A (eau/0.2% d'acide phosphorique) et de l'éluant B (méthanol), et l'élution est réalisée dans le mode isocratique (10 : 90 v/v). Le débit d'élution est de 1 ml/min. L'analyse est réalisée à la température ambiante. La durée totale de l'élution est de 30 min. L'α-tocophérol a été quantifié au moyen du détecteur DAD à 295 nm. La courbe d'étalonnage a été établie à six concentrations différentes de l'α-tocophérol ( $R^2 = 0.998$ ). Les résultats sont exprimés en l'α-tocophérol (mg/kg) d'huile.

#### 1.4.5. Caractérisation qualitative et quantitative des composés phénoliques de l'huile d'olive vierge par RRLC-ESI-TOF/MS

La caractérisation qualitative et quantitative des composés phénoliques de l'huile d'olive vierge, de la variété Chemlal, a été effectuée par la RRLC-ESI-TOF/MS suivant la méthode mise au point par Lozano-Sánchez et *al.*, (2010).

##### 1.4.5.1. Extraction des composés phénoliques en phase solide (SPE)

L'extraction est une étape nécessaire avant l'analyse. Elle a pour objectif la préparation d'un extrait de l'échantillon uniformément enrichi de tous les composés d'intérêt et sans interférer aux composants de la matrice.

Dans cette étude, les phénols polaires ont été isolés de l'huile d'olive vierge par la méthode d'extraction en phase solide, dans une cartouche Diol. En effet, 60 g de l'huile d'olive sont dissous dans l'hexane puis introduits dans la cartouche, suivi par un lavage à l'hexane (15 ml) pour éliminer les fractions non polaires de l'huile. Les composés phénoliques sont ensuite élués par le méthanol (40 ml). Le solvant est évaporé dans un évaporateur rotatif. Le résidu sec obtenu est dissous dans 2 ml de méthanol puis filtré à travers un filtre de 0,25 µm de diamètre. Enfin, avant son utilisation pour l'analyse par RRLC, l'extrait phénolique obtenu est dilué dans le méthanol (1 :10, v/v) (Lozano-Sánchez et *al.*, 2010).

##### 1.4.5.2. Conditions opératoires de la RRLC-ESI-TOF-MS

###### a) RRLC

Les analyses par l'HPLC ont été réalisées au moyen de la RRLC (chromatographie liquide à résolution rapide) de marque Agilent série 1200 Système LC (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, États-Unis) équipée d'une pompe binaire, d'un échantillonneur automatique et d'un détecteur à barrette diodes (DAD). La séparation a été effectuée sur une colonne analytique de 150 mm x 4,6 mm, 1,8 µm, de marque Zorbax Eclipse Plus RP-C18 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). La phase mobile est constituée de l'éluant A (eau à 0,25% d'acide acétique) et de l'éluant B (méthanol), à un débit constant de 0,80 mL/min en utilisant le gradient d'élution suivant: 0 min, 5% de B; 7 min, 35% de B; 12 min, 45% de B; 17 min, 50% de B; 22 min, 60% de B; 25 min, 95% de B, 27 min, 5% de B, et enfin un nouveau cycle de conditionnement de 5 min dans les mêmes conditions pour la prochaine analyse. Le

volume d'injection dans la RRLC est de 10  $\mu$ L, et l'analyse a été effectuée à la température ambiante.

### **b) Splitter**

Le splitter (fendeur) est utilisé pour coupler la RRLC avec le détecteur MS. Le splitter assure un débit, arrivant au détecteur TOF, de 0.2 mL/min, dans le but d'obtenir une pulvérisation stable et des résultats reproductibles.

### **c) TOF-MS**

La spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) a été conduite en utilisant un microTOF (Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne). Le spectromètre de masse TOF, d'accélération orthogonale, est équipé d'une interface d'électrosprayonisation (ESI). Les paramètres analytiques ont été établis en utilisant le mode d'ions négatifs avec des spectres inclus dans une gamme de masse de 50-1000 m/z. Les valeurs optimales des paramètres sources sont : tension capillaire de + 4 kV; la température du gaz de séchage, 190° C; débit de gaz de séchage, 9 L/min; pression de gaz de nébulisation, 2 bars, et l'offset de la plaque d'extrémité, -0,5 kV. Les valeurs des paramètres de transfert sont les suivantes: sortie capillaire, -120 V; Skimmer 1, -40 V; Hexapole 1, -23 V ; RF Hexapole, 50 Vpp et skimmer 2, -22,5 V.

Le flux sortant de la RRLC est divisé en (1/3) avant son passage dans le détecteur MS pour obtenir une électrosprayonisation stable et des résultats reproductibles. L'étalonnage externe du spectromètre de masse a été effectué en utilisant une seringue à pompe, de marque Cole Palmer 74900-00-05 (Vernon Hills, Illinois, USA), directement relié à l'interface équipé d'une seringue, Hamilton (Reno, Nevada, USA), contenant une solution étalon d'acétate de sodium (5 mM d'hydroxyde de sodium dans le solvant eau/isopropanol 1/1 (v/v), avec 0.2% d'acide acétique). La solution d'étalonnage est injectée au début de la mise en marche, et tous les spectres sont étalonnés au préalable à l'identification des composés phénoliques. Les données exactes de la masse des ions moléculaires sont traitées au moyen du logiciel Data Analysis 4.0 (Bruker Daltonik), qui fournissait une liste de formules élémentaires possibles, en utilisant un éditeur générateur de formules moléculaires. Ce dernier utilise un algorithme CHNO fournissant des fonctionnalités standard tel que la gamme élémentaire minimum/maximum, la configuration électronique, et le cycle benzénique avec les doubles liaisons équivalentes, ainsi qu'une comparaison sophistiquée de la théorie avec le modèle isotopique mesuré, afin d'augmenter la confiance dans la suggestion de la formule moléculaire. Le seuil de précision largement accepté pour la confirmation des compositions élémentaires a été établi à 5 ppm pour la plupart des composés.

**d) Composés phénoliques standards**

Les standards utilisés dans notre étude, pour la caractérisation qualitative et quantitative de la fraction phénolique de l'huile d'olive vierge, sont : l'hydroxytyrosol, le tyrosol, la lutéoline, l'apigénine, l'acide quinique, (+)-pinorésinol et l'Oleuropéine. Des solutions mères de chaque composé phénolique (standard) sont d'abord préparées par la dissolution d'une quantité appropriée (1000 mg/L) de chacun des standards dans le méthanol, après quoi une série de dilution est préparée dans la gamme de concentrations étudiées, estimée à partir des teneurs en composés phénoliques des échantillons étudiés. Les courbes d'étalonnages ont été établies en utilisant 10 points, correspondant à des concentrations différentes de chacun des standards, et elles sont linéaires sur toute la gamme des concentrations étudiées (tableau VIII). De plus, chaque concentration a été injectée trois fois. Les coefficients de corrélation ( $r^2$ ) sont supérieurs à 0,990 pour tous les standards utilisés.

Tableau VII: Equations d'étalonnage

composés phénoliques standards	équation d'étalonnage	$r^2$
Hydroxytyrosol	$y = 10070155x - 156121,750$	0,9956
Tyrosol	$y = 210772,229x - 185414,271$	0,9924
Lutéoline	$y = 37539998.992x + 296205,770$	0,9963
Apigénine	$y = 8362939,058 x + 332983,761$	0,9959
Acide quinique	$y = 12771791x + 68785,98$	0,9918
(+)-pinorésinol	$y = 3812047,291x - 44338,807$	0,9987
Oleuropéine	$y = 4169427,500 x - 104290,881$	0,9921

**e) Identification des composés phénoliques**

L'identification des composés phénoliques a été effectuée en comparant à la fois les temps de rétention et les données spectrales fournies par le MS des échantillons d'huile d'olive et des standards. Les autres composés, pour lesquels aucun standard commercial n'était disponible, ont été identifiés par l'interprétation de leur spectre de masse fourni par le TOF-MS, les résultats générés par le DAD et les données rapportées dans la bibliographie (dont la plupart des composés phénoliques de l'huile d'olive ont été déjà décrits). L'analyse du modèle isotopique exact par ESI-TOF-MS, en combinaison avec une excellente résolution massique et une précision de masse, est le choix idéal pour la détermination de la formule moléculaire en utilisant l'éditeur générateur de formule moléculaire (Generate Molecular Formula Editor). Pour identifier les composés phénoliques, une marge d'erreur de 5 ppm est tolérée.

**f) Quantification des composés phénoliques**

Les composés phénoliques, des différents échantillons d'huiles étudiés, à savoir l'hydroxytyrosol, le tyrosol, la lutéoline, l'Apigénine, (+)-pinorésinol et l'acide quinique (un autres composé polaire) ont été quantifiés, en utilisant la surface de chaque composé individuel (trois répétitions), et en se référant aux courbes d'étalonnages correspondantes.

Les résultats sont exprimés en mg de l'analyte par kg d'huile. Les autres composés phénoliques, dont les standards commerciaux ne sont pas disponibles, sont quantifiés sur la base des autres composés ayant des structures chimiques similaires. En effet, l'acétate d'hydroxytyrosol a été quantifié à partir de la courbe d'étalonnage de l'hydroxytyrosol, dans le cas de l'hydroxypinorésinol et le syringarésinol ont été quantifiés en utilisant la courbe d'étalonnage de (+)-pinorésinol. Les composés du groupe des sécoiridoïdes ont été déterminés en se référant à la courbe d'étalonnage de l'oleuropéine. Enfin, il faut tenir compte du fait que la réponse des standards peut être différente de celle des analytes présents dans les échantillons d'huile et par conséquent la quantification de ces composés n'est qu'une estimation de leurs concentrations.

#### 1.4.6. Stabilité oxydative

La stabilité oxydative de l'huile est mesurée par l'appareil de rancimat (Metrohm Applications) suivant la méthode proposée par Gutiérrez-Rosales (1989). Un échantillon d'huile est soumis à un courant d'air dont le débit est de 10l/heure, à une température de 102°C et  $\Delta T$  est de 1.60°C. Les résultats sont exprimés en temps d'induction oxydative (heure).

Durant le test, un courant d'air passe à travers l'échantillon d'huile qui se trouve dans un récipient de réaction. Ce traitement produit au début des peroxydes, produits primaires d'oxydation. Après un certain temps, les acides gras sont totalement détruits et les produits d'oxydation secondaires sont formés, incluant des acides organiques, en plus des autres composés organiques volatils. Ces composés sont transportés par le courant d'air dans le second récipient contenant de l'eau distillée. Dans ce récipient, la conductivité électrique est mesurée continuellement. Les acides organiques peuvent être détectés par l'élévation de la conductivité électrique. Le temps écoulé jusqu'à l'apparition des produits de l'oxydation secondaire est appelé, le temps d'induction, période d'induction ou l'indice de stabilité de l'huile (OSI) (Anonyme, 2015).

#### 1.4.7. Analyse statistiques

Les résultats des analyses physico-chimiques obtenus dans cette partie, mise à part les composés phénoliques individuels, ont fait l'objet d'une analyse de la variance (ANOVA) et une analyse de la corrélation en utilisant le test de pearson, à un seuil de signification de 5%. L'analyse a été effectuée au moyen du logiciel statistique STATBOX 6.4.

Les résultats des composés phénoliques individuels ont fait l'objet d'une analyse de la variance ( $p < 0.05$ ) par le logiciel Pro 8 SR0.

2. Etude de la qualité de l’huile d’olive vierge produite dans les huileries de la Kabylie

2.1. Régions d’études

Cette étude a été réalisée, durant cinq saisons oléicoles (2008/2009, 2009/2010, 2010/2011, 2011/2012, 2013/2014), dans quatre régions de la Kabylie : Tizi rached ; M’chdellah ; Sidi Aich ; Seddouk. Les coordonnées géographiques de ces régions et leurs altitudes sont données dans le tableau IX. La figure 26 localise ces régions. Dans chaque région, une huilerie moderne à trois phases a été choisie pour le prélèvement des échantillons et pour effectuer une enquête sur les pratiques oléicoles dominantes.

Tableau VIII : Coordonnées géographiques des régions d’études

Régions	Tizi rached (Tizi ousou)	M’Chedallah (Bouira)	Sidi Aich (Béjaia)	Seddouk (Béjaia)
Latitude	36° 40’ 18’’N	36°21’55’’ N	36° 36’ 46’’ N	36° 32’ 50’’ N
Longitude	4° 11’ 30’’ E	4°16’15’’E	4° 41’ 18’’ E	4° 41’ 10’’ E
Altitude (m)	412	442	111	412

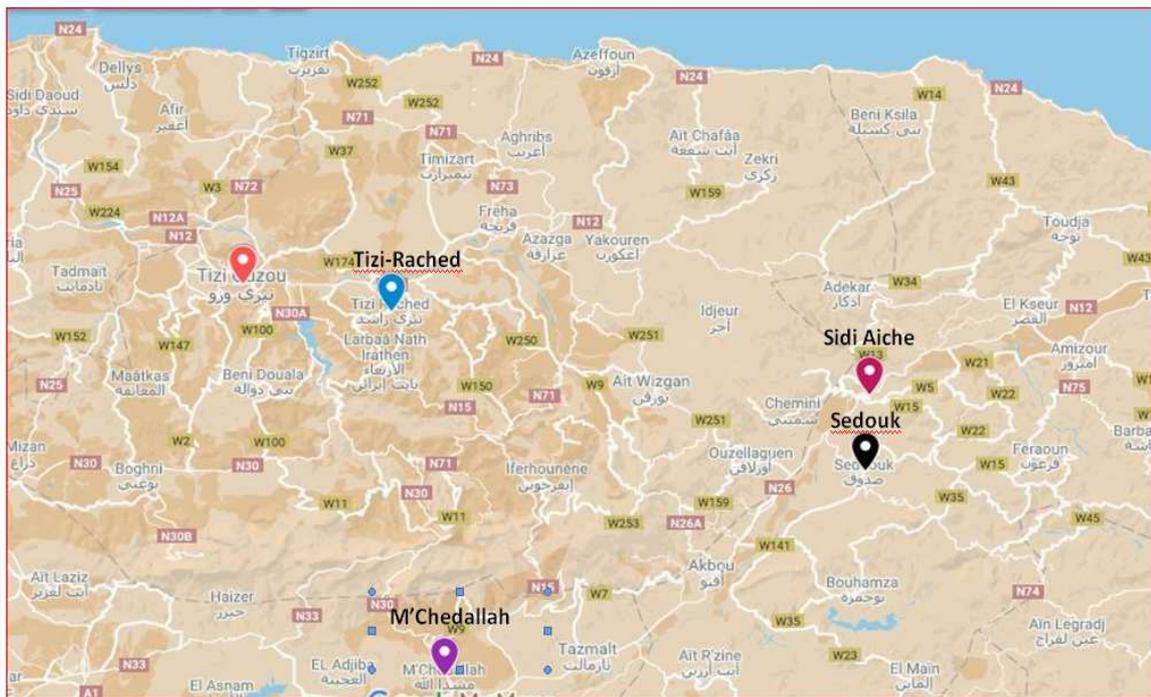


Figure 26 : Localisation géographique des régions d’études

2.2. Variétés d’olives prédominantes dans les régions d’études

Dans les régions de Tizi rached et M’Chedallah la variété chemlal prédomine, accompagnée généralement par la variété Azeradj qui assure sa pollinisation. Dans la région de Sidi Aich, on y trouve une association variétale représentée principalement par Chemlal, Limli et Azeradj. La variété Azeradj prédomine dans la région de Seddouk (DSA, Tizi ousou, Bouira, Béjaia).

### 2.3. Enquête sur les pratiques oléicoles prédominantes

Une enquête a été réalisée auprès de soixante oléiculteurs au niveau de chaque huilerie, et de chaque région d'étude, durant les saisons oléicoles 2009/2010, 2010/2011 et 2011/2012. Cette enquête a porté sur les principales pratiques oléicoles (Tableau X) susceptibles d'influencer la qualité de l'huile d'olive vierge produite, et qui sont : le ramassage et la cueillette des olives, les conditions et la durée de stockage des olives avant trituration, le conditionnement et le stockage de l'huile.

Tableau IX : Critères de l'enquête sur les pratiques oléicoles dominantes

Ramassage des olives au sol	- début - fin
Cueillette des olives	- début - fin - à la main - par gaulage
Stockage des olives	- en tas - en sac - en caisse
Durée de stockage des olives	- quelques jours à deux semaines - plus de deux semaines - plus d'un mois
Stockage de l'huile	- type d'emballage - durée de stockage de l'huile

### 2.4. Echantillonnage

Dans chaque région d'étude, les échantillons d'huile d'olive vierge ont été prélevés au niveau d'une huilerie moderne à trois phases (huile de la saison oléicole), et au niveau des ménages (huile de la saison oléicole précédente).

**Dans le cas de l'huile de la saison (HS)**, au total 361 échantillons ont été prélevés dans les quatre régions d'étude. Le prélèvement a été effectué au hasard à partir des lots d'olives différents, et sur des périodes qui s'étalent du mois de novembre au mois de février. Les lots d'olives sont différents les uns des autres de part leur date de récolte et ou de ramassage, la durée et les conditions de stockage. Les échantillons d'huiles prélevés sont numérotés de 1 à n, suivant l'ordre chronologique de leur prélèvement.

**Dans le cas de l'huile de la saison précédente**, au cours de deux saisons oléicoles (2009/2010) et (2011/2012), 176 échantillons d'huile d'olive vierge des saisons oléicoles précédentes, (2008/2009) et (2010/2011) respectivement, ont été récupérés auprès de plusieurs ménages des régions d'études, en précisant le type de container ou récipient de conditionnement et la durée de stockage de l'huile.

Les échantillons d'huiles prélevés sont conservés à l'abri de la lumière et à la température ambiante jusqu'au moment de l'analyse.

Le tableau XI synthétise le nombre d'échantillons de l'huile d'olive vierge prélevé par région et par saison oléicole.

Tableau X : Nombre d'échantillons d'huile prélevés par région et par saison

L'huile de la saison (HS)						
	2008/2009	2009/2010	2010/2011	2011/2012	2013/2014	Total
Tizi rached		20	25	20	30	95
M'Chedellah	36	26	19	40		121
Sidi Aich			50	20		70
Seddouk		30	25	20		75
L'huile de la saison précédente (HSP)						
Tizi rached		20	20			40
M'Chedellah		26	40			66
Sidi Aich		00	20			20
Seddouk		30	19			50

## 2.5. Nombre d'échantillon par type d'analyse

Le tableau XII résume le nombre d'échantillons par type d'analyse. Les indices de qualité (acidité, indice de peroxyde, Abs à 232 nm et 270 nm) ont été déterminés sur la totalité des échantillons prélevés. Les analyses de composition ont été effectuées sur des échantillons homogènes. Un échantillon homogène est obtenu par mélange d'une partie aliquote, de deux ou plusieurs échantillons, suivant le type d'analyse, et en respectant l'ordre chronologique de leur prélèvement. Ainsi, dans le cas de l'huile de la saison, le nombre total d'échantillons homogènes constitués pour les différentes analyses sont de 35 pour les acides gras, 180 pour les pigments, 100 pour les polyphénols, 42 pour la stabilité oxydative, 18 pour l' $\alpha$ -tocophérol. Les composés phénoliques individuels ont été effectués sur un seul échantillon homogène. Cet échantillon a été constitué par mélange d'une partie aliquote de chaque échantillon d'huile de la saison oléicole 2010/2011, prélevé dans chaque région d'étude.

Dans le cas de l'huile d'olive vierge de la saison oléicole précédente, les indices de qualité ont été mesuré sur la totalité des échantillons prélevés, soit 176, alors que les pigments et les polyphénols totaux ont été déterminés, pour chacun d'eux, sur 80 échantillons.

## 2.6. Analyses physico-chimiques

Mise à part le dosage des phénols totaux par la méthode colorimétriques, les mêmes analyses, que celles décrites dans le paragraphe 1.4 de ce chapitre, ont été effectuées sur les échantillons d'huiles prélevés au niveau des huileries.

Tableau XI : Nombre d'échantillons d'huile par type d'analyse.

L'huile de la saison (HS)				
paramètres	Tizi rached	M'Chedellah	Sidi Aich	Seddouk
indices de qualité	95	121	70	75
Acides gras	08	11	08	08
Pigments	45	45	45	45
polyphénols totaux	25	25	25	25
$\alpha$ -tocophérol	04	07	04	04
Stabilité oxydative	18	08	08	08
Phénols individuels	01	01	01	01
L'huile de la saison précédente (HSP)				
indices de qualité	40	66	20	50
Pigments	20	20	20	20
polyphénols totaux	20	20	20	20

### 2.6.1. Phénols totaux

Les composés phénoliques totaux, des huiles des différentes régions, ont été quantifiés par la méthode décrite par Gutfinger (1981). Dans un tube à vice contenant 2,5g d'huile sont additionnés successivement 5ml d'hexane et 5ml de méthanol/eau (60/40, v/v), le mélange obtenu a été agité vigoureusement durant 2 min, puis laissé au repos pendant 5min ; au bout de ce temps deux phases non miscibles se sont séparées distinctement. Au moyen d'une pipette graduée, la phase aqueuse méthanol/eau (5ml) est pipetée puis placée dans un autre tube à vice; dans lequel sont ajoutés ensuite successivement 0,5 ml de folin ciocalteau, 5ml d'eau distillée et 1ml d'une solution de bicarbonate de sodium à 35 %; le mélange formé est laissé au repos et à l'abri de la lumière pendant deux heures. Enfin, une lecture de la DO est effectuée à 725nm contre un essai à blanc. Les résultats sont exprimés en mg d'acide gallique par kg d'huile en se référant à une courbe d'étalonnage (annexe 05). Cette courbe a été élaborée dans une gamme de concentration d'acide gallique variant de 0 mg/kg à 200 mg/kg ( $y = 82.75x - 3.530$ ) ( $R^2 = 0.996$ ).

### 2.7. Analyse statistique

Calcul de la valeur médiane : sur chaque paramètre physico-chimique déterminé dans l'huile, le calcul de la valeur médiane a permis de classer ces données en deux moitiés, qui se rencontrent à la position médiane.

# RESULTATS ET DISCUSSION

## 1. Influence du stade de maturité des olives, de la variété Chemlal, sur les propriétés chimiques et la composition phénolique de l'huile d'olive vierge

### 1.1. Critères de qualité des olives

La qualité des olives, en cours de maturation, est évaluée par la détermination de leur teneur en huile et de leur taux d'humidité, ainsi que de leur distribution dans les différentes parties de l'olive (Dais et Hatzakis, 2013). Dans cette étude, l'indice de maturité (IM), le taux d'humidité et la teneur en huile ont été déterminés sur les olives de la variété Chemlal, cueillies à quatre dates de récoltes D1 (15/11/2011), D2 (05/12/2011), D3 (26/12/2011), D4 (15/01/2012), correspondant aux différents stades de maturité.

#### 1.1.1. Indice de maturité

L'intensité de la couleur des olives varie, au cours de la maturation, de vert au noir, et peut être exprimée par l'indice de maturité. Cet indice est mesuré en effet pour le choix de la date propice pour la récolte des olives, qui revêt une grande importance agronomique et économique puisqu'il détermine d'une part, le rendement et la qualité de l'huile produite et d'autre part, la production de la saison prochaine (Lavee, 1996 ; López-Villalta, 1996 ; Conde et al., 2008 ; Roca et Minguez-Mosquera, 2001, Rotondi et al., 2004). La figure 27 illustre l'évolution de l'indice de maturité mesuré à différentes dates de récoltes des olives.

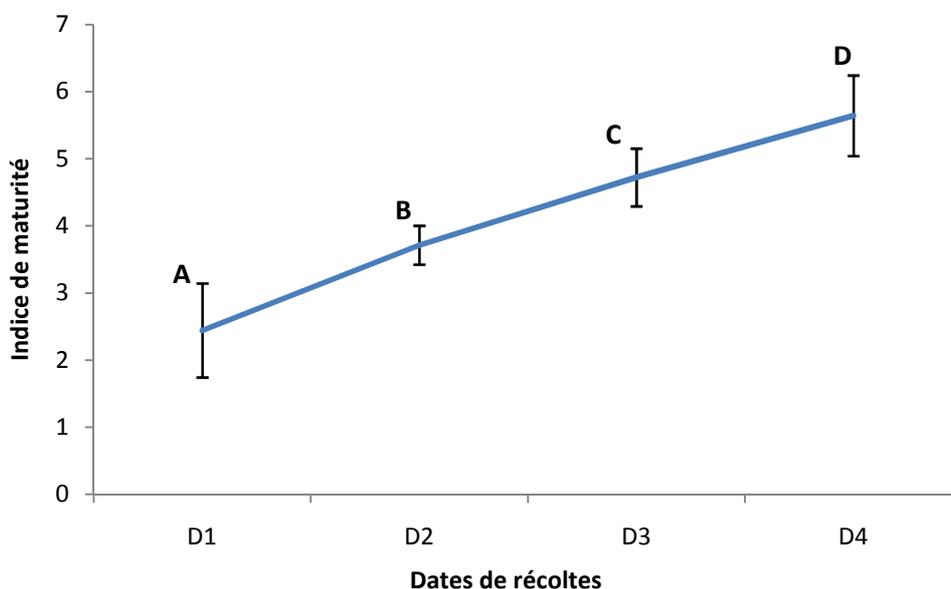


Figure 27 : Indices de maturité des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

Les valeurs de l'indice de maturité des olives augmentent continûment et significativement. En effet, les valeurs enregistrées sont respectivement 2,4 (D1), 3,7 (D2), 4,7 (D3), (5,6) (D4). L'augmentation de cet indice au cours de la maturation peut s'expliquer

par la dégradation progressive de la chlorophylle et l'accumulation des anthocyanines (Roca et Minguez-Mosquera, 2001 ; Salvador et *al.*, 2001). La vitesse d'évolution de l'indice de maturité peut être influencée par ailleurs par de nombreux autres facteurs tels que la variété d'olivier, la position des olives sur l'arbre, et aux facteurs environnementaux (Salvador et *al.*, 2001 ; Baccouri et *al.*, 2008 ; Brescia et sacco, 2010 ; Dag et *al.*, 2011).

### 1.1.2. Taux d'humidité

La teneur en eau des olives est liée à son développement biologique, mais aussi aux facteurs environnementaux, tels que l'irrigation, la pluviométrie et la température (Brescia et sacco, 2010). La figure 28 montre une évolution irrégulière du taux d'humidité des fruits de la variété Chemlal en cours de la maturation. En effet, ce taux reste constant entre D1 et D2, soit 55,4% et 55,3% respectivement, puis diminue rapidement entre D2 et D3, enfin cette baisse devient moins importante entre D3 (50,8%) et D4 (49,7%). Plusieurs auteurs ont enregistré une baisse de la teneur en eau des olives au cours de la maturation (Salvador et *al.*, 2001 ; Brescia et sacco, 2010 ; Gutierrez-Rosales et *al.*, 2010; Dag et *al.*, 2011). Par ailleurs, et selon Dais et Hatzakis, (2013), le taux d'humidité des olives est un critère technologique très important. En effet, une teneur élevée en eau dans l'olive peut réduire l'efficacité de l'extraction de l'huile, et qui peut se traduire par une perte de la flaveur et une baisse de la teneur en polyphénols de l'huile. Ainsi, le contrôle, au cours de la maturation des olives, du taux d'humidité, de l'indice de maturité et de la teneur en huile, permet aux producteurs de l'huile d'olive de déterminer la période propice pour la récolte des olives.

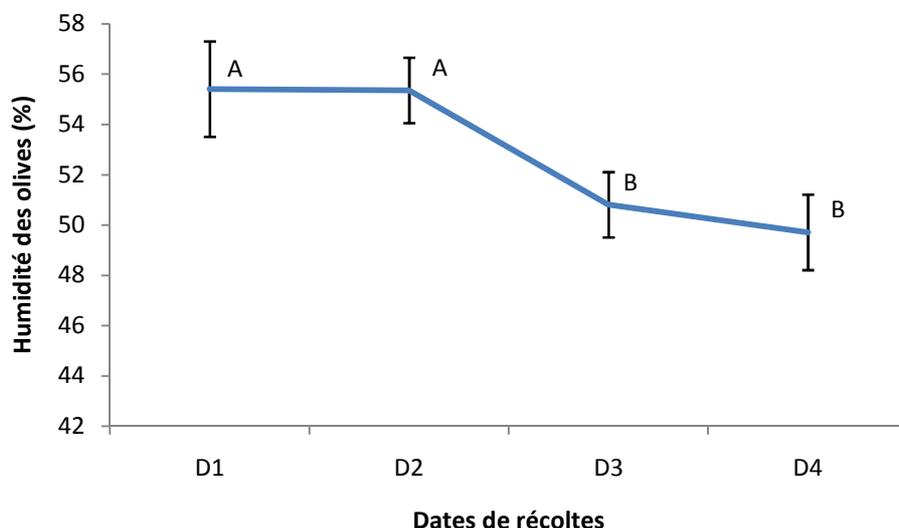


Figure 28 : Taux d'humidité (%) des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

### 1.1.3. Teneur en huile

La teneur en huile des olives est un paramètre économique très important (Dag et *al.*, 2011). Dans cette étude, et tel qu'il est illustré par la figure 29, la teneur en huile des olives (% ms) augmente de 35% (D1) à 42% (D3), soit une augmentation de 7%, puis diminue pour atteindre une valeur minimale de 33% à la dernière date de récolte (D4) (IM 5,6). Toutefois,

l'analyse statistique n'a pas révélé de différence significative ( $p < 0.05$ ). L'augmentation de la teneur en huile entre D1 (IM 2,4) et D3 (IM 4,7) peut s'expliquer par la poursuite de la biosynthèse de l'huile au cours de la maturation. Plusieurs auteurs ont en effet rapporté la continuation de la biosynthèse de l'huile au cours de la maturation (Sanchez, 1994 ; Tombesi et *al.*, 1994 ; Salvador et *al.*, 2001 ; Rotondi et *al.*, 2004 ; Brescia et sacco, 2010 ; Desouky et *al.*, 2010).

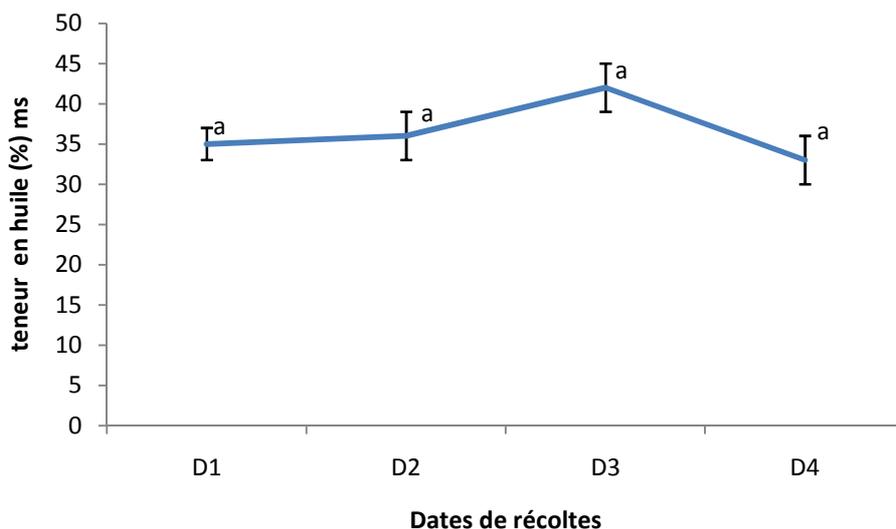


Figure 29 : Teneur en huile (% ms) des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

Par ailleurs, la diminution de la teneur en huile à partir de D3, correspondant à l'IM 4,7, a été aussi observée sur d'autres variétés d'olivier. En effet, dans le cas de la variété Azeradj et Chétoui, le déclin de la teneur en huile a été constaté à partir de IM 3,3 et de IM 4,5 respectivement (Ben Youssef et *al.*, 2010 ; Bakhouch et *al.*, 2015). Cette baisse peut s'expliquer par la dégradation de l'huile à ce stade de maturité (Ben youcef et *al.*, 2010 ; Allalout et *al.*, 2011).

Enfin, on peut conclure donc que la récolte des olives à la fin du mois de Décembre, correspondant à un IM de 4,7, permet l'obtention d'un rendement en huile le plus élevé (42%). Toutefois, le choix de la date de récolte doit tenir compte aussi des aspects qualitatifs de l'huile, déterminent sa stabilité oxydative, sa valeur nutritionnelle et ses qualités sensorielles.

### 1.2. Indices de qualité de l'huile d'olive vierge

En se référant à la norme du COI (2011) relative à la qualité de l'huile d'olive vierge, les indices de qualité (acidité, indice de peroxyde, Abs à 232 et 270 nm) et la qualité sensorielle permettent de classer l'huile d'olive vierge en différentes catégories (HOEV, HOV, HOVC, HOVL). Ces normes sont appliquées dans le cas des échanges commerciaux.

Le tableau XIII montre les résultats des indices de qualité de l'huile extraite des olives récoltées à des dates différentes, correspondant aux différents stades de maturité. Ces

résultats révèlent en effet que tous les échantillons d'huile analysés, indifféremment des dates de récolte des olives, appartiennent à la catégorie de l'huile d'olive vierge extra (HOVE). Selon Kristakis (1998), les huiles extraites à partir des olives saines, indépendamment de la variété, appartiennent à cette catégorie (HOVE).

Tableau XII : Indices de qualité de l'huile extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

date de récolte	D1 (15/11/ 2011)	D2 (04/12/ 2011)	D3 (26/12/ 2011)	D4 (15/01/2012)	SS	Norme du COI
indice de maturité	2,4	3,7	4,7	5,6	***	
acidité (% acide oléique)	0,2 ± 0,01 a	0,3 ± 0,01 a	0,26 ± 0,02a	0,30 ± 0,01 a	NS	≥0,8
IP (még g O <sub>2</sub> /kg d'huile)	6 ± 1 A	3,2 ± 0,8 B	4,8 ± 0,4 A	9 ± 1 C	***	≥20
K <sub>232</sub>	1,9 ± 0,1 A	1,6 ± 0,2 B	1,9 ± 0,1 A	2,1 ± 0,2 A	***	≥2,5
K <sub>270</sub>	0,14 ± 0,03 a	0,14 ± 0,02 a	0,14 ± 0,01 a	0,15 ± 0,03 a	NS	≥0.2

SS : signification statistique ; NS : non significatif ( $p > 0.05$ ) ; \* significatif ( $p < 0.05$ ) ; \*\* hautement significatif ( $p < 0.01$ ) ; \*\*\* très hautement significatif ( $p < 0.001$ )

### 1.2.1. Taux d'acidité

L'acidité est un indicateur fondamental de la qualité de l'huile d'olive, et qui renseigne sur l'hydrolyse des triglycérides (De Oliveira et *al.*, 2010). En se référant aux résultats du tableau XIII, le taux d'acidité de l'huile d'olive vierge a tendance à augmenter légèrement au cours de la maturation. En effet, le taux d'acidité passe de 0,2% à la première récolte D1 (IM 2,4) à 0,3% à la dernière récolte D4 (IM 5,6). Toutefois, l'analyse de la variance n'a pas révélé de différence significative. Ces résultats corroborent ceux trouvés par plusieurs auteurs (Salvador et *al.*, 2001 ; Baccouri et *al.*, 2008 ; Ben Youssef et *al.*, 2010 ; D'Imperio, 2010 ; Dag et *al.*, 2011 ; Arslana et Schreinerb, 2012). Selon Martinez-Suarez (1973), les taux d'acidité relativement élevés enregistrés aux stades tardifs de maturité sont dus à l'action des lipases endogènes sur les triglycérides en libérant des acides gras libres.

### 1.2.2. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde mesure les hydro-péroxydes totaux, qui sont des produits primaires d'oxydation des acides gras insaturés (Angerosa et *al.*, 1996). L'évolution de cet indice montre une baisse de 6,0 (D1) à 3,2 még g O<sub>2</sub>/kg (D2), puis cette valeur reprend son augmentation pour atteindre une valeur maximale de 9,0 még g O<sub>2</sub>/kg à D4. L'analyse de la variance a révélé une différence très hautement significative ( $p < 0.001$ ). L'évolution de ce paramètre de qualité de l'huile a été corrélé à l'activité de la lipoxygénase dans l'olive (Salvador et *al.*, 2001 ; Baccouri et *al.*, 2008).

Par ailleurs, deux corrélations positives ont été enregistrées entre l'IP et les acides gras insaturés ( $R^2 = + 0,61$ ) et entre l'IP et l'acidité ( $R^2 = + 0,90$ ). La première corrélation peut s'expliquer par la susceptibilité des acides gras insaturés à fixer l'oxygène de l'air et à s'oxyder pour former des hydro-péroxydes. La deuxième corrélation (acidité/indice de peroxyde) signifie par ailleurs que les acides gras libres sont plus susceptibles à l'oxydation comparativement aux acides gras liés aux triglycérides. Ces deux corrélations ont été rapportées par plusieurs auteurs (Choe et Min, 2006, Bendini et *al.*, 2010).

### 1.2.3. Absorbance dans l'ultra violet

De même que l'indice de peroxyde, le coefficient d'extinction  $K_{232}$  est un indicateur de l'oxydation primaire de l'huile d'olive vierge. Les valeurs de  $K_{232}$  suivent la même évolution que l'indice de peroxyde ( $R^2 = + 0,71$ ). En effet, la valeur la plus faible (1,6) a été enregistrée à la deuxième date de récolte (D2) et la valeur la plus élevée (2,1) a été obtenue à la dernière date de récolte (D4). Ces résultats signifient que l'huile d'olive extraite des olives récoltées tardivement est légèrement oxydée comparativement à celle extraite des olives récoltées aux stades précoces de maturité.

$K_{270}$  est un autre paramètre de qualité évalué, et considéré comme significatif de l'oxydation secondaire. Les résultats de ce paramètre ne varient pas significativement entre les différentes dates de récoltes. Ce résultat signifie que l'oxydation secondaire n'a pas eu lieu au cours de la maturation des olives.

Les résultats de  $K_{232}$  et de  $K_{270}$  enregistrés dans cette étude corroborent ceux trouvés par D'Imperio (2010) et Bakhouch et *al.*, (2015).

Par ailleurs, d'autres auteurs (Salvador et *al.*, 2000 ; Baccouri et *al.*, 2008 ; Ben Youssef et *al.*, 2010) ont obtenu des résultats différents de l'évolution de ces deux critères,  $K_{232}$  et  $K_{270}$ , au cours de la maturation des olives, et qui serait probablement due, selon Garcia et *al.*, (1996), aux différentes voies métaboliques de l'oxydation des acides gras dans les différents types de cultivars.

Enfin, et en tenant compte des résultats de l'IP, de  $K_{232}$  et de  $K_{270}$ , l'huile d'olive extra vierge produite des olives récoltées au mois de janvier (D4), correspondant à un stade de maturité tardif (IM 5,6), sont légèrement peroxydées. Cependant, l'oxydation secondaire n'a pas eu lieu encore.

### 1.3. Composition en acides gras de l'huile d'olive vierge

L'huile d'olive a un profil caractéristique en acide gras, dominé par l'acide oléique. De plus, plusieurs paramètres agronomiques peuvent modifier la composition en acides gras de l'huile d'olive. Les facteurs les plus étudiés sont le type de cultivar, l'origine géographique, le stade de maturité des olives et les conditions pédoclimatiques (Morello et *al.*, 2004).

La composition en acides gras de tous les échantillons analysés (Tableau XIV) est conforme à la norme du COI, 2011. Les principaux acides gras enregistrés sont l'acide

oléique, palmitique et linoléique. L'acide palmitoléique, stéarique et linoléique sont aussi présents mais à de faibles concentrations.

Tableau XIII : Composition en acides gras (%) de l'huile extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

Dates de récolte	D1 (15/11/2011)	D2 (05/12/2011)	D3 (26/12/2011)	D4 (15/01/2012)	SS	COI (%) 2011
IM	2,4	3,7	4,7	5,6	***	
C16 :0	17 ± 1 A	17,8 ± 0,9 A	15,7 ± 0,9 B	14,7 ± 0,3 B	***	7,5-20
C16 :1	2,1 ± 0,1 a	2,4 ± 0,3 a	2,1 ± 0,2 a	1,9 ± 0,1 a	NS	0,3-3,5
C18 :0	2,4 ± 0,1 a	2,2 ± 0,4 a	2,1 ± 0,2 a	2 ± 0,2 a	NS	0,5-5
C18 :1	68 ± 1a	67 ± 1a	68 ± 1a	68 ± 2a	NS	55-83
C18 :2	10 ± 1 A	10,9 ± 0,6 AB	12,0 ± 0,3 BC	13 ± 1 C	***	3,5-21
C18 :3	0,4 ± 0,05 a	0,16 ± 0,03 a	0,2 ± 0,04 a	0,50 ± 0,04 a	NS	<1
AGMI/AGPI	7 ± 0,1 a	6,2 ± 0,5 AB	5,8 ± 0,2 AB	5,1 ± 0,7 B	***	
A.oléique/A.linoléique	6,9 ± 0,9 A	5,9 ± 0,5 B	5,7 ± 0,2 B	5,2 ± 0,7 B	**	
AGI/AGS	4,1 ± 0,3 A	4,1 ± 0,3 A	4,6 ± 0,3 B	4,9 ± 0,1 B	***	
Indice d'iode	82 ± 3 A	82 ± 1 A	85 ± 1 B	88 ± 2 B	***	

Par ailleurs, le profil en acides gras est déterminant pour la stabilité oxydative de l'huile, en particulier les acides gras polyinsaturés (Yun et Surh, 2012). Par conséquent, le suivi de l'évolution de la composition en acide gras au cours de la maturation revêt une grande importance, et peut être donc considéré dans le choix de la date optimale de récolte des olives.

Dans le cas des acides gras majoritaires, à l'exception de l'acide oléique, l'analyse de la variance a révélé une variation significative des teneurs en acide palmitique et en acide linoléique au cours de la maturation des olives. En effet, l'acide palmitique diminue de 17% (D1) à 14,7% (D4). Au même temps que la diminution de l'acide palmitique, la teneur en acide linoléique augmente de 10% (D1) à 13% (D4). L'augmentation de la teneur en acide linoléique est due selon Gutiérrez et al., (1999) à la poursuite de la biosynthèse des triglycérides, incluant la formation d'acide oléique, et au même temps l'enzyme l'oléate désaturase est activée et transforme l'acide oléique en acide linoléique. Cette réaction enzymatique explique donc pourquoi la concentration en acide oléique demeure constante, tandis que la teneur en acide linoléique augmente.

Les ratios AGMI/AGPI et AGI/AGS ont été également calculés. L'analyse de la variance a révélé des différences significatives de ces deux ratios entre les différentes dates de récoltes. Dans le cas du ratio AGMI/AGPI, la valeur la plus élevée (7,0) a été enregistrée à la première date de récolte (D1), puis ce rapport diminue au cours de la maturation pour atteindre une valeur minimale (5,1) à la dernière date de récolte (D4). Cependant, le rapport AGI/AGS augmente au cours de la maturation. L'évolution inverse de ces deux rapports peut s'expliquer principalement par l'élévation du taux des acides gras polyinsaturés (AGPI). Ainsi, et en présence de certains facteurs tels que les enzymes d'oxydation et des molécules d'oxygène, les AGPI sont transformés en hydroperoxydes correspondant (Naghshineh et *al.*, 2009; Yun et Surh, 2012).

Par ailleurs, le ratio Acide oléique/Acide linoléique est un autre paramètre de stabilité de l'huile. En effet, les cultivars avec des ratios élevés sont ceux qui donnent des huiles ayant une meilleure stabilité oxydative (Velasco et Dobarganes, 2002 ; Aguilera et *al.*, 2005). Les résultats enregistrés montrent une baisse de ce paramètre de 6,9 (D1) à 5,2 (D4). Ainsi, les faibles valeurs de ce ratio obtenus aux stades tardifs de maturité influeraient négativement la stabilité oxydative de l'huile.

Enfin, l'indice d'iode est un autre paramètre révélant le degré d'insaturation de l'huile, et donc sa susceptibilité à l'oxydation. Cet indice augmente au cours de la maturation des olives de 82 (D1) à 88 (D4), et montre par ailleurs une tendance d'évolution similaire à celle des acides gras insaturés, l'acide linoléique précisément.

#### 1.4. Composés mineurs et la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge

##### 1.4.1. Pigments et l' $\alpha$ -tocophérol

Les teneurs en chlorophylles, en caroténoïdes et en  $\alpha$ -tocophérols sont consignés dans le tableau XV.

Tableau XIV : Teneur en pigments et en  $\alpha$ -tocophérol (mg/kg) de l'huile extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

Dates de récoltes	D1 (15/11/ 2011)	D2 (04/12/ 2011)	D3 (26/12/ 2011)	D4 (15/01/ 2012)	SS
Chlorophylle (mg/kg)	22 $\pm$ 2 a	21,9 $\pm$ 0,5 a	16 $\pm$ 1 b	13 $\pm$ 1 c	**
Caroténoïdes (mg/kg)	1,3 $\pm$ 0,2 a	1,2 $\pm$ 0,2 a	1,5 $\pm$ 0,2 a	1,4 $\pm$ 0,3 a	NS
$\alpha$ -tocophérol (mg/kg d'huile)	203 $\pm$ 17 a	189 $\pm$ 15 a	168 $\pm$ 4 a	175 $\pm$ 12 a	NS

#### 1.4.1.1. Teneur en pigments

Les chlorophylles et les caroténoïdes sont les principaux pigments de l'huile d'olive vierge, et sont responsables de sa couleur caractéristique. La couleur de l'huile est l'un des facteurs influençant le choix du consommateur, et est considérée donc comme étant un paramètre de qualité (Gandul-Rojas et Minguez-Mosquera, 1996; Skevin et *al.*, 2003).

Aux premiers stades de maturation des olives correspondant, dans cette étude, à la première et la deuxième date de récolte (D1 et D2), la teneur en chlorophylle ne varie pas (22 et 21,9 mg/kg, respectivement). Cependant, une baisse importante et significative ( $p < 0.001$ ) de la concentration en chlorophylle, à 16 et 13 mg/kg, a été observée pour les deux dernières dates de récolte, D3 et D4 respectivement. Le changement de la couleur des olives au cours de la maturation est dû à une baisse de la teneur en chlorophylles et à l'accumulation des autres pigments, principalement les anthocyanines (Del Rio et *al.*, 2005 ; Moyano et Meléndez 2008; Ben Youssef et *al.*, 2010; Mraicha et *al.*, 2010 ; Arslan et Schreiner, 2012). La disparition progressive de la couleur verte au cours de la maturation des olives est due à la diminution de l'activité photosynthétique des chloroplastes et à la dégradation enzymatique de la chlorophylle, par des chlorophyllases (Arslan et Oscan, 2011). Par ailleurs, au cours de la conservation de l'huile, la chlorophylle, qui est un photosensibilisateur, agit comme un antioxydant à l'obscurité (Dabbou et *al.*, 2010) et un pro-oxydant à la lumière (Gutiérrez-Rosales et *al.*, 1992), par conséquent les variations de la concentration de ce pigment dans l'huile, associée à des conditions de stockage inappropriées, peut influencer négativement la durée de conservation de l'huile d'olive extra vierge (Sikorska et *al.*, 2008).

Les caroténoïdes sont des inhibiteurs très efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens (Aparicio-Ruiz et Gandul-Rojas, 2012). La teneur en caroténoïdes de l'huile d'olive vierge obtenue des olives à différents stades de maturité ne varient pas significativement. En effet, leurs teneurs varient de 1,2 mg/kg à D2 (IM 3,7) à 1,5 mg/kg à D3 (IM 4,7). Ce résultat ne concorde pas avec ceux rapportés par de nombreux auteurs, qui signalent une baisse de la teneur en caroténoïdes au cours de la maturation des olives (Roca et Minguez-Mosquera, 2001 ; Gimeno et *al.*, 2002; Baccouri et *al.*, 2008 ; Cerretani et *al.*, 2008 ; Bakhouch et *al.*, 2015). La stabilité de la teneur en caroténoïdes, obtenue dans cette étude, pourrait être liée au caractère variétal.

#### 1.4.1.2. $\alpha$ -tocophérol

L' $\alpha$ -tocophérol contribue, en synergie avec les composés phénoliques, à la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge (El Raichy et *al.*, 2011).

Au cours de la maturation des olives la teneur en  $\alpha$ -tocophérol diminue. En effet, la teneur la plus élevée (203 mg/kg) est enregistrée à D1 et la valeur la plus faible (168 mg/kg) est obtenue à D3. Toutefois, l'analyse statistique n'a pas révélé de différence significative. Une tendance à la baisse de l' $\alpha$ -tocophérol au cours de la maturation des olives a été rapportée par plusieurs auteurs (Gimeno et *al.*, 2002 ; Matos, 2007; Baccouri, 2008 ; Beltran

et *al.*, 2010 ; Arslana et Schreiner, 2012). Cette baisse de l' $\alpha$ -tocophérol pourrait affecter la stabilité oxydative de l'huile extraite des olives récoltées au stade noir.

### 1.4.2. Composés phénoliques individuels

#### 1.4.2.1. Caractérisation qualitative

Cette étude est la première qui a été réalisée sur la caractérisation, par RRLC-ESI-TOF/MS, des composés phénoliques de l'huile d'olive vierge de la variété Chemlal. Le pic chromatographique de base (PCB), représentatif de l'extrait phénolique de l'huile d'olive extra vierge de la variété Chemlal, est représenté dans la figure 30. Le tableau XVI liste les composés phénoliques identifiés, incluant les informations fournies par le spectromètre de masse (MS) : le temps de rétention, la formule moléculaire, la masse expérimentale et théorique (calculée), erreur, et msigma.

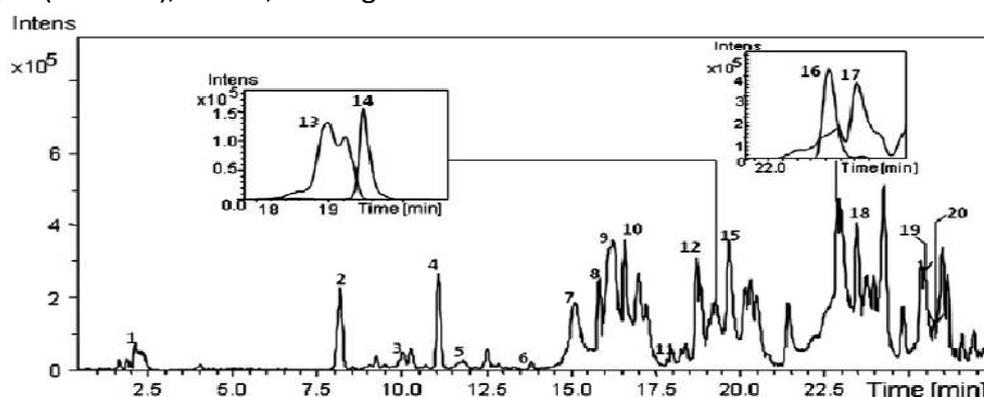


Figure 30 : Pic chromatographique de base (PCB) représentatif de l'extrait phénolique de l'huile d'olive vierge obtenu par RRLC-ESI-TOF/MS

Tableau XV : Principaux composés phénoliques représentatifs identifiés par RRLC-ESI-TOF/MS dans l'huile extra vierge de la variété Chemlal

N° du pic	composés	Temps de rétention (min)	Formule moléculaire	m/z calculé	m/z expérimental	Erreur (ppm)	$\sigma$
1	A. quinique	2,2	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	191,056	191,057	- 1,0	20,6
2	HYTY	8,2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	153,055	153,055	0,3	4,1
3	TY	10,0	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	137,060	137,062	- 0,3	2,4
4	DAE	11,1	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	183,066	183,067	- 1,5	14,2
5	H-D-Ol Agl ou isomère 1	11,8	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	335,113	335,113	0,3	12,0
6	HYTY-Ac	14,1	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	195,066	195,065	0,8	31,1
7	EA	15,1	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	241,071	241,071	- 0,0	2,6
8	H-EA	15,8	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	257,066	257,067	- 0,9	7,9
9	DOA	16,2	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	319,118	319,120	- 1,2	24,1
10	H-D-Ol Agl ou isomère 2	16,6	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	335,113	335,113	- 0,4	7,3
11	Syringarésinol	18,0	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	417,155	417,154	1,1	19,5
12	Pin	18,7	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	357,134	357,134	- 0,4	17,6
13	D-Lig-Agl	19,1	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	303,123	303,123	- 0,7	3,2
14	AcPin	19,1	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	415,139	415,140	- 0,4	18,3
15	H-D-Lig-Agl	19,7	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	319,118	319,120	- 2,2	16,5
16	10-H-Ol Agl	22,8	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	393,119	393,123	- 4,0	26,5
17	Ol Agl	22,9	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	377,124	377,128	- 4,6	31,4
18	Lut	23,4	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	285,040	285,043	- 3,0	34,0
19	Lig Agl	25,4	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	361,129	361,129	- 0,5	8,4
20	Apig	25,6	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	269,045	269,045	- 0,1	0,8

### 1.4.2.2. Caractérisation quantitative

Au total dix neuf composés phénoliques et non phénoliques (acide quinique) ont été caractérisés dans les échantillons de l'huile d'olive vierge extra, de la variété Chemlal (Tableau XVII). Ces constituants sont classés dans quatre familles : les alcools phénoliques, les sécoiridoides, les lignanes et les flavonoïdes. Lozano-Sanchez et *al.*, (2010), Taamalli et *al.*, (2011) et Ouni et *al.*, (2011) utilisant la même technique d'analyse (RRLC-ESI-TOF-MS), ont caractérisé 20 à 23 composés phénoliques dans l'huile issue de quelques variétés d'olives espagnoles et tunisiennes.

Les sécoiridoides sont les plus abondants, leur taux varient entre 71 à 74% de la teneur totale en composés phénoliques, ce résultat corrobore ceux trouvés par Tasioula-Margari et Okogeri (2001), Gómez-Rico et *al.*, (2008), Baccouri et *al.*, (2008) et Taamalli et *al.*, (2011). Dans la famille des sécoiridoides, l'oleuropéine aglycone (OlAgl), le décarboxyméthyle oleuropéine aglycone (DOA), acide l'élénoïque (EA), sont respectivement les plus abondants. La famille des alcools phénoliques vient en deuxième position avec les deux principaux composés phénoliques : Hydroxytyrosol (HYTY) et le Tyrosol (TY). Les lignanes et les flavonoïdes sont présents en petites quantités comparativement aux deux autres familles.

Les concentrations les plus élevées en sécoiridoides et en alcools phénoliques ont été obtenues dans l'huile extraite des olives récoltées à mi-novembre (D1), cependant, les teneurs les plus élevées des lignanes et des flavonoïdes ont été enregistrées en mois de décembre, en D2 et D3 respectivement.

Avant d'analyser les résultats trouvés pour chaque famille, il est important de noter que la composition des alcools phénoliques et des sécoiridoides, dans l'huile d'olive vierge extra étudiée, est influencée par les voies métaboliques de biosynthèse et de dégradation de l'oleuropéine qui se déroule au cours de la maturation des fruits.

#### a) Famille des sécoiridoides

Les teneurs en sécoiridoides diminuent significativement au cours de la maturation des olives. En effet, la valeur maximale 92,1 mg/kg est enregistrée à D1, et la valeur minimale (63 mg/kg) est obtenue à la dernière date de récolte D4. Une même tendance d'évolution de ce groupe de composés phénoliques a été observée par Rotondi et *al.*, (2004), Baccouri et *al.*, (2008) et Ben youcef et *al.*, (2010).

Le Décarboxyméthyle oleuropéine aglycone (DOA) est l'un des composés le plus important de la famille des sécoiridoides, sa concentration tend à diminuer au cours de la maturation des olives. En effet, la valeur la plus élevée (13.3 mg/kg) a été enregistrée dans l'huile extraite des olives récoltées à la première date de récolte (D1) et la valeur la plus faible (7,8 mg/kg) a été obtenue à D4. Cette baisse peut s'expliquer par l'activité de la

Tableau XVI : Teneurs en composés phénoliques (mg/kg) de l'huile d'olive vierge extraite des olives de la variété Chemlal récoltées à différentes dates

Date de récolte	D1 (15/11/2011)	D2 (05/12/2011)	D3 (26/12/2011)	D4 (15/01/2012)
IM	2,4	3,7	4,7	5,6
Hydroxytyrosol (HYTY)	12,6 ± 0,9 a	10,2 ± 0,1 b	5,9 ± 0,2 c	6,9 ± 0,2 c
Tyrosol (TY)	10,8 ± 0,5 a	8,7 ± 0,5 b	5,3 ± 0,5 c	4,2 ± 0,2 c
<b>Alcools phénolique</b>	<b>23,5 ± 0,1 a</b>	<b>18,9 ± 0,6 b</b>	<b>11,3 ± 0,6 c</b>	<b>11,1 ± 0,3 c</b>
forme décarboxyméthyle de l'acide l'élénoïque (DEA)	2,6 ± 0,2 a	1,5 ± 0,1 b	1,7 ± 0,001 b	0,69 ± 0,02 c
Hydroxy D- oleuropéine aglycone Isomère1 ( <b>H-D-OI Agl</b> )	0,44 ± 0,01 a	0,38 ± 0,03 b	0,16 ± 0,01 c	0,14 ± 0,01 c
Acide élénolique (AE)	8,2 ± 0,8 bc	9,7 ± 0,4 ba	9,9 ± 0,5 a	7,4 ± 0,5 c
Hydroxy acide élénoïque (H-EA)	2,5 ± 0,1 a	1,64 ± 0,01 b	1,5 ± 0,1 c	0,9 ± 0,1 d
Décarboxyméthyle oleuropéine aglycone (DOA)	13,3 ± 0,3 a	13,1 ± 0,4 ab	11,1 ± 0,3 b	7,8 ± 0,3 c
Hydroxy D- oleuropéine aglycone Isomère2 (H-D-OI Agl)	3,6 ± 0,1 a	2,04 ± 0,04 b	0,97 ± 0,01 c	0,8 ± 0,1 d
Décarboxyméthyle ligstroside Aglycone (D-Lig Agl)	5,7 ± 0,3 a	2,3 ± 0,1 b	1,4 ± 0,1 c	0,49 ± 0,02 d
Hydroxy D-ligstroside Aglycone (H-D-Lig Agl)	4,2 ± 0,1 a	1,36 ± 0,03 b	0,66 ± 0,003 c	0,34 ± 0,02 c
10-Hydroxy oleuropéine Aglycone (10-H-OI Agl)	7,94 ± 0,04 a	3,2 ± 0,1 b	1,8 ± 0,1 d	2,1 ± 0,1 c
Oleuropéine aglycone (OI Agl)	39 ± 2 a	35 ± 1 a	33,8 ± 0,6 a	37 ± 2 a
Ligstroside aglycone (Lig Agl)	5,2 ± 0,2 a	5,2 ± 0,2 a	5,7 ± 5 a	5,6 ± 0,6 a
<b>Sécoïdridoides</b>	<b>92,1 ± 0,1 a</b>	<b>75,9 ± 0,9 b</b>	<b>69 ± 1 c</b>	<b>63 ± 3 d</b>
Syringaresinol ( <b>Syr</b> )	0,7 ± 0,1 b	0,89 ± 0,03 a	0,92 ± 0,01 a	0,61 ± 0,01 c
Pinoresinol (Pin)	3,6 ± 0,2 c	4,4 ± 0,1 b	4,9 ± 0,1 a	3,9 ± 0,3 c
AC Pinoresinol (AcPin)	2,2 ± 0,2 d	3,07 ± 0,04 c	4,2 ± 0,1 a	3,3 ± 0,1 b
<b>Lignanes</b>	<b>6,5 ± 0,1 d</b>	<b>8,3 ± 0,1 b</b>	<b>10,9 ± 0,01 a</b>	<b>7,9 ± 0,3 c</b>
Lutéoline (Lut)	3,2 ± 0,1 c	3,56 ± 0,02 a	3,3 ± 0,1 b	2,2 ± 0,1 d
Apigénine (Apig)	0,64 ± 0,03 c	1,04 ± 0,04 a	0,81 ± 0,03 b	0,51 ± 0,02 d
<b>Flavonoides</b>	<b>3,8 ± 0,1 c</b>	<b>4,6 ± 0,1 a</b>	<b>4,14 ± 0,02 b</b>	<b>2,7 ± 0,1 d</b>
<b>Les composés phénolique totaux</b>	<b>126 ± 3 a</b>	<b>107 ± 1 b</b>	<b>94 ± 1 c</b>	<b>85 ± 4d</b>
Acide quinic	4,1 ± 0,3 b	4,9 ± 0,2 b	4,1 ± 0,1 b	3,7 ± 0,1 b
Rancimat (h)	36 ± 3 a	27 ± 1 b	28 ± 2b	27 ± 1 b

**HYTY**, hydroxytyrosol; **TY**, tyrosol ; **DEA**, forme décarboxyméthylée de l'acide élénolique; **H-D-OI Agl**, hydroxy décarboxyméthyle oleuropéine aglycone ou Isomère 1; **EA**, acide l'élénoïque; **H-AE**, hydroxy de l'acide élénolique; **DOA**, décarboxyméthyle oleuropéine aglycone; **H-D-OI Agl**, hydroxy décarboxyméthyle oleuropéine aglycone or isomère 2 ; **Pin**, pinoresinol; **AcPin**, acétoypinoresinol; **D-Lig Agl**, décarboxyméthyle ligstroside aglycone; **H-D-Lig Agl**, hydroxy décarboxyméthyle ligstroside aglycone; **10-H-OI Agl**, 10-hydroxy oleuropéine aglycone; **OI Agl**, oleuropéine aglycone; **Lut**, lutéoline; **Lig Agl**, ligstroside aglycone; **Apig**, apigénine; **Syr**, Syringaresinol

$\beta$ -glucosidase dans le fruit. Cette enzyme hydrolyse l'oleuropéine pour former les aglycones correspondants. L'activité de  $\beta$ -glucosidase est élevée durant le premier stade de maturation puis diminue aux stades plus avancés (Gutierrez-Rosales et al., 2010). L'abaissement de l'activité de cette enzyme affecte la concentration du précurseur de décarboxyméthyle d'oleuropéine aglycone et explique donc le résultat obtenu à la quatrième date de récolte (D4).

La concentration en l'oleuropéine aglycone (Ol Agl) et en ligustroside aglycone (Lig Agl) ne varient pas significativement dans les échantillons d'huile obtenus à différentes dates de récoltes. Ce résultat peut s'expliquer par l'équilibre entre les voies anaboliques et cataboliques de l'oleuropéine, suivant le processus métabolique proposé par Gutierrez-Rosales et al., (2010). Par ailleurs, les mêmes auteurs ont observé une baisse de l'ester oleoside-11-méthyle, le principal précurseur de l'oleuropéine aglycone, durant le processus de maturation des olives. Toutefois, cette diminution n'est pas accompagnée par une augmentation de l'oleuropéine ou de ses dérivés, mais elle confirme l'augmentation de la concentration de l'acide l'élénoïque. En se basant sur ces résultats, Gutierrez-Rosales et al., (2010) suggèrent une autre voie métabolique, catalysée par  $\beta$ -glycosidase, où l'ester oleoside-11-méthyle est dégradé en acide l'élénoïque. Cette voie métabolique proposée est en accord avec les résultats obtenus dans notre étude, où la concentration de l'acide l'élénoïque augmente de 8,2 mg/kg (D1) à 9,9 mg/kg (D3).

Les autres composés phénoliques de la famille des sécoiridoïdes sont quantitativement moins importants, et leurs teneurs diminuent au cours de la maturation.

#### **b) Famille des Alcools phénoliques**

Quantitativement, la famille des alcools phénoliques est classée en deuxième position après les sécoiridoïdes. Les deux composés phénoliques appartenant à cette famille sont l'Hydroxytyrosol (HYTY) et le Tyrosol (TY). Ces composés sont dérivés respectivement de l'hydrolyse de l'oleuropéine aglycone et de ligustroside aglycone.

Les alcools phénoliques, des échantillons de l'huile d'olive vierge étudiés, tendent à diminuer au cours de la maturation des olives. La valeur maximale (23,5 mg/kg) a été ainsi enregistrée dans l'huile d'olive vierge extra de la première récolte (D1), et la plus faible (11,1 mg/kg) dans l'huile de la récolte du mois de Janvier(D4).

L'Hydroxytyrosol possède un fort pouvoir antioxydant et est responsable du goût amer de l'huile (Baldioli et al, 1996; Gennaro et al., 1998). La teneur en Hydroxytyrosol diminue de 12,6 mg/kg (D1) à 6,9 mg/kg (D4). Ce résultat corrobore ceux trouvés par plusieurs auteurs comme Ben youcef et al., (2010), Arslan et Schreinerb (2012) et Dagdelen et al., (2013). La diminution de la teneur en hydroxytyrosol, au cours de la maturation des olives, enregistrée dans l'huile d'olive extra vierge étudiée peut être associée à une baisse de la stabilité oxydative et à l'augmentation des indices d'oxydation des échantillons d'huile obtenus à des stades tardifs de maturité, obtenues dans cette étude.

Les teneurs en Tyrosol semblent suivre la même tendance d'évolution que l'Hydroxytyrosol. En effet, les concentrations en tyrosol varient entre une valeur maximale (10,8 mg/kg) dans l'huile de la récolte de novembre (D1) et une valeur minimale (4,2 mg/kg) dans l'huile de la récolte de Janvier (D4). Une baisse de la teneur en tyrosol aux stades tardifs de maturité peut affecter négativement la qualité sensorielle de l'huile d'olive vierge, puisque ce composé est associé à l'attribut sensoriel le piquent (Andrewes et *al.*, 2003).

### c) Famille des lignanes et des flavonoïdes

Contrairement à l'évolution de la teneur en sécoiridoïdes et en alcools phénoliques qui diminuent au cours de la maturation, les teneurs en lignanes et flavonoïdes (tableau XVII) augmentent, pour atteindre des valeurs maximales de 10,09 (D3) et 4,6 mg/kg (D2) respectivement. A la dernière date de récolte (D4), leurs teneurs diminuent.

Dans la famille des lignanes, le Pinorésinol est le composé phénolique le plus abondant. La teneur en Pinorésinol augmente de 3,6 mg/kg (D1) à 4,9 mg/kg (D3), puis diminue pour atteindre une valeur de 3,9 mg/kg à D4. Ce résultat corrobore celui trouvé par Allalout et *al.*, (2009).

Dans la famille des flavonoïdes, la lutéoline est le plus abondant, suivi par l'apigénine. La concentration la plus élevée en lutéoline (3,56 mg/kg) est obtenue au début du mois de décembre (D2) puis diminue pour atteindre la valeur la plus faible (2,2 mg/kg) au mois de janvier. La teneur en apigénine augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale (1,04 mg/kg) à D2, qui diminue par la suite progressivement pour atteindre une valeur minimale (0,51 mg/kg) à D4.

#### 1.4.3. Composés phénoliques totaux

La teneur en phénols hydrophiles totaux est calculée expérimentalement comme étant la somme des teneurs en composés phénoliques individuels représentés dans le tableau XVII. Les composés phénoliques totaux diminuent significativement au cours de la maturation des olives ( $p < 0.05$ ). En effet, la teneur la plus élevée (126 mg/kg) est obtenue à la première date de récolte (D1) qui correspond à IM de 2,4, cette valeur diminue pour atteindre 107 mg/kg vingt jours plus tard (D2). Les teneurs les plus faibles sont obtenues aux stades tardifs de maturité 94 mg/kg et 85 mg/kg correspondant respectivement aux dates de récoltes D3 et D4. En outre, et en plus de leur activité anti-oxydante, les composés phénoliques contribuent au goût amer et piquant, attributs positifs, de l'huile d'olive extra-vierge (Gutierrez-Rosales et *al.*, 2003 et Bendini et *al.*, 2007). Ainsi, la perte de composés phénoliques au cours de la maturation des olives pourrait affecter négativement la qualité sensorielle et la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge extra. Les résultats de cette étude sont en accord avec les conclusions des recherches antérieures (Caponio et *al.*, 2001 ; Salvador et *al.*, 2001 ; Gomez-Alonso et *al.*, 2002 ; Jose-Ramo Morello et *al.*, 2004 ; Beltran et *al.*, 2005 ; Baccouri et *al.*, 2008 ; Gómez-Rico et *al.*, 2008; Ben youcef et *al.*, 2010 ;

Gutierrez-Rosales *et al.*, 2010; Mraicha *et al.*, 2010 ; Dag *et al.*, 2011 ; Dagđdelen *et al.*, 2013).

Par ailleurs, il apparait des résultats obtenus, que les teneurs en phénols de l'huile de la variété chemlal sont faibles comparativement aux principales variétés d'oliviers cultivées dans le bassin méditerranéen, dont les valeurs varient de 200 à 1000 mg/kg (Segura-Carretero *et al.*, 2010). Ainsi, et en tenant compte des faibles concentrations en composés phénoliques de cette variété, et afin d'en améliorer leurs teneurs dans l'huile extraite, nous proposons de prendre en considération les recommandations suivantes :

- procéder à une récolte précoce des olives (octobre, novembre, début du mois de décembre) ;
- utiliser des broyeurs à marteaux (au lieu des broyeurs à disques ou à meules), avec des grilles à faible diamètre de pores et des vitesses de rotation élevées, pour extraire le maximum de phénols ;
- utiliser des malaxeurs hermétiques, et choisir un couple température/durée optimal, afin de réduire l'oxydation enzymatique des composés phénoliques, par l'action des polyphénoloxydases (PPO) et des peroxydases (POD) ;
- Utiliser des super presses ou des décanteurs à deux phases (sans addition d'eau) ou à deux phases et demi avec addition d'une faible quantité d'eau, au lieu des décanteurs classique à trois phases.

#### 1.4.4. Stabilité oxydative

Le temps d'induction, mesuré par le test de rancimat, renseigne sur la stabilité oxydative de l'huile. Ainsi, des valeurs élevées du temps d'induction signifie une meilleure stabilité de l'huile à l'oxydation au cours de stockage (Bendini *et al.*, 2010).

L'effet de la maturité des olives sur la stabilité oxydative de l'huile a été démontré dans plusieurs études précédentes comme celles réalisées par Salvador *et al.*, (2001), Jose-Ramoa Morelloa *et al.*, (2004), Matos *et al.*, (2007), Baccouri *et al.*, (2008), Allalout *et al.*, (2009), Ben Youssef *et al.*, (2010) et Mraicha *et al.*, (2010).

Les résultats de cette étude (tableau XVII) révèlent que les échantillons d'huile les plus stables sont ceux obtenus en mois de novembre (D1, 36h). Il est par ailleurs bien élucidé que la stabilité oxydative est affectée par certains composés mineurs, spécialement les polyphénols (Velasco et Dobarganes, 2002). Puis les valeurs de la stabilité oxydative diminuent brusquement pour atteindre une valeur de 27h à D2, et demeurent constante à D3 et D4. Cette tendance à la baisse de la stabilité oxydative au cours de la maturation peut s'expliquer, comme il a été démontré précédemment, d'une part, par la perte des antioxydants naturels (polyphénols et  $\alpha$ -tocophérol), et d'autre part, par la diminution du rapport acide oléique/acide linoléique, considéré comme facteur de stabilité de l'huile.

### 1.5. Relation globale entre la maturation des olives et les caractéristiques physico-chimique de l'huile d'olive vierge

L'avancement de la maturation des olives induit une perte de la qualité de l'huile, reliée à sa stabilité oxydative. Cette dernière est influencée par différents paramètres tels que la composition en acides gras et les composés mineurs tels que la chlorophylle, qui peut agir comme un antioxydant à l'obscurité, les polyphénols et les tocophérols (Mateos et *al.*, 2005). En effet, la perte en antioxydants aux stades tardifs de maturité des olives, associée à une augmentation de la teneur en acides gras polyinsaturés, rend l'huile plus sensible à l'oxydation, avec formation des produits primaires d'oxydation, tel qu'il a été révélé par l'indice de peroxyde et l'absorbance à 232 nm. Enfin, une baisse de la teneur en chlorophylle et en phénols totaux aux stades tardifs de maturité des olives pourrait affecter la qualité organoleptique et la valeur thérapeutique de l'huile d'olive. En effet, une baisse en chlorophylle modifie la couleur de l'huile, considérée comme un indice de qualité, pendant qu'une baisse en phénols modifie le goût de l'huile, et réduit son pouvoir de lutte contre le stress oxydant dans l'organisme.

## 2. Etude de la qualité de l'huile d'olive vierge produite dans les huileries de la Kabylie

### 2.1. Pratiques oléicoles dominantes

La production de l'huile d'olive vierge est un processus laborieux, qui démarre par la récolte des olives au verger et se termine par l'extraction de l'huile à l'huilerie. De nombreux facteurs peuvent par ailleurs intervenir et influencer la qualité de l'huile produite. En effet, et selon Servili et *al.*, 2012, le stade de maturité et l'état sanitaires des olives sont deux principaux facteurs déterminants de la qualité de l'huile. Dans la présente étude, et afin d'apprécier la qualité de l'huile d'olive vierge des différentes régions d'échantillonnage, nous avons réalisé une enquête, dans ces mêmes régions, sur les pratiques oléicoles prédominantes : les méthodes de récolte, les conditions de stockage des olives et de l'huile. Ces pratiques oléicoles, tel qu'il a été rapporté dans la bibliographie, ont une influence importante sur la qualité de l'huile produite. Le tableau XVIII synthétise les principaux résultats de cette enquête.

Tableau XVII : Pratiques oléicoles prédominantes dans les régions d'études

	Tizi rached	M'Chedallah	Sidi aich	Seddouk
ramassage des olives au sol	principalement en mois de novembre et décembre			
cueillette des olives	à la main combinée au gaulage			par gaulage
Modes de stockage des olives	en sac	en tas	tas/sac	en sac
Durée de stockage des olives	de quelques jours à plus de deux mois	de quelques jours à trois semaines		de quelques jours à plus de deux mois
les conditions de stockage de l'huile	principalement dans des bidons en plastique			

#### 2.1.1. Récolte des olives

La récolte des olives est assurée principalement par une main d'œuvre familiale, généralement par les femmes. La durée de la campagne de récolte peut s'étaler de quelques jours à plusieurs semaines ; elle dépend particulièrement de l'abondance de la production, qui varie d'une saison à une autre, de la disponibilité de la main d'œuvre et des conditions météorologiques. Les olives sont principalement cueillies sur l'arbre, toutefois une quantité, plus au moins importante, est ramassée au sol.

Le ramassage des olives au sol se déroule principalement en mois de novembre et décembre, généralement avant le début de la cueillette des olives sur l'arbre. Toutefois, les deux modes de récoltes peuvent se chevaucher pendant une certaine période. Le ramassage concerne les olives tombées au sol. Cette chute peut être soit naturelle (olives surmaturées), ou provoquées par des parasites (mouche d'olive, principalement) et/ou des conditions météorologiques (vent, pluie, grêle). La quantité d'olives ramassée varie donc d'une saison à une autre. Ainsi, durant la saison 2010/2011 une chute importante des olives est survenue suite à une forte infestation par la mouche d'olive. Par ailleurs, la durée de

séjours des olives au sol peut s'étaler de quelques jours à plusieurs semaines. Cette durée est influencée principalement par la disponibilité de la main d'œuvre, et secondairement par les conditions météorologiques. Enfin, les olives ramassées au sol sont généralement dans un état d'altération avancées, et donnent par conséquent des huiles d'olives vierges de mauvaise qualité.

La cueillette des olives est effectuée à la main, et est combinée généralement au gaulage. La prédominance du gaulage a été constatée particulièrement dans la région de Seddouk. Toutefois, dans les autres régions, la pratique du gaulage est moins importante ; la cueillette s'effectue principalement à la main. Selon DI Giovacchino (1996), la cueillette des olives à la main garantit l'obtention d'une huile de bonne qualité. Cependant, le gaulage endommage les fruits d'olives, et qui peut atteindre un taux d'endommagement de 40% des fruits récoltés (Ben Rouina, 1994). Les olives endommagées donnent des huiles altérées (Yousfi et *al.*, 2012).

La cueillette des olives se déroule principalement au cours des mois de Décembre et Janvier, avec un décalage plus au moins important entre régions. En effet, dans la région de Seddouk, où prédomine la variété Azeradj, la récolte s'effectue principalement au mois de Janvier ; toutefois, la récolte des olives à partir de ce mois peut être considérée tardive. En effet, Bengana et *al.*, (2013) et Bakhouché et *al.*, (2015) ont conclu que les olives, des variétés Chemlal et Azeradj, récoltées en mois de novembre et Décembre, donnent des huiles de meilleure qualité, plus riche en composés phénoliques et d'une meilleure stabilité oxydative. Pour rappel, la variété Chemlal prédomine dans les régions de Tizi rached et M'Chedallah, et à un degré moins dans la région de Sidi Aich, où on y trouve aussi les variétés Limli et Azeradj.

Par ailleurs, et dans toutes les régions d'études, au moment de la trituration, les olives ramassées au sol sont mélangées à celles cueillies sur l'arbre. Cette pratique nuit à la qualité de l'huile extraite. En effet, les olives ramassées au sol, qui sont généralement en état d'altération avancé, donnent des huiles de mauvaise qualité, cependant celles cueillies à la main produisent des huiles de bonne qualité. Il est donc conseillé de triturer séparément les deux lots d'olives.

### 2.1.2. Stockage des olives

Deux modes de stockage des olives, en sac et en tas, sont utilisés dans les régions d'étude. Toutefois, selon la région, il y a la prédominance de l'un ou l'autre. En effet, le stockage en sac prédomine dans les régions de Tizi rached et de Seddouk. Cependant, dans la région de M'Chedallah le stockage en tas est prédominant. Dans la région de Sidi Aich, ces deux modes de stockage coexistent. Généralement, le stockage altère la qualité des olives. Toutefois, le degré d'altération est plus important dans le cas de stockage en sac. En effet, l'entassement des olives dans le sac provoque, sous l'effet du poids, l'écrasement des olives. Cette détérioration physique est d'autant plus importante dans le cas des olives sur-

maturés, à chair tendre. De plus, le sac crée des conditions d'anaérobioses favorisant le métabolisme fermentaire. Ce métabolisme produit en effet, à partir des sucres, de l'acide acétique et l'éthyle acétate responsables du goût vinaigre (Servilli., 2000). Enfin, et en plus du mode de stockage, l'altération des olives, et par conséquent la qualité de l'huile qu'en issue, s'intensifie avec le prolongement de la durée de stockage (Angerosa et al., 1999, 2004).

La durée de stockage des olives, dans les régions d'étude, varient de quelques jours à plus de deux mois. Toutefois, cette durée est relativement moins longue dans les régions de M'Chedallah et de Sidi Aich comparativement aux deux autres régions (Tizi rached et Seddouk). Dans tous les cas, un stockage prolongé des olives favorise le développement des moisissures. Ces dernières sont responsables de défaut moisi de l'huile (Angerosa et al., 1999, 2004); de plus, certaines d'entre elles, essentiellement *Aspergillus flavus* et *Aspergillus parasiticus*, peuvent produire des aflatoxines, et qui peuvent passer de l'olive à l'huile, et parmi lesquelles se trouve l'aflatoxine B1 (AFB1). Cette dernière est classé comme cancérigène pour l'homme par l'agence international de recherches sur le cancer (Tantaoui-Elaraki et al., 1983, Mahdjoub and Bullerman, 1987; Paster et al., 1988, Yassa, 1995; Eltem, 1996; Samane et al., 1991; Pardo et al., 2005; Markaki, 2010).

Pour produire une huile d'olive vierge de qualité, les olives doivent être utilisées au plus vite après leur récolte, idéalement dans les 48 heures. Le transport des olives doit se faire dans des caisses en plastique à clair voie. Ce type de caisse permet en effet la circulation de l'air et prévient donc les effets néfastes des températures élevées due à l'activité catabolique des fruits (Kiritsakis, 1998). A l'huilerie, les olives doivent être entreposées, jusqu'à l'extraction, dans un endroit bien ventilé, à une température inférieure à 25°C et une humidité relative au-dessous de 75%. Quand le stockage est rendu nécessaire avant l'extraction, les olives doivent être épandues en couches peu profondes (Angerosa et al., 1996).

En cas d'un stockage prolongé, il est recommandé d'appliquer la réfrigération. En effet, cette technique ralentit les réactions métaboliques, et permet par conséquent la préservation de la qualité des olives. Toutefois, la durée de stockage dépend de la température appliquée : de 6 à 8 semaines à 5-7,5°C (Kader et al, 1990); 10 jours à 3°C (Yousfi et al., 2012); de 2 à 8 semaines à 5°C (Garcia et al., 1996; Agar et al., 1998).

### 2.1.3. Stockage de l'huile

Les conditions de stockage sont des facteurs limitant de la préservation de la qualité de l'huile d'olive vierge. En effet, l'air, la lumière et les températures élevées favorisent les réactions d'oxydation des acides gras insaturés. Cette réaction oxydative est responsable de l'apparition du goût rance, caractérisé par une odeur forte et une saveur désagréable (Benidini et al., 2010).

Dans les régions d'étude, l'huile d'olive vierge produite est destinée principalement à l'autoconsommation. Cette huile est généralement consommée dans un délai d'une année à

deux ans, en fonction de la quantité produite et des besoins de consommation. L'huile produite est, pour la plupart du temps, stockée dans des bidons en plastique de différentes contenances (généralement de 20 à 30 L), transparent pour une partie d'entre eux. Selon Méndez et Falque, (2007) et Dabbou et *al.*, (2011), ce type de matériau, en l'occurrence le plastique, est moins efficace à la conservation de l'huile, comparativement à l'acier inoxydable. De plus, l'oxydation s'accroît dans l'huile conditionnée dans un emballage transparent suite à l'activation de la photo-oxydation par les chlorophylles. Par ailleurs, l'utilisation de ce type de récipients rend difficile l'opération de transvasement de l'huile afin d'éliminer les dépôts de sédiments formés au cours de son stockage. Ces sédiments sont responsables en effet de la production de composés indésirables due à la fermentation de type butyrique (Angerosa et *al.*, 2004; Servili et *al.*, 2009).

## 2.2. Indices de qualité de l'huile d'olive vierge

Les indices de qualité physico-chimiques, qui sont le taux d'acides gras libres, l'indice de peroxyde, l'absorbance dans l'UV et la teneur en eau et en composés volatils, en plus des caractéristiques sensorielles, sont les principaux critères établis par le COI, pour la classification de l'huile d'olive vierge en différentes catégories (HOVE, HOV, HOVC, HOVL). Cette classification permet en effet une distinction entre les huiles d'olive vierge sur le plan commercial et alimentaire.

Par ailleurs, les indices de qualité renseignent sur les processus hydrolytique et oxydatifs de l'huile. D'après Kristakis (1998), le cultivar et la région de la culture n'ont pas d'influence significative sur les indices de qualité de l'huile, lesquels sont cependant, et principalement, affectés par l'attaque par la mouche de l'olive, les techniques de récoltes, le transport et le stockage des olives.

Le tableau XIX synthétise les résultats des indices de qualité des différents échantillons analysés.

Tableau XVIII : Indices de qualité de l'huile d'olive vierge de la saison et de la saison précédente des différentes régions d'études

L'huile de la saison (HS)								
Région	Tizi rached		M'Chedallah		Sidi Aich		Seddouk	
Nbre d'Echant.	95		121		70		75	
	min-max	méd.	min-max	méd.	min-max	méd.	min-max	méd.
Acidité (%)	0,45-13,4	5,8	0,56-13,3	2,8	0,4 – 8,0	3,2	01 -11,4	4,7
IP (még g O <sub>2</sub> /Kg)	05-40	18,6	05-37,5	13,7	11 - 20	15,3	8,5 - 37	15,9
Abs 232	2 – 3,1	2,5	2,0 – 3,2	2,3	1,2 – 2,6	2,1	1,9 – 3,2	2,5
Abs 270	0,1-0,4	0,23	0,1 – 0,4	0,20	0,1 – 0,34	0,18	0,1 – 0,5	0,22
L'huile de la saison précédente (HSP)								
Acidité (%)	2,26 – 13,4	07,5	0,22 – 8,5	2,5	1,5 – 11,2	6,1	0,7 – 9,3	3,5
IP	08 - 47	24,2	03 - 40	17,7	11 - 29	21,9	8 - 55	22,9
Abs 232	2,74 – 3,47	3,25	2,63 – 3,48	3,24	2,59 – 3,51	3,12	2,57 – 3,70	3,14
Abs 270	0,13 – 0,63	0,30	0,12 – 0,76	0,24	0,15 – 0,60	0,33	0,1 – 0,73	0,26

min, minimum ; max, maximum ; méd, médiane

### 2.2.1. Acidité

La valeur commerciale et thérapeutique de l'huile d'olive vierge est directement liée à son taux d'acidité (De Oliveira et *al.*, 2010). En se référant au Tableau XVIII, dans le cas des huiles de la saison, les taux d'acidité varient de 0,45-13,4% à Tizi rached ; de 0,56-13,3% à M'Chedallah ; de 0,4-8,0% à Sidi Aich ; de 0,1-11,4% à Seddouk. Les valeurs médianes calculées révèlent par ailleurs que plus de 50% des échantillons des régions de Tizi rached et seddouk ont des taux d'acidité supérieurs à 5,8% et 4,7% respectivement. Dans le cas des régions de M'Chedallah et de Sidi aich, les valeurs médianes sont respectivement de 2,8% et 3,2%, moins élevées que celles enregistrées dans les deux autres régions.

Le mode et la durée de stockage des olives sont les deux principaux facteurs responsables des taux d'acidité élevés enregistrés dans les huiles extraites. En effet, le taux d'acidité excessivement élevé, enregistré particulièrement dans la région de Tizi rached et de Seddouk, est dû principalement au stockage en sac des olives, et pour des durées dépassant, parfois, deux mois. Cependant, les taux d'acidité relativement moins élevés enregistrés dans les régions de M'Chedallah et de Sidi Aich, qui ont été aussi rapportés par Salhi (2009), peuvent s'expliquer par la dominance du stockage en tas, et pour des durées de stockage moins longues. En effet, le mode de stockage en tas altère moins les olives que le stockage en sac. Dans tous les cas, au cours de stockage des olives, les lipases, produites par les moisissures, hydrolysent les triglycérides et libèrent par conséquent des acides gras libres. Ces derniers sont responsables de l'élévation du taux d'acidité de l'huile (Angerosa et *al.*, 1999, 2004, De Oliveira et *al.*, 2010 ; Panzanaro et *al.*, 2010). De plus, l'infestation des olives par des parasites, principalement la mouche de l'olive, contribue à l'augmentation du taux d'acidité de l'huile (Mraïcha et *al.*, 2010).

Par ailleurs, les huiles de la saison précédente sont généralement stockées dans des bidons en plastiques, et conservées pendant environ une année. Les valeurs médianes des taux d'acidité sont nettement plus élevées dans les régions de Tizi rached (7,5%) et de Sidi Aich (6,1%) comparativement aux deux autres régions, en l'occurrence M'Chedallah (2,5%) et Seddouk (3,5%). Par ailleurs, les taux d'acidité enregistrés à Tizi rached, M'Chedallah et Seddouk sont légèrement plus élevés, comparativement à l'huile de la saison. Les taux d'acidité élevés des huiles de la saison précédente sont dus principalement à la mauvaise qualité des olives triturées, qu'à l'altération hydrolytique au cours de stockage de l'huile. En effet, selon Dabbou et *al.*, (2011), au cours de stockage de l'huile, les réactions hydrolytiques sont faibles.

Par ailleurs, l'acidité est un indicateur de la stabilité de l'huile (Rayan et *al.*, 1998). En effet, les acides gras libres sont plus susceptibles à l'oxydation que ceux liés au glycérol (Choe et Min, 2006). Par conséquent, les taux d'acidité élevés enregistrés dans les deux types d'huile accélèreraient les réactions d'oxydation au cours du stockage.

### 2.2.2. Oxydation de l'huile

L'oxydation est le facteur principal de la détérioration de la qualité de l'huile d'olive. Elle affecte, en effet, sa valeur nutritionnelle et sensorielle (Frankel, 1985 ; Morales et *al.*, 1997).

Le degré d'oxydation de l'huile est évalué par la mesure des produits d'oxydation primaires et secondaires. Au premier stade d'oxydation, il y a formation des hydroperoxydes à partir des acides gras polyinsaturés, suite à un mécanisme radicalaires. Les hydro peroxydes n'ont cependant ni odeur, ni goût. Par la suite, les hydroperoxydes sont décomposés, par un mécanisme d'auto-oxydation, en produits secondaires d'oxydation responsables d'odeur et du goût désagréable (Angerosa et *al.*, 1996).

Dans l'huile de la saison, les valeurs de l'indice de peroxyde (en méq g d'O<sub>2</sub>/kg) enregistrées varient de 5-40 à Tizi rached ; 5-37,5 à M'Chedallah ; 11-20 à Sidi Aich ; 8,5-35 à Seddouk. Les valeurs médianes calculées sont : 18,6 à Tizi rached ; 13,7 à M'Chedallah ; 15,3 à Sidi Aich ; 15,9 à Seddouk. Par ailleurs, les valeurs de l'Abs à 232, mesurant les produits primaires d'oxydation, varient de 1,2 à 3,2 pour l'ensemble des échantillons analysés, et de toutes les régions d'études. La valeur médiane, de l'Abs à 232, la plus élevée (2,5) est enregistrée dans les régions de Tizi rached et de Seddouk ; dans le cas des régions de Sidi Aich et de M'Chedallah les valeurs médianes calculées sont respectivement 2,1 et 2,3. Concernant les produits d'oxydation secondaires (Abs à 270 nm), les valeurs médianes enregistrées sont dans l'ordre décroissant suivant : 0,23 à Tizi rached ; 0,22 à Seddouk ; 0,20 à M'Chedallah ; 0,18 à Sidi aich.

L'ensemble de ces résultats révèlent que les valeurs des indices d'oxydation (IP, abs 232 et abs 270) les plus élevées et les plus faibles sont respectivement enregistrées dans les régions de Tizi rached et de M'Chedallah. Il est important de signaler par ailleurs que dans ces mêmes régions, les taux d'acidité sont aussi les plus élevés à Tizi rached et les plus faibles à M'Chedallah. Ce résultat confirme donc la corrélation positive entre le taux d'acide gras libre et le degré d'oxydation de l'huile rapporté par Choe et Min (2006). Par ailleurs, le degré d'oxydation élevé enregistré dans l'huile de la saison, nous laisse supposer que ce processus d'altération a été déclenché dans l'olive, et s'accroît par la suite dans l'huile au cours de son stockage. En effet, selon Mraïcha et *al.*, (2010), dans les olives en état d'altération, l'huile est exposée à l'oxydation par l'action des facteurs environnants (lumière et oxygène), et aussi à l'action de la lipoxygénase responsable de l'oxydation enzymatique des acides gras insaturés. De plus, la présence des traces de catalyseurs dans les olives ramassées au sol accélérerait le processus d'oxydation (Pokorny, 2003).

Dans le cas de l'huile de la saison précédente, stockée pendant environ une année, l'indice de peroxyde (méq g d'O<sub>2</sub>/kg), de tous les échantillons analysés, varie de 03 à 55. La valeur médiane la plus élevée est enregistrée dans la région de Tizi rached (24,2) et la plus faible dans la région de M'Chedallah (17,7). Dans les deux autres régions, les valeurs

médianes obtenues sont de 21,9 et 22,9, respectivement dans les régions de Sidi Aich et de Seddouk.

Par ailleurs, une accumulation importante des composés primaires et secondaires d'oxydation est enregistrée dans l'huile de la saison précédente. En effet, les valeurs médianes de l'Abs à 232 nm des échantillons analysés sont toutes supérieures à 3,0. Dans le cas de l'Abs 270 nm, les valeurs enregistrées varient de 0,1 à 0,76. Les valeurs médianes les plus élevées ont été enregistrées dans les régions de Sidi Aich (0,33) et de Tizi rached (0,3) ; les valeurs les plus faibles ont été enregistrées dans les régions de M'Chedallah (0,24) et de Seddouk (0,26).

Il apparait de l'ensemble des résultats obtenus, que le degré d'oxydation (IP, abs 232 et abs 270) de l'huile de la saison précédente est supérieur à celui de la saison. Ces résultats peuvent s'expliquer en effet par l'accélération des réactions d'oxydation au cours de stockage, par synergie de plusieurs facteurs, dont les principaux sont : les valeurs initiales élevées de l'indice de peroxyde (IP) et de l'absorbance à 232 nm (Tsimidou et *al.*, 2004); le taux d'acide gras libres élevé (Choe et Min, 2006) ; un emballage en plastique (Méndez 2007). Par ailleurs, et de même que l'huile de la saison, les régions de Tizi rached et de M'Chedallah se distinguent respectivement par des degrés d'oxydation les plus élevés et les plus faibles. Ces résultats peuvent être expliqués principalement par le mode et la durée de stockage des olives.

Enfin, les niveaux d'oxydation élevés, enregistrés particulièrement dans l'huile stockée, altéreraient la qualité sensorielle et la valeur nutritionnelle de l'huile.

### 2.2.3. Classification des échantillons de l'huile selon la norme du COI (2011)

En se référant à la norme du COI (2011), et en tenant compte des indices de qualité mesurés, les échantillons d'huile analysés sont classés en différentes catégories (Tableau XX).

Tableau XIX : Classification des échantillons de l'huile de la saison et de la saison précédente des différentes régions d'études, selon la norme du COI (2011).

L'huile de la saison (HS)					
	Tizi rached	M'Chedallah	Sidi aich	Seddouk	total régions
Nbre Ech.	95	121	70	75	361
HOVE (%)	01	3,3	13,3	00	4,1
HOV (%)	6,3	42,1	24,4	5,3	21,6
HOVC (%)	13,7	21,4	17,7	9,3	16,3
HOVL (%)	79	33	42	85	58
L'huile de la saison précédente (HSP)					
Nbre Ech.	40	66	20	50	176
HOVE (%)	00	12	00	2	5,1
HOV (%)	00	18	00	32	15,9
HOVC (%)	2,5	19,6	10	16	13,6
HOVL (%)	97,5	50	90	48	64,8

Les résultats rapportés dans le tableau XX montrent la prédominance de la catégorie de l'huile d'olive vierge lampante. En effet, 58% des échantillons de l'huile de la saison, et 64,8% des échantillons de l'huile de la saison précédente, appartiennent à cette catégorie. Selon le COI, l'huile d'olive vierge lampante est impropre à la consommation en l'état, et doit subir donc un raffinage. La prédominance de l'huile d'olive lampante en Algérie a été aussi rapportée par El Antari et *al.*, (2003). Pour les autres catégories d'huiles : la catégorie de l'huile d'olive vierge extra (HOVE) est très faible pour les deux types d'huiles, soit 4,1% (HS) et 5,1% (HSP), dans le cas de l'huile d'olive vierge (HOV) les taux enregistrés sont de 21,6% (HS) et de 15,9% (HSP), et enfin pour la catégorie de l'huile d'olive vierge courante (HOVC) 16,3% et 13,6% sont obtenus respectivement dans l'huile de saison (HS) et dans l'huile de la saison précédente (HSP).

Par région, dans le cas de l'huile de la saison, la région de Seddouk présente le taux le plus élevé en HOVL (soit 85%), suivi par la région de Tizi rached (soit 79%). Les régions de Sidi Aich et de M'Chedallah ont des taux les plus faibles, soit 42% et 33% respectivement. La région de Sidi Aich s'est distinguée par le taux le plus élevé en HOVE (soit 13,3%). La région de M'Chedallah a enregistré le taux le plus élevé en HOV (soit 42%).

Dans le cas de l'huile de la saison précédente, les taux les plus élevés en HOVL ont été enregistrés dans la région de Tizi rached (97,5%) et de Sidi Aich (90%) ; pour les deux autres régions, les résultats obtenus sont de 50% et de 48% respectivement pour les régions de M'Chedallah et de Seddouk. Dans les régions de Tizi rached, M'Chedallah et Sidi Aich, le taux de l'HOVL est plus élevé dans l'huile de la saison précédente comparativement à l'huile de la saison. Cependant, dans la région de Seddouk, ce taux est moins élevé, il est en effet de 48% contre 85% pour l'huile de la saison. Ce dernier résultat nous laisse supposer que la qualité de l'huile dépend principalement de la qualité des olives triturées, et à un degré moindre de la durée et des conditions de stockage de l'huile.

#### **2.2.4. Incidence des indices de qualité dans la classification des échantillons d'huile d'olive vierge**

Le tableau XXI montre l'impact de chaque indice de qualité dans la classification des échantillons dans les différentes catégories, selon la norme établie par le COI, 2011. Dans le cas de l'indice d'acide, 45% des échantillons de l'huile de la saison sont classés dans la catégorie de l'huile d'olive lampante, contre 65% des échantillons de l'huile de la saison précédente. Dans le cas des indices d'oxydation, l'indice de peroxyde classe, dans la catégorie HOVL, 10% des échantillons de l'HS et 52% de l'HSP ; pour ce qui est de l'absorbance à 232 nm, ce paramètre classe, dans la catégorie de HOVL, 36% des échantillons de l'HS contre 97% de l'huile de HSP ; enfin, concernant l'absorbance à 270 nm, cet indice de qualité classe dans cette catégorie 9% HS contre 37% HSP.

Tableau XX : Incidence de chaque indice de qualité dans la classification des échantillons d'huiles, selon la norme du COI

L'huile de la saison (HS)				
	HOVE	HOV	HOVC	HOVL/Hors normes
Acidité	03%	28%	24%	45%
Indice de peroxyde	90%			10%
Abs 232	51%	13%		36%
Abs 270	66%	13%	12%	09%
L'huile de la saison précédente (HSP)				
Acidité	02%	17%	15%	65%
Indice de peroxyde	48%			52%
Abs 232	00%	03%		97%
Abs 270	29%	09%	25%	37%

Nous pouvons conclure donc, dans le cas de l'huile de la saison, que l'acidité est le critère le plus prépondérant dans le déclassement des échantillons de l'huile dans la catégorie de l'huile d'olive lampante ; cependant, dans le cas de l'huile de la saison précédente, l'oxydation est le critère principal de déclassement de l'huile dans cette catégorie. Dans le cas des indices d'oxydation, ce déclassement est influencé davantage par l'IP et de l'Abs à 232 nm, que par l'abs 270 nm. Ce dernier résultat conforte ce que Tsimidou (2004) a déjà rapporté. En effet, selon cet auteur, le suivi du degré d'oxydation de l'huile est basé sur l'indice de peroxyde et l'absorbance à 232 nm ; cependant, la variation de l'abs 270 nm est beaucoup plus faibles, principalement dans le premier stade de l'auto-oxydation. Ce même résultat a été aussi observé dans l'huile extraite à différents stades de maturité, dans la première partie d'étude.

En conclusion, la différence enregistrée dans la classification des deux types d'huiles (HS et HSP) peut s'expliquer par le fait que le processus d'oxydation se déroule essentiellement au cours du stockage de l'huile, alors que l'hydrolyse des triglycérides intervient principalement dans l'olive, et plus rapidement dans le cas des olives en état d'altération. Cependant, l'hydrolyse des triglycérides est faible au cours de stockage de l'huile. Ces résultats corroborent ceux rapportés par plusieurs auteurs (Suaraz-Martinez, 1975 ; Benidini et *al.*, 2010 ; Daddou et *al.*, 2011).

### 2.3. Composition en acides gras

Le profil en acides gras des huiles analysées (Tableau XXII) est conforme à la norme du COI, 2011. Toutefois, ce profil est caractérisé par des variations importantes entre les échantillons. En effet, le taux d'acide oléique est le plus fluctuant (63,9% – 75,4%), l'acide palmitique et l'acide linoléique varient respectivement de (11% -18,8%) et (9,4% – 14,9%). La teneur en acide linoléique est inférieure à 1%.

Tableau XXI : Composition en acides gras (%) de l'huile d'olive vierge de la saison des différentes régions

Région	Tizi rached	Bouira	Sidi Aich	Seddouk	Normes COI
Acides gras (%)	min - max	min - max	min - max	min - max	
C16 : 0	12,2 – 1,8	13 – 15,8	11 – 14,9	12,3 – 14,5	7,5-20
C16 : 1	1,03 – 2,79	1,1 – 2,7	0,75 – 2,2	0,13 – 1,8	0,3-3,5
C18 : 0	1,2 – 2,7	1,9 – 3,4	2,3 – 4,2	1,3 – 3,4	0,5-5
C18 :1	63,6 – 69,5	63,9 – 72,1	66,6 – 74,5	66,2 – 70,6	55-83
C18 : 2	10,6 – 14,5	10,9 – 14,9	9,4 – 13,2	10,7 – 13,4	3,5-21
C18 : 3	0,83 – 0,98	00 – 0,95	00 – 0,4	00 – 0,7	≤1

Les fluctuations importantes enregistrées dans la composition en acides gras peuvent s'expliquer d'une part, et principalement, par l'association variétale, dominée par Chemlal et Azeradj, caractérisant les différentes régions d'études (Douzane et Bellal, 2005 ; Bengana et *al.*, 2013 ; Bakhouché et *al.*, 2015) et d'autre part, à l'étalement de la récolte sur une longue période -olives à différents stade de maturité- (Inglese et *al.*, 2010), et enfin aux conditions agro-climatiques caractéristiques de chaque région d'étude (Ranalli et *al.*, 1997; Aparicio et Luna, 2002).

#### 2.4. Constituants mineurs

L'huile d'olive vierge est constituée d'environ 1 à 2% de composés mineurs. Cette fraction de constituants chimiques sont à l'origine des caractéristiques sensorielles de l'huile, et contribuent à sa stabilité oxydative (Frankel et *al.*, 2013). Le tableau XXIII illustre les différents résultats des teneurs en pigments, composés phénoliques,  $\alpha$ -tocophérol et les valeurs de la stabilité oxydative des différents échantillons d'huiles analysés.

Tableau XXII : Teneurs en pigments, polyphénols,  $\alpha$ -tocophérol (mg/kg) et de la stabilité oxydative (h) de l'huile de la saison et l'huile de la saison précédente des différentes régions d'études.

L'huile de la saison (HS)					
Paramètres/Régions		Tizi rached	M'Chedallah	Sidi aich	Seddouk
chlorophylles (mg/kg)	min-max	0,3 – 9,8	0,6 – 10,1	1,6 – 10,7	0,7 – 9,2
	méd.	3,9	3,4	4,4	3,3
Caroténoïdes (mg/Kg)	min-max	0,3 – 4,8	0,2 – 4,3	0,7 – 3,9	0,3 – 4,3
	méd.	1,4	1,5	2,2	1,8
Polyphénols totaux (mg/kg)	min-max	15 - 89	9,1 - 115	10 - 100	7 - 72
	méd.	29,2	36,6	36,5	23,2
$\alpha$ -tocophérols (mg/kg)	min-max	87 - 229	114 - 259	112 - 183	104 - 216
	méd.	155,8	180,5	147,8	147
stabilité oxydative (h)	min-max	3,8 - 15	5,2 – 21,5	9,7 – 22,4	6,6 – 23,2
	méd.	10,6	13,3	14,4	13,5
L'huile de la saison précédente (HSP)					
chlorophylles (mg/kg)	min-max	0,6 – 14,3	0,18 – 13,5	0,97 – 7,5	0,2 – 3,0
	méd.	4,0	2,5	3,8	1,78
Caroténoïdes (mg/Kg)	min-max	0,04 – 3,4	0,18 – 2,9	0,6 – 3,1	0,4 – 1,6
	méd.	1,68	0,95	1,8	1,0
Polyphénols totaux (mg/Kg)	min-max	14 - 49	9,1 - 56	8,3 – 50	10 - 46
	méd.	29,8	25,9	23,8	26,9

### 2.4.1. Pigments

#### 2.4.1.1. Chlorophylles

Les teneurs en chlorophylles enregistrées dans les deux types d'huiles varient largement entre les échantillons analysés. En effet, dans l'huile de la saison, cette fourchette varie de 0,3 à 10,7 mg/kg ; les valeurs médianes varient de 3,3 (Seddouk) à 4,4 mg/kg (Sidi Aich). Dans l'huile de la saison précédente cet intervalle fluctue entre 0,18 à 14,3 mg/kg ; les valeurs médianes varient entre 1,78 (Seddouk) à 4,0 mg/kg (Tizi rached). Globalement, les résultats enregistrés sont faibles comparativement à ceux obtenus dans l'huile extra vierge de la variété Chemlal, dont les teneurs varient de 12,8 à 22,3 mg/kg (Bengana et *al.*, 2013). Les faibles concentrations en chlorophylles des échantillons analysés seraient dues principalement à leur dégradation au cours de stockage des olives, par l'action des chlorophyllases et des lipoxygénases (Manguez-Mosquera, 1997 ; Rayan et *al.*, 1998), des larves et des microorganismes (Fakourelis et *al.*, 1987 ; Perrin, 1992).

Par ailleurs, les valeurs médianes des chlorophylles de l'huile de la saison précédente sont légèrement plus faibles par rapport à celles de l'huile de la saison. Ce résultat peut s'expliquer en effet par la dégradation des chlorophylles au cours de stockage de l'huile.

Enfin, il est important de signaler aussi que les teneurs en chlorophylles, des deux types d'huiles de la région de Seddouk, sont relativement faibles comparativement aux autres régions. Ce résultat peut s'expliquer par le facteur variétal. En effet, Bakhouche et *al.*, (2015) ont enregistré des teneurs en chlorophylles qui varient de 0,6 à 3,3 mg/kg dans l'huile extra vierge de cette variété.

En conclusion, les teneurs en chlorophylles des huiles étudiées sont globalement faibles, ceci pourrait influencer négativement leur valeur commerciale. Toutefois, pour le consommateur Algérien ceci ne constitue pas un défaut puisque celui-ci préfère des huiles de couleur plutôt jaune.

#### 2.4.1.2. Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des inhibiteurs très efficaces de la photo-oxydation induite par les pigments chlorophylliens (Aparicio-Ruiz et Gandul-Rojas, 2012). Ils sont aussi responsables de la couleur jaune de l'huile, et possèdent des propriétés antioxydants et suscitent beaucoup d'intérêts pour la santé humaine (Morello et *al.*, 2004).

Les teneurs en caroténoïdes de tous les échantillons analysés varient de 0,2 à 4,8 mg/kg pour l'huile de la saison, et de 0,04 à 3,4 mg/kg dans le cas de l'huile de la saison précédente. Les valeurs médianes calculées varient de 1,4 (Tizi Rched) à 2,2 mg/kg (Sidi Aich) dans l'huile de la saison, et de 0,95 (M'Chdellah) à 1,8 mg/kg (Sidi Aich) dans l'huile de la saison précédente. Ces résultats sont proches de ceux enregistrées dans l'huile d'olive vierge extra des deux variétés dominantes dans les régions d'études, Chemlal et Azeradj (Bengana et *al.*, 2013 ; Bakhouche et *al.*, 2015). Par ailleurs, les valeurs médianes enregistrées dans l'huile de la saison précédente sont légèrement inférieures à celles de l'huile de la saison, ceci peut être dû à leur dégradation par oxydation. Enfin, et comparativement aux chlorophylles, tous ces résultats révèlent que les caroténoïdes sont moins dégradés. Cette propriété de résistance à la dégradation oxydative des caroténoïdes a été rapportée par Morello et *al.*, (2004).

#### 2.4.2. Polyphénols totaux

Dans le cas de l'huile de la saison, les teneurs en composés phénoliques des échantillons analysés varient de 09 à 115 mg/kg. Par région, les valeurs fluctuent de 9 à 115 mg/kg à M'Chedallah, de 10 à 100 mg/kg à Sidi aich, de 15 à 89 mg/kg à Tizi rached, et enfin de 7 à 72 mg/kg à Seddouk. Les valeurs médianes révèlent que les huiles de M'Chedallah et de Sidi aich, dont les valeurs sont respectivement 36,6 et 36,5 mg/kg, sont plus riches en phénols totaux comparativement aux huiles de Tizi rached et de Seddouk, dont les résultats enregistrés sont respectivement 29,2 et 23,2 mg/kg. Globalement, les teneurs en polyphénols sont faibles, comparativement à celles enregistrées dans l'huile d'olive extra vierge de la plupart des variétés d'oliviers. Plusieurs facteurs peuvent en effet être responsables de la pauvreté des huiles étudiées en composés phénoliques, dont les

principaux sont le stockage des olives avant trituration (Angerosa et *al.*, 1996; Brenes et *al.*, 1999 ; Kiritsakis, 1998; Servili et *al.*, 2004; Servili et *al.*, 2009) et le système d'extraction à trois phases (Di-ciovacchino, 1996).

Les polyphénols sont de puissants antioxydants (Bendini et *al.*, 2007). Ainsi, les faibles teneurs en polyphénols dans les huiles de Tizi rached et de Seddouk pourraient expliquer, du moins partiellement, les valeurs élevées de degré d'oxydation (IP, Abs 232 et 270 nm) enregistrées dans ces mêmes huiles. Cependant, des résultats opposés ont été enregistrés dans les régions de M'Chedallah et de Sidi Aich. Cette corrélation négative, entre la teneur en polyphénol et le degré d'oxydation de l'huile, a été mise en évidence par plusieurs auteurs (Tsimidou et *al.*, 1992; Cinquanta et *al.*, 2001; Blekas et *al.*, 2002).

Par ailleurs, les teneurs en composés phénoliques de l'huile de la saison précédente sont plus faibles comparativement à l'huile de la saison. En effet, la teneur maximale en composés phénoliques, pour toutes les régions, est de 56 mg/kg ; et la valeur médiane maximale est de 29,6 mg/kg. Cette différence, entre les deux types d'huiles, peut s'expliquer par la dégradation des composés phénoliques au cours de stockage de l'huile (Cinquanta et *al.*, 1997; Okogeri et Tasioula-Margari, 2002 ; Méndez, 2007).

### 2.4.3. $\alpha$ -tocophérol

L' $\alpha$ -tocophérol est un puissant antioxydant qui agit en synergie avec les composés phénoliques, et contribue à la stabilité de l'huile (Poisson et Narce, 2003).

Les teneurs en  $\alpha$ -tocophérol des huiles de la saison, des différentes régions, varient de 87 à 229 mg/kg à Tizi rached, de 114 à 259 mg/kg à M'Chedallah, de 112 à 183 mg/kg à Sidi Aich et de 104 à 216 mg/kg à Seddouk. Ces résultats sont proches de ceux trouvés par Douzane et *al.*, (2005), dans l'huile d'olive extra vierge de quelques variétés Algériennes de la région de la Kabylie, dont les valeurs oscillent entre 176 à 291 mg/kg.

Par ailleurs, les valeurs médianes calculées révèlent que l'huile de M'Chedallah est la plus riche en  $\alpha$ -tocophérol, soit 180,5 mg/kg, comparativement aux huiles des autres régions, dont les valeurs sont très proches entre elles, et qui varient de 147 à 155,8 mg/kg. De plus, et tel qu'il a été signalé précédemment, la région de M'Chedallah a enregistrée également les teneurs les plus élevées en polyphénols et les taux les plus faibles en acides gras libres et en produits d'oxydation.

Enfin, et comparativement aux composés phénoliques, il apparaît que l' $\alpha$ -tocophérol est moins dégradée. Cette propriété de résistance à la dégradation oxydative des tocophérols a été rapportée par Tripoli et *al.*, (2005).

### 2.4.4. Stabilité oxydative

L'indice de stabilité de l'huile ou le temps d'induction, mesuré par l'appareil de Rancimat, permet d'évaluer la vitesse à laquelle les huiles deviennent rances (Bendini et *al.*, 2010).

Les valeurs de la stabilité oxydative des échantillons analysés varient de 3,8 à 15h à Tizi rached, de 5,2 à 21,5 h à M'Chedallah, de 9,7 à 22,4 h à Sidi Aich et de 6,6 à 23,2 mg/kg à Seddouk. Les valeurs médianes montrent que la région de Tizi rached a la stabilité oxydative la plus faible, soit 10,6 h. Dans la même région, l'huile d'olive produite a le taux d'acidité le plus élevé et les teneurs en composés phénoliques et en  $\alpha$ -tocophérols les plus faibles. Les valeurs médianes de la stabilité oxydative, des autres régions, sont proches entre elles, et varient de 13,3 h à 14,4 h. Dans les régions de M'Chedallah et Sidi Aich, les valeurs relativement élevées de la stabilité oxydative correspondent à des taux d'acidité les plus faibles et des valeurs les plus élevées en composés phénoliques. Cette corrélation positive entre la stabilité oxydative et la teneur en antioxydants de l'huile d'olive vierge a été déjà rapportée par Benidini (2010).

En conclusion, les faibles valeurs de la stabilité oxydative enregistrées dans les différents échantillons des huiles analysés prévoiraient une dégradation oxydative rapide de l'huile au cours de son stockage, et expliqueraient donc les degrés d'oxydation élevés enregistrés, particulièrement, dans l'huile la saison précédente.

## 2.5. Composés phénoliques individuels

La composition phénolique de l'huile d'olive vierge des quatre régions d'étude, obtenue par la RRLC-ESI-TOF/MS, est comparée à celle obtenue dans l'huile d'olive extra vierge des deux variétés prédominantes dans ces mêmes régions, Chemlal et Azeradj, étudiées précédemment par Bengana et *al.*, (2013) et Bakhouché et *al.*, (2015), utilisant la même technique analytique.

Les teneurs en composés phénoliques totaux des huiles analysées (tableau XXIV) varient de 4,53 mg/kg enregistrées à Sidi Aich à 16,5 mg/kg obtenues dans la région de M'Chedallah. Ces teneurs sont très faibles comparativement à celles enregistrées dans l'huile d'olive extra vierge des deux variétés Chemlal et Azeradj, dont les résultats obtenus varient respectivement de 86 à 126 mg/kg et de 176 à 222 mg/kg. Par ailleurs, les faibles teneurs en composés phénoliques, obtenues par la RRLC-ESI-TOF/MS, confirment les résultats enregistrés par la méthode colorimétrique au folin, cités dans le paragraphe 2.4.2. Toutefois, les teneurs les plus élevées obtenues par la méthode colorimétrique seraient due à la non spécificité du réactif de folin, puisqu'il réagit avec d'autres constituants chimiques, en plus des composés phénoliques (Blekas et *al.*, 2002 ; Cerretani et Bendini, 2010). Les faibles teneurs en composés phénoliques, enregistrées par RRLC-ESI-TOF/MS, peuvent s'expliquer, comme il a été mentionné précédemment, par leur dégradation au cours de stockage des olives.

Tableau XXIII : Teneurs moyennes en composés phénoliques individuels (mg/kg) de l'huile d'olive vierge produite dans les différentes régions d'étude, durant la saison oléicole 2010/2011

	Tizi Rahed	M'Chedellah	Sidi Aich	Seddouk
Hydroxytyrosol (HYTY)	0,31	1,38	0,058	1,15
Tyrosol (TY)	/	2,86	/	0,88
<b>Alcools phénoliques</b>	0,31	4,24	0,058	2,03
Forme Dialdehydique de l'acide élénolique	/	/	/	/
Hydroxy D-oleuropéine aglycone isomer 1	/	/	/	/
Acide l'elenolique	/	0,41	/	0,25
Hydroxy acide l'élénolique	/	0,21	/	0,14
Décarboxyméthyle oleuropéine aglycone	0,16	1,19	0,083	0,37
Hydroxy D-oleuropéine aglycone isomer 2	/	0,15	/	0,098
Décarboxyméthyle Ligustroside aglycone	0,17	0,66	0,088	0,36
Hydroxy D-ligustroside Aglycone	/	0,13	/	0,13
Ligustroside aglycone	/	0,28	/	0,14
10-hydroxy oleuropéine aglycone	0,082	0,26	/	0,31
Oleuropéine aglycone	0,34	1,30	0,082	0,85
<b>Sécoïridoides</b>	0,75	4,59	0,50	2,65
Syringarésinol	0,58	0,71	0,45	0,37
Pinorésinol	1,59	2,78	1,23	0,59
AC Pinorésinol	1,88	2,86	1,60	0,65
<b>Lignanes</b>	4,01	6,35	3,28	1,61
lutéoline	0,70	0,97	0,55	0,37
apigénine	0,17	0,40	0,14	/
<b>Flavonoïdes</b>	1,41	1,37	0,69	0,37
<b>Composés phénoliques totaux</b>	06,48	16,55	4,53	6,66
Acide quinique	0,21	0,31	0,084	0,65

Dans le cas des composés phénoliques individuels, plusieurs constituants n'ont pas été identifiés, leurs teneurs sont inférieures au seuil de détection de la technique, cependant certains d'entre eux sont présent en très faible quantités. Ainsi, les plus faibles teneurs enregistrées concernent particulièrement les familles des alcools phénoliques et des sécoïridoides, dont les valeurs obtenues varient respectivement de 0,058 à 4,24 mg/kg et de 0,5 à 4,59 mg/kg.

Les teneurs en lignanes, des huiles des différentes régions, sont proches de celles enregistrées dans l'huile extra vierge des deux variétés dominantes des régions d'études (Chemlal et Azeradj) ; ces constituants sont donc moins dégradés comparativement aux autres composés phénoliques de l'huile d'olive vierge. Ce résultat corrobore celui trouvé par Morello et *al.*, (2004). En effet, et à l'exception de l'huile de la région de Seddouk, dont la teneur en lignanes est de 1.61 mg/kg, dans les huiles des autres régions, les teneurs en

lignanes varient de 3,28 à 6,35 mg/kg contre des teneurs légèrement plus élevées dans l'huile d'olive extra vierge des variétés Chemlal (6,5 à 10,9 mg/kg) et Azeradj (3,3 à 4,7 mg/kg).

Dans le cas des flavonoïdes, leurs teneurs varient de 0,37 à 1,41 mg/kg dans les huiles des différentes régions, contre 2,7 à 4,6 mg/kg pour la variété Chemlal et de 1,3 à 3 mg/kg pour la variété Azeradj.

Le tableau XXIV montre par ailleurs que les teneurs en hydroxytyrosol sont faibles. Elles varient en effet de 0,058 à 1,38 mg/kg. L'hydroxytyrosol est l'antioxydant le plus puissant de l'huile d'olive vierge (Baldioli *et al.*, 1996). Les faibles teneurs en ce composé phénolique obtenues dans les huiles étudiées pourraient expliquer, du moins partiellement, les faibles valeurs de la stabilité oxydative enregistrées dans ces mêmes huiles.

L'AC Pinorésinol, appartenant à la famille des lignanes, est moins dégradé comparativement aux autres composés phénoliques individuels appartenant aux autres groupes. En effet, les valeurs enregistrées dans l'huile des régions de M'Chedallah, Sidi Aich et Tizi rached varient de 0,65 à 2,86 mg/kg contre 2,2 à 4,2 mg/kg dans l'huile de la variété Chemlal. L'absence de ce composé dans l'huile de la région de Seddouk peut s'expliquer par le facteur variétal, puisque ce composé est aussi absent dans l'huile extra vierge de la variété Azeradj, prédominante dans cette même région.

En conclusion, les faibles teneurs en composés phénoliques enregistrées influenceraient négativement la stabilité oxydative de l'huile, sa qualité sensorielle et ses vertus thérapeutiques.

## 2.6. Evaluation globale de la qualité de l'huile des différentes régions

Globalement l'huile d'olive vierge produite dans les régions d'études est de faible valeur alimentaire et commerciale. Le degré d'altération des olives au cours du stockage est le facteur principal de l'altération de la qualité de l'huile. En effet, le mode et la durée de stockage des olives ont une influence remarquable sur la qualité de l'huile produite. Ainsi, dans les régions de M'Chedallah et de Sidi Aich, où domine le stockage en tas, se distinguent des régions de Tizi rached et de Seddouk, où domine le stockage en sac, par une qualité de l'huile relativement meilleure. Par ailleurs, l'altération de la qualité de l'huile s'accroît au cours de son stockage, et qui est due, d'une part, aux conditions inappropriées de son entreposage et d'autre part, à une faible qualité initiale de l'huile stockée, caractérisée en effet par des taux d'acidité et un degré d'oxydation primaire élevés, mais aussi aux faibles teneurs en composés phénoliques. Les résultats obtenus ont fait apparaître par ailleurs des corrélations entre plusieurs paramètres de qualité étudiés. En effet, dans la région de Tizi rached, les faibles valeurs de la stabilité oxydative correspondent à des degrés d'oxydation et des taux d'acidité élevés, ainsi qu'à des teneurs plus faibles en composés phénoliques. Cependant, dans la région de M'Chedallah, et comparativement aux autres régions, la stabilité oxydative relativement

élevée correspond à des niveaux d'oxydation et des taux d'acidité bas, et à des teneurs en composés phénoliques et en  $\alpha$ -tocophérol les plus élevées. Enfin, et en se référant aux normes du COI (2011), l'huile d'olive vierge des régions de M'Chedallah et de Sidi Aich a une meilleure qualité commerciale comparativement à l'huile des deux autres régions, en l'occurrence Tizi rached et Seddouk.

# CONCLUSION GENERALE

Dans la région de la Kabylie, la plus grande partie de l'huile d'olive produite provient de la variété Chemlal. Cette huile est destinée principalement à l'auto-consommation. L'étude accomplie a permis de caractériser, sur le plan chimique, l'huile extraite des olives de la variété Chemlal au cours de la maturation, et d'évaluer en outre la qualité de l'huile produite dans les huileries de la Kabylie. Les principaux résultats de cette recherche sont synthétisés ci-dessous.

Le stade de maturité des olives et les pratiques oléicoles inappropriés, principalement le stockage des olives, sont déterminant pour la qualité de l'huile produite dans la région de la Kabylie. Ces deux facteurs influencent en effet la composition chimique de l'huile, principalement sa fraction mineure, et qui par conséquent affectent sa qualité nutritionnelle, sensorielle et médicinale.

Dans la première partie de cette thèse, les résultats obtenus montrent clairement l'influence de la maturation des olives sur la composition chimique de l'huile d'olive vierge et sur la teneur en huile des olives. Les variations dans la composition chimique de l'huile concernent aussi bien la fraction majeure ainsi que la fraction mineure.

L'acide oléique, l'acide linoléique et l'acide palmitiques sont les principaux acides gras de la fraction saponifiable de l'huile d'olive vierge. Au cours de la maturation des olives, la teneur en ces acides gras évoluent différemment. En effet, la teneur en acide oléique ne varie pas, celle de l'acide linoléique augmente et la teneur en acide palmitique diminue. Le rapport AGMI/AGPI est souvent relié à la stabilité oxydative de l'huile. Ce rapport diminue au cours de la maturation, et atteint son niveau le plus bas au stade tardif de maturité (mois de Janvier), correspondant au degré d'insaturation le plus élevé, rendant par conséquent l'huile plus susceptible à l'oxydation.

Dans la fraction mineure, les composés phénoliques totaux et la plupart des composés phénoliques individuels diminuent fortement au cours de la maturation des olives. Cette baisse peut, en effet, influencer négativement la qualité sensorielle, la stabilité oxydative et les vertus thérapeutiques de l'huile. La teneur en chlorophylle est élevée au début de la maturation des olives affectant donc positivement la qualité sensorielle de l'huile, et par conséquent sa valeur commerciale. Cependant, ce pigment est responsable de la photo-oxydation, d'où la nécessité de stocker l'huile à l'abri de la lumière. Les caroténoïdes et l' $\alpha$ -tocophérols sont relativement stables au cours de la maturation. Ces deux composés améliorent le pouvoir antioxydant de l'huile.

Les indices de qualité (taux d'acidité et l'oxydation primaire) de l'huile d'olive vierge de la variété Chemlal ont tendance à augmenter légèrement au cours de la maturation. Toutefois, les échantillons analysés appartiennent tous à la catégorie de l'huile d'olive vierge extra, en se référant à la norme établie par le COI.

La teneur en huile des olives augmente au cours de la maturation, et atteint un niveau maximal à la fin du mois de décembre. Ce paramètre est un facteur économique important, à considérer dans le choix de la date de récolte.

Il apparait des résultats obtenus que la récolte des olives au mois de novembre et au début du mois de Décembre, correspondant aux indices de maturité entre 2 et 3.5, donne une huile plus riche en antioxydants (phénols,  $\alpha$ -tocophérol) et d'un degré d'insaturation des acides gras moins élevé, correspondant donc à une meilleure stabilité oxydative. Par ailleurs, et pour avoir un meilleur rendement en huile, la récolte des olives à la fin du mois de décembre est recommandée, toutefois la qualité de l'huile diminue. Cette baisse de la qualité de l'huile s'accroît au stade tardif de maturité (mi-Janvier).

Dans la deuxième partie de cette thèse, les résultats obtenus ont permis par ailleurs d'évaluer la qualité de l'huile d'olive vierge produite, par des huileries à trois phases, dans les quatre régions d'études : Tizi rached, M'Chedallah, Sidi Aich et Seddouk. Globalement, les deux types d'huiles, l'huile de la saison (HS) et de l'huile de la saison précédente (HSP), sont caractérisées par un degré d'altération élevé, et sont aussi jugées de faible valeur commerciale, en se référant à la norme du COI (2011). Toutefois, entre les régions d'étude, les huiles produites se distinguent entre elles par des niveaux de qualité différents. Les pratiques oléicoles inappropriées, principalement le stockage des olives, sont en effet les principaux facteurs responsables de la détérioration de la qualité de l'huile. De plus, le degré d'altération de l'huile s'accroît au cours de son stockage.

Concernant les indices de qualité, l'huile produite est caractérisée par des taux d'acidité et des niveaux d'oxydation élevés. Ces deux réactions altèrent en effet la qualité sensorielle de l'huile. L'oxydation est responsable de l'apparition du goût rance ; cette altération s'accroît au cours de stockage de l'huile. Par ailleurs, en tenant compte de ces deux paramètres (acidité, oxydation), et en se référant à la norme du COI (2011), 58% des échantillons analysés de l'huile de la saison (HS), de l'ensemble des régions, sont classés dans la catégorie de l'huile d'olive vierge lampante. Toutefois, des différences remarquables sont enregistrées entre régions : (79%) à Tizi rached et (85%) à Seddouk contre (33%) à M'Chedallah et (42%) à Sidi aich. Dans le cas de l'huile de la saison précédente (HSP) (stockée pendant une année), le taux moyen en HOVL est de 64,8% ; avec des taux de 97,5% à Tizi rached et de 90% à Sidi aich. Selon la norme du COI, la catégorie de l'huile d'olive vierge lampante (HOVL) est considérée impropre à la consommation en l'état, nécessitant obligatoirement un raffinage avant sa commercialisation.

Par ailleurs, les huiles produites dans les différentes régions se caractérisent par des teneurs faibles en composés mineurs, principalement les composés phénoliques et les chlorophylles. Une baisse de ces derniers est en effet responsable de la diminution de la stabilité oxydative et de la perte de la qualité sensorielle de l'huile. L' $\alpha$ -tocophérols et les caroténoïdes sont cependant moins dégradés comparativement aux composés phénoliques.

Il apparait par ailleurs de cette étude, que l'ensemble des résultats obtenus dans les régions de M'Chedallah (les deux types d'huile) et de Sidi Aich (dans le cas de l'huile de la saison) se distinguent par une qualité d'huile relativement meilleure comparativement aux deux autres régions, Tizi rached et Seddouk. Cette différence est due au mode de stockage

en tas des olives et pour des durées moins longues, pratiquées principalement dans la région de M'Chedellah.

Enfin, les résultats obtenus dans cette étude peuvent ainsi servir de bases de données importantes à vulgariser pour l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive de la région de la Kabylie.

A l'issue de cette thèse, et en tenant compte de l'ensemble des résultats obtenus dans les deux parties d'études, nous proposons quelques recommandations dans le but de produire une huile d'olive vierge de qualité, particulièrement riche en composés phénoliques :

- Procéder à la récolte des olives à des stades de maturité entre 2 et 3,5, obtenus généralement au mois de novembre et au début du mois de décembre,
- Utiliser des broyeurs à marteaux avec des grilles à faibles diamètres des pores et à une vitesse de rotation élevée,
- Utiliser un système de séparation à deux phases et/ou à deux phases et demi, et/ou des super presses.
- Stocker l'huile dans des conditions appropriées, à l'abri de l'air et de la lumière, et à une T°C comprise entre 15 et 20°C,

En perspective, et afin d'approfondir cette étude pour mieux cerner les facteurs influençant la qualité de l'huile d'olive vierge de la variété Chemlal, ainsi que des autres variétés d'oliviers Algériennes, nous proposons quelques axes de recherches sur lesquels se pencher à l'avenir.

- Etaler l'étude de la composition phénolique de l'huile d'olive vierge de la variété Chemlal sur le mois d'octobre et l'élargir pour les autres variétés d'olivier.
- Etude de l'influence du procédé d'extraction sur la qualité de l'huile : types de broyeurs, conditions de malaxage et le types des séparateurs de phases,
- Etude de la qualité sensorielle de l'huile d'olive vierge,
- Etude de la conservation de l'huile d'olive vierge de la variété Chemlal.
- La recherche des aflatoxines dans l'huile produite à partir des olives stockées dans des conditions inappropriées.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références Bibliographiques

**Agar T., Betty Hess-Pierce , Mohamed M. Sourour, and Adel A. Kader (1998).** Quality of Fruit and Oil of Black-Ripe Olives Is Influenced by Cultivar and Storage Period. *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, *46* (9), pp 3415–3421.

**Aguilera, M.P., Beltran, G., Ortega, D., Fernandez, A., Jimenez, A., Uceda, M., 2005.** Characterisation of virgin olive oil of Italian olive cultivars: Frantoio and Leccino, grown in Andalousia. *Food Chem.* *89*, 387–391.

**Alarcon de la Lastra, C., Barranco, M. D., Motilova, V., Herrerias, J. M., (2001).** Mediterranean diet and health: Biological importance of olive oil. *Curr. Pharm. Des.* *7*, 933–950.

**Alkan, D., Tokatli, F., & Ozen, B. (2012).** Phenolic characterization and geographical classification of commercial extra virgin olive oils produced in Turkey. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *89*, 261–268.

**Allalout A, Dhouha Krichène, Kawther Methenni, Ameni Taamalli, Imen Oueslati, Douja Daoud, Mokhtar Zarrouk (2011).** Behavior of super-intensive Spanish and greek olive cultivars grown in northern Tunisia. *Journal of Food Biochemistry* *35* (2011) 27-43.

**Allalout A, Dhouha Krichène, Kawther Methenni, Ameni Taamalli, Imen Oueslati, Douja Daoud, Mokhtar Zarrouk (2009).** Characterisation of virgin olive oil from super intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. *Scientia Horticulturae* *120* (2009) 77-83.

**Amiot, M. J., Fleuriet, A., & Macheix, J. J. (1989).** Accumulation of oleuropein derivatives during olive maturation. *Phytochemistry*, *28*, 67–69.

**Andrewes, P., Busch, J., De Joode, T., Groenewegen, A., Alexandre, H., (2003).** Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: Identification of deacetoxy-ligstroside aglycone as a key contributor to pungency. *J. Agric. Food Chem.*, *51*, 1415–1420.

**Angerosa F., B. Lanza, V. Marsilio, (1996).** Biogenesis of Fusty Defect in Virgin Olive Oils. *Grasas Aceites* *47*: 142-150.

**Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., & Vito, R. (2001).** Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chemistry*, *72*, 19–28.

**Angerosa F., (2002).** Influence of Volatile Compounds on Virgin Olive Oil Quality Evaluated by Analytical Approaches and Sensor Panels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* *104*: 639-660.

**Angerosa F., 2000.** Sensory quality of olive oil. In “Handbook of olive oil: Analysis and proprieties”. J. Harwood and R. Aparicio (Eds). Aspen publications Inc Gaithersburg, MD, USA.

**Angerosa F., B. Lanza, V. Marsilio (1996).** Biogenesis of Fusty Defect in Virgin Olive Oils. *Grasas Aceites* *47*: 142-150.

- Angerosa, F., Basti, C., & Vito, R. (1999).** Virgin olive oil volatile compounds from lipoxigenase pathway and characterization of some Italian cultivars. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47, 836–839.
- Angerosa, F., M. Servili, R. Selvaggini, A. Taticchi, S. Esposto, and G. Montedoro. 2004.** Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. Chromatogr. A*. 1054 (1–2):17–31.
- Anonyme (2015).** Determining the oxidation stability of fats and oils using the Rancimat method. *Informations*, 1, 2015. [www.oleotek.org](http://www.oleotek.org).
- Aparicio R., G. Luna, (2002).** Characterisation of Monovarietal Virgin Olive Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 614-627.
- Aparicio-Ruiz R., Gandul-Rojas B., (2012).** Thermal degradation kinetics of neoxanthin, violaxanthin, and antheraxanthin in virgin olive oils, *J. Agric. Food Chem.* 60, 5180–5191.
- Arslan, D., & Schreiner, M. (2012).** Chemical characteristics and antioxidant activity of olive oils from Turkish varieties grown in Hatay province. *Scientia Horticulturae*, 144, 141–152.
- Assy, N., Nassar, F., Nasser, G., Grosovski, M., (2009).** Olive oil consumption and non-alcoholic fatty liver disease. *World J. Gastroenterol.*, 15, 1809–1815.
- Ayton J., Mailer R.J., Robards K., (2001).** Changes in oil content and composition of developing olives in a selection of Australian cultivars. *Austr J Exp Agric*;41:815–21.
- Ayton J., Mailer R. J., Graham K., (2012).** The effect of storage conditions on extra virgin olive oil quality. RIRDC Publication N°12/024.
- Babio, N., Bullo´ , M., Salas-Salvado´ J., (2009).** Mediterranean diet and metabolic syndrome: The evidence. *Public Health Nutr.*, 12, 1607–1617.
- Baccouri O., Guerfel M., Baccouri B., Cerretani L., Bendini A., Lercker G., Zarrouk M., Ben Miled D D., (2008).** Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening. *Food Chemistry* 109, 743–754.
- Bakhouché A., Lozano-Sánchez J., Beltrán-Debón R., Joven J., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., (2013).** Phenolic characterization and geographical classification of commercial Arbequina extra-virgin olive oils produced in southern Catalonia. *Food Research International* 50 (2013) 401–408
- Bakhouché A., Lozano-Sánchez J., Bengana M., Fernández-Gutiérrez A., and Segura-Carretero A., (2015).** Time course of Algerian Azeradj extra-virgin olive oil quality during olive ripening. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2015, 117.
- Baldioli, M., Servili, M., Peretti, G., & Montedoro, G. F. (1996).** Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 73, 1589–1593.
- Beltran, G., Aguilera, M. P., Del Rio, C., Sanchez, S., & Martinez, L. (2005).** Influence of ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chemistry*, 89, 207–215.
- Beltran G., Jimenez A., del Rio C., Sanchez S., Martinez L., Uceda M., Aguilera M., P., (2010).** Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *Journal of Food Composition and Analysis* 23 (2010) 633–639
- Bengana M., Bakhouché A., Lozano-Sánchez J., Amir Y., Youyou A., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., (2013).** Influence of olive ripeness on chemical properties and

phenolic composition of Chemlal extra-virgin olive oil. *Food Research International* 54 (2013) 1868–1875

**Bendini A., Cerretani L., Salvador M.D., Fregapane G., Lercker G., (2010).** The stability of sensory quality of virgin olive oil during storage. *Italian Food and Beverage Technology*, LX (2010), March, 5.

**Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Go´mez- Caravaca, A. M., et al., (2007).** Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12, 1679–1719.

**Ben Rouina B., (1994).** La r´ecolte traditionnelle des olives en Tunisie : situation et possibilit´e d’am´elioration. *Revue Ezzaitouna* n°1, 1994.

**Ben Youssef, N.; Zarrouk, W.; Carrasco-Pancorbo, A.; Ouni, Y.; Segura-Carretero, A.; Fern´andez-Guti´errez, A.; Daoud, D.; Zarrouk, M (2010).** Effect of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of chetoui virgin olive oil. *J. Sci. Food Agric.* 2010; **90**: 199–204.

**Berset C., 2006.** Antioxydants ph´enoliques : structure, propri´et´es, sources v´eg´etale. In, *Les polyph´enols en Agro-alimentaire*. Coordinatrices Sarni-Manchado et V´eronique Cheynier. Ed. Tec et doc., Lavoisier, Paris. Pages 265-293.

**Bianchi G (2003).** Lipids and ph´enols in table olives. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, (2003) 229-242.

**Bianco, A., Dezzi, S., Bonadies., F., Romeo, G., Scarpati., M.L., Uccella, N., 2006.** The variability of composition of the volatile fraction of olive oil. *Nat. Prod. Res.* 20, 475-478.

**Bianco A., F. Caccioli, M. Guiso, C. Marra, (2001).** The occurrence in olive oil of a new class of phenol compounds: hydroxyl-isochromans. *Food Chem.* 77, 405-411.

**Blekas, G., E. Psomiadou, M. Tsimidou, Boskou, D., (2002).** On the Importance of Total Polar Phenols to Monitor the Stability of Greek Virgin Olive Oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 104: 340-346.

**Boskou, D., in: Gunstone, F., (2002).** *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties, and Uses*, Blackwell Publishing, Oxford, UK 2002, pp. 244–277.

**Boskou, D., (1996).** *Olive Oil: Chemistry and Technology*, AOCS Press, Champaign, IL (USA).

**Boudi M., Chehat F., Chriet F., (2013).** Comp´etitivit´e de la fili`ere huile d’olive en Alg´erie : cas de la wilaya de B´ejaja. **Les cahiers du CREAD n°105-106 / 2013.**

**Brenes, M., Garcia, A., Garcia, P., Rios, J.J., Garrido, A., 1999.** Phenolic compounds in Spanish olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 47, 3535–3540.

**Brenes, M., Garc´ia, A., Rios, J. J., Garc´ia, P., & Garrido, A. (2002).** Use of 1-acetoxypinoresinol to authenticate Picual olive oils. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 615–625.

- Brenes, M., García, A., García, P., Garrido, A., (2001).** Acid hydrolysis of secoiridoid aglycons during storage of virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5609–5614.
- Brescia M.A. et Sacco A. (2010).** Ripening of table olives: Use of Magnetic Resonance Imaging (MRI). In *Olives and olive oil in health and disease prevention*. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.
- Briante, R., Patumi, M., & Limongelli, S. (2002).** Changes in phenolic and enzymatic activities content during fruit ripening in two Italian cultivars of *Olea europaea* L. *Plant Science*, 162, 791–798.
- Campbell, S., Stone, W., W., Whaley, S., Krishnan, K., 2003.** Development of gamma ( $\gamma$ )-tocopherol as a colorectal cancer chemopreventive agent, *Crit. Rev. Oncol/Hematol.* 47, 249-259.
- Caponio, F., Gomes, T., & Pasqualone, A. (2001).** Phenolic compounds in virgin olive oils: Influence of the degree of olive ripeness on organoleptic characteristics and shelf-life. *European Food Research and Technology*, 212, 329–333.
- Caramia, G., Gori, A., Valli, E., & Cerretani, L. (2012).** Virgin olive oil in preventive medicine: from legend to epigenetics. *European Journal of Lipid Science and Technology*. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201100164> (on line).
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., (2005).** Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 8918–8925.
- Cert A., J. Alba, C. Perez-Camino, et al., (1999).** Influence of Extraction Methods on the Characteristics and Minor Components of Extra Virgin Olive Oil. *Olivae* 79: 41-50.
- Cicerale, S., Conlan, X. A., Sinclair, A. J., Keast, R. S., (2009).** Chemistry and health of olive oil phenolics. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2009, 49, 218–236.
- Cheyrier V. et Sarni-Manchado P., (2006).** Structure phénoliques et goût. In, *les polyphénols en agroalimentaire*. Coordonatrices Sarni-Manchado P., et Cheyrier V., Editions Techniques et Documentation, Lavoisier Paris. P. 89.
- Cinquanta, L., Esti, M., & La Note, E. (1997).** Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 74, 1259–1264.
- Cinquanta, L., Esti, M. and Di Matteo, M. (2001).** "Oxidative stability of virgin olive oils." *Journal of the American Oil Chemists Society* 78(12): 1197-1202.
- Choe E. et Min D.B. (2006).** Mechanisms and factors of edible oil oxidation. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety*. 5: 169.
- Clodoveo, M. L. (2012).** Malaxation: Influence on virgin olive oil quality. Past, present and future — An overview. *Trends in Food Science and Technology*, 25, 13–23.
- COI (2011).** COI/T.15/NC n° 3/Rév. 6 Novembre 2011.
- Commission Regulation 2568/91 (1991).** Official Journal of the European Communities, L248, 1–82.
- Conde C., Delrot, S., & Geros, H. (2008).** Physiological, biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening. *Journal of Plant Physiology*, 165, 1545–1562.
- Connor DJ, Fereres E. (2005).** The physiology of adaptation and yield expression in olive. *Hort Rev*;34 : 155–229.

**Cerretani, L., Salvador, M. D., Bendini, A., Lercker, G., & Fregapane, G. (2008).** Relationship between sensory evaluation performed by Italian and Spanish official panels and volatile and phenolic profiles of virgin olive oils. *Chemosensory Perception*, 1, 258–267.

**Cerratani L., Bendini A., (2010).** Rapid Assays to evaluate the antioxidant capacity of phenols in virgin olive oil. In *Olives and olive oil in health and disease prevention*. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.

**Cleon Ph., et Angeli D., (2005).** Spectra Analyse N° 242. Janvier-Février 2005.

**Coimbra MA, Waldron KW, Selvendran RR (1994)** Isolation and characterisation of cell wall polymers from olive pulp (*Olea europaea* L.). *Carbohydr Res* 252: 245–262

**Coimbra MA, Rigby NM, Selvendran RR, Waldron KW (1995).** Investigation of the occurrence of xylan-xyloglucan complexes in the cell walls of olive pulp (*Olea europaea*). *Carbohydr Polym* 27: 277–284

**Commission Regulation, 1991.** Commission Regulation (EEC) No. 2568/91 of July 11th 1991 on the Characteristics of Olive Oil and Olive-residue Oil and on the Relevant Methods of Analysis.

**Colombo M.L., (2010).** An update on vitamin E, tocopherol and tocotrienol-perspectives, *Molecules* 15, 2103–2113.

**Covas, M. I., Nyyssönen, K., Poulsen, H. E., Kaikkonen, J., et al.** The effect of polyphenols in olive oil on heart disease risk factors: A randomized trial. *Ann. Intern. Med.* 2006, 145, 333–341.

**Cunha S.C., Amaral J.S., Fernandes J.O., Oliveira M.B., (2006).** Quantification of tocopherols and tocotrienols in portuguese olive oils using HPLC with three different detection systems, *J. Agric. Food Chem.* 54, 3351–3356.

**Dabbou S, Imed Rjiba, Amel Nakbi, Noureddine Gazzah, Manel Issaoui, Mohamed Hammami (2010).** Compositional quality of virgin olive oils from cultivars introduced in Tunisian arid zones in comparison to Chemlali cultivars. *Scientia Horticulturae* 124 (2010) 122–127.

**Dabbou S., Ines Gharbi, Sihem Dabbou, Faten Brahmi, Amel Nakbi and Mohamed Hammami (2011).** Impact of packaging material and storage time on olive oil quality. *African Journal of Biotechnology* Vol. 10(74), pp. 16937-16947, 23 November, 2011.

**Dag, A., Kerem, Z., Yogev, N., Zipori, I., Lavee, S., & Ben-David, E. (2011).** Influence of time of harvest and maturity index on olive oil yield and quality. *Scientia Horticulturae*, 127, 358–366.

**Dagdelen A, Gulendam Tumen, Mehmet Musa Ozcan, Ekrem Dundar (2013).** Phenolics profiles of olive fruits (*Olea europaea* L.) and oils from Ayvalık, Domat and Gemlik varieties at different ripening stages. *Food Chemistry* 136 (2013) 41–45.

**Dangeles O., (2006).** Propriétés chimiques des polyphénols. In, *les polyphénols en agroalimentaire*. Coordonatrices Sarni-Manchado P., et Cheynier V.,. Editions Techniques et Documentation, Lavoisier Paris. P.29.

**De Luca C., Valacchi G., (2010).** Surface lipids as multifunctional mediators of skin responses to environmental stimuli, *Mediators Inflamm.* 2010, 321-494.

**De Oliveira, M. A. L., Balestros, M. R., Faria, A. F., and Vas F. A. S., (2010).** Determination of olive oil acidity. In *Olives and olive oil in health and disease prevention*. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.

**Dekhili S., 2008.** « Comment l'image de la région d'origine influence-t-elle la qualité perçue de l'huile d'olive ? », 2<sup>èmes</sup> journées de recherche en sciences sociales INRA SFER CIRAD, Lille, France, Décembre, 25 p.

**Desouky I.M., Hagag L., Abd El-Mageed M.M.M., and El-Hady E.S., (2010).** Changes in some Physical and Chemical Fruit Properties During Fruit Development Stage of Some olives oil cultivars. *American-Eurasian J. Agric & Environ Sci.*, (7 (1), 12-17.

**Di Giovachino, L., Sestili, S., & Di Vincenzo, D. (2002).** Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 587–601.

**Di Giovacchino L., (1994).** Results obtained on extracting olive oil in a new dual-phase decanter. *Olivae* 50 42-44.

**Di Giovacchino L., Angerosa F., Di Giacinto L., (1996).** Effect of mixing leaves with olives on organoleptic quality of oil obtained by centrifugation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 371-374.

**Dixon RA, Paiva NL (1995).** Stress-induced phenylpropanoid metabolism. *Plant Cell*, 7: 1085-1097.

**Domonkos I., Kis M., Gombos Z., Ughy B., (2013).** Carotenoids, versatile components of oxygenic photosynthesis, *Prog. Lipid Res.* 52, 539–561.

**Douzene M., Nouani A., Brahimi A., Bellal MM., 2010.** « Influence de la variété, de la campagne oléicole et de la région sur la composition en acide gras de quelques huiles d'olives vierges algériennes ». *European Journal Of Scientific Research* Vol 46, n°3. p. 339-351.

**Douzan, M., & Bellal, M. M. (2005).** Contribution à la caractérisation des huiles de quelques variétés populations d'olive algérienne : étude de quelques composés mineurs de la fraction insaponifiable. *Olivae*, 103, 33–41.

**D'IMPERIO M., MARCO GOBBINO, ANTONIO PICANZA, SIMONA COSTANZO, ANNA DELLA CORTE, AND LUISA MANNINA (2010).** Influence of Harvest Method and Period on Olive Oil Composition: an NMR and Statistical Study. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 11043–11051.

**El Antari A., El Moudni A., Ajana H., Marion C., Peres S., Profitt A., Ambrosino M-L., Sacchi R., 2003.** «Vers une appellation d'origine contrôlée. Caractérisations chimiques et organoleptiques des huiles d'olive issues d'une région de la zone Sud du Maroc», *New Medit*, N. 4. pp. 32-40.

**El Raichy M, Feliciano Priego-Capote, Loranzo Leon, Luis Rallo and Maria Dolores Luque de Castro (2011).** Hydrophilic antioxidants of virgin olive oil. Part 1: Hydrophilic phenols: A key factor for virgin olive oil quality. *Eur.J.Lipid Sci. Technol*, 113, 678-691.

**Eltem. R., 1996.** Growth and Aflatoxin B1 production on olives and olive paste by molds isolated from Turkish-style natural black olives in brine. *Int. J. Food Microbiol.* 32, 217-223.

**European Community (2001).** Commission regulation No 1513/2001 of 23 July 2001 amending regulations No 136/66/EEC and (EC) No 1638/98 as regards the extension of the period of validity of the aid scheme and the quality strategy for olive oil. *Official Journal of the European Communities*, L201, 4e7.

**Fabiani, R., De Bartolomeo, A., Rosignoli, P., Servili, M., et al. 2006.** Virgin olive oil phenols inhibit proliferation of human promyelocytic leukemia cells (HL60) by inducing apoptosis and differentiation. *J. Nutr.* 2006, 136, 1–6.

**Fabiani, R., Sepporta, M. V., Mazza, T., Rosignoli, P., Fucelli, R., De Bartolomeo, A., Crescimanno, M., Taticchi, A., Esposto, S., Servili, M., & Morozzi, G. (2011).** Influence of cultivar and concentration of selected phenolic constituents on the in vitro chemiopreventive potential of olive oil extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8167- 8174.

**Fakourelis, N., Lee, E. C., & Min, D. B. (1987).** Effects of chlorophylls and  $\beta$ -carotene on the oxidation stability of olive oil. *Journal of Food Science*, 52, 234–235.

**Faostat, 2012.** Les principaux pays producteurs, consommateurs, importateurs et exportateurs de l'huile d'olive.

**Fregapane G., M.D. Salvador (2013).** Production of superior quality extra virgin olive oil modulating the content and profile of its minor components. *Food Research International* 54, 1907–1914

**Frankel E.N. 1985.** Chemistry of autoxidation, mechanism, products and flavor significance. In: "Flavor chemistry of fats and oils". D.B. Min, T. H Smouse Eds. p 1. AOCS Press, Champaign, IL, USA.

**Frankel, E. N., (1993).** In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends Food Sci. Technol.* 4, 220–225.

**Frankel E., A. Bakhouch, J. Lozano-Sanchez, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutierrez, (2013).** Literature review on production process to obtain extra virgin olive oil enriched in bioactive compounds. Potential use of byproducts as alternative sources of polyphenols, *J. Agric. Food Chem.* 61 5179–5188.

**Frega N., F. Bocci, G. Lercker, (1993).** Free Fatty Acids and Diacylglycerols as Quality Parameters for Extra Virgin Olive Oil. *Riv. Ital. Sost. Grasse* 70: 153-156.

**Fregapane, G.; Lavelli, V.; León, S.; Kapuralin, J.; Salvador, M.D., (2006).** Effect of filtration on virgin olive oil stability during storage. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 134–142.

**Fuentes de Mendoza M., Concepción De Miguel Gordillo a, Julia Marín Expósito Jacinto Sánchez Casas, Manuel Martínez Cano d, Daniel Martín Vertedor c, Ma Nieves Franco Baltasar (2013).** Chemical composition of virgin olive oils according to the ripening in olives. *Food Chemistry* 141, 2575–2581

**Gallardo-Guerrero L., Roca M., Minguéz-Mosquera I., (2002).** Distribution of chlorophylls and carotenoids in ripening olives and between oil and alperujo when processed using a two-phase extraction system, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 105–109.

**Gambacorta, G.; Faccia, M.; Previtali, M. a; Pati, S.; La Notte, E.; Baiano, A. J. Food Sci. 2010, 75, C229–35.**

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

**Garcia, J.M., Sella, S., Perez-Camino, M.C., 1996.** Influence of fruit ripening on olive oil quality. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3516–3520.

**Garcia A., M. Brenes, F. Martinez, J. Alba, P. Garcia, A. Garrido, J. Am. Oil Chem. Soc. 78 (2001) 625. (incomplete)**

**Garcia J.M., Yousfi K., Mateos R., Olmo M. and A. Cert. 2001.** Reduction of bitterness by heating of olive (*Olea europea*). *J. Agric. Food Chem.* 49: 4231.

**García-González, D., Aparicio-Ruiz, R., Aparicio, R., (2008).** Virgin olive oil – chemical implications on quality and health. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 602–607.

**Gardès-Albert M., Bonnefont-Rousselot D., Abedinzadeh Z. et J. Daniel (2003).** Espèces réactives de l'oxygène, Comment l'oxygène peut-il devenir toxique ? L'actualité chimique - novembre-décembre 2003, 91.

**Gennaro, L., Piciola, Boca. A., Modesti, D., Masella, R., & Coni, E. (1998).** Effect of biophenols on olive oil stability evaluated by thermogravimetric analysis. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 4465–4469.

**Gimeno, A.I. Castellote, R.M. Lamuela-Raventos, M.C. De la Torre, M.C. Lopez-Sabater (2002).** The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics,  $\alpha$ -tocopherol, and b-carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry* 78, 207–211.

**Gomez-Alonso, S., Salvador, M.D., Fregapane, G., (2002).** Phenolic compounds profile of Cornicabra virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 50, 6812–6817.

**Go´mez-Caravaca, A. M., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., (2007).** Effect of filtration systems on the phenolic content in virgin olive oil by HPLC–DAD–MSD. *Am. J. Food Technol.*, 2, 671–678.

**Gómez-Rico, A., Salvador, M. D., La Greca, M., & Fregapane, G. (2006).** Phenolic and volatile compounds of extra virgin olive oil (*Olea europea* L. cv. Cornicabra) with regards to fruit ripening and irrigation management. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7130–7136.

**Gómez-Rico, A., Fregapane, G., & Salvador, M. D. (2008).** Effect of cultivar and ripening on minor components in Spanish olive fruits and their corresponding virgin olive oils. *Food Research International*, 41, 433–440.

**Gucci, R., Lodolini, E.M., Rapoport, H.F., 2009.** Water deficit-induced changes in mesocarp cellular processes and the relationship between mesocarp and endo-carp during olive fruit development. *Tree Physiol.* 29, 1575–1585.

**Gtuffrida D., Francesco Salvo, Andrea Salvo, Lara La Pera, Giacomo Dugo (2007).** Pigments composition in monovarietal virgin olive oils from various sicilian olive varieties. *Food Chemistry* 101 (2007) 833–837-

**Gutiérrez-Rosales, F., Garrido-Fernández, J., Gallardo-Guerrero, L., Gandul-Rojas, B., et Minguéz-Mosquera, M. I. (1992).** Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 866–871.

**Gutfinger T (1981).** Polyphenols in olive oil. *J Am Oil Chem Soc* 58:966–968

**Gutierrez, F., Jiménez, B., Ruiz, A., & Albi, A., (1999).** Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on different components involved. *Journal of agriculture and food chemistry* 47, 121-127.

**Gutierrez, T., Arnaud, & Garrido, A. (2001).** Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 1463–1470.

**Gutiérrez-Rosales, F., Ríos, J. J., & Gómez-Rey, M. L. (2003).** Main polyphenols in the bitter taste of virgin olive oil. Structural confirmation by on-line high performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 6021–6025.

- Gutierrez-Rosales, F., Romero, M. P., Casanovas, M., Motilva, J. M., & Mínguez-Mosquera, M. I. (2010).** Metabolites involved in oleuropein accumulation and degradation in fruits of *Olea europaea* L.: Hojiblanca and Arbequina varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 12924–12933.
- Haddadi, M., & Yakoub-Bougdal, S. (2010).** Olive rootstock production from *Olea europaea* var. Chemlal cultured in vitro. *Cahiers Agricultures*, 19, 288–291.
- Harwood J, Sa´nchez J. Lipid biosynthesis in olives (2000).** In: Harwood JL, Aparicio R, editors. *Handbook of olive oil*. Gaithersburg, MD: Aspen Publishers Inc.;. p. 61–7.
- Hodson L., Fielding B.A., (2013).** Stearoyl-CoA desaturase: rogue or innocent bystander? *Prog. Lipid Res.* 52, 15–42.
- Hubbard, G. P., Wolfram, S., Lovegrove, J. A., Gibbins, J. M., (2004).** Ingestion of quercetin inhibits platelet aggregation and essential components of the collagen-stimulated platelet activation pathway in humans. *J. Thromb. Haemost.* 2, 2138–2145.
- Hubbard, G. P., Wolfram, S., Lovegrove, J. A., Gibbins, J. M., (2003).** The role of polyphenolic compounds in the diet as inhibitors of platelet function. *Proc. Nutr. Soc.*, 62, 469–478.
- Inarejos-García, A. M.; Fregapane, G.; Salvador, M. D. (2011).** Effect of crushing on olive paste and virgin olive oil minor components. *Eur. Food Res. Technol.*, 232, 441–451.
- Inglese P., Famiani F., Galvano F., Servili M., Esposito S., Urbani S., (2010).** Factors Affecting Extra-virgin Olive Oil Composition, John Wiley & Sons Inc., 2010 *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93, 1242–1248..
- JOSE-RAMOÄ N MORELLOÄ, MARIA-PAZ ROMERO, AND MARIA-JOSEÄ MOTILVA (2004).** Effect of the Maturation Process of the Olive Fruit on the Phenolic Fraction of Drupes and Oils from Arbequina, Farga, and Morrut Cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 6002-6009.
- Juglar Ph., 2011.** « Analyse stratégique de la filière olives et huile d’olives », rapport de mission, projet sur la diversification de l’économie en Algérie (DIVECO). Alger, 29 p.
- Kader A., George D. Nanos o Eduardo L. Kerbel (1990).** Storage potential of fresh Manzanillo' olives. *CALIFORNIA AGRICULTURE*, MAY-JUNE 1990.
- Kellie L. Tuck, Peter J. Hayball, 2002.** Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *Journal of Nutritional Biochemistry* 13 (2002) 636–644.
- Kim, T. J., Kim, J. H., Jin, Y. R., Yun, Y. P., 2006.** The inhibitory effect and mechanism of luteolin 7-glucoside on rat aortic vascular smooth muscle cell proliferation. *Arch. Pharmacol. Res.*, 29, 67–72.
- Kiritsakis A., G. D. Nanos, Z. Polymenopoulos, T. Thomai, E.M. Sfakiotakis (1998).** Effect of fruits storage conditions in olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 1998, volume 75, issue 6, p 721\_724.
- Kotronen A., Seppanen-Laakso T., Westerbacka J., Kiviluoto T., Arola J., Ruskeepaa A.L., Yki-Jarvinen H., Oresic M., (2010).** Comparison of lipid and fatty acid composition of the liver, subcutaneous and intra-abdominal adipose tissue, and serum. *Obesity* 18, 937–944.
- Lagace T.A., Ridgway N.D., (2013).** The role of phospholipids in the biological activity and structure of the endoplasmic reticulum, *Biochim. Biophys. Acta* 1833, 2499–2510.

- Langley KR, Martin A, Stenning R, Murray AJ, Hobson GE, Schuch WW, Bird CR (1994)** Mechanical and optical assessment of the ripening of tomato fruit with reduced polygalacturonase activity. *J Sci Food Agric* 66: 547–554.
- Lanzon A., T. Albi, A. Cert, et al., (1994).** The Hydrocarbon Fraction of Virgin Olive Oil and Changes Resulting From Refining. *JAOCS* 71: 285-291.
- Lerma-García, M. J.; Simo-Alfonso, E. F.; Chiavaro, E.; Bendini, A.; Lercker, G.; Cerretani, L. (2009).** Study of chemical changes produced in virgin olive oils with different phenolic contents during an accelerated storage treatment. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 7834–7840.
- Lopez S. , Beatriz Bermudez , Sergio Montserrat-de la Paz , Sara Jaramillo , Lourdes M. Varela , Almudena Ortega-Gomez , Rocio Abia , Francisco J.G. Muriana (2014).** Membrane composition and dynamics: A target of bioactive virgin olive oil constituents. *Biochimica et Biophysica Acta* 1838, 1638–1656.
- Lopez-Villalta, L.C., 1996.** Production techniques. In: IOOC (Ed.), *World Olive Encyclopedia*. Plaza & Janes Editorial, Barcelona, pp. 145–90.
- Loussert R. et G. Brousse (1978).** Botanique, biologie et physiologie. In *L'OLIVIER : Technique agricole et production méditerranéennes*. Edition. G.P. Maisonneuve et Larose, Paris.
- Lozano-Sánchez, J., Segura-Carretero, A., Menendez, J. A., Oliveras-Ferraro, C., Cerretani, L., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010).** Prediction of extra virgin olive oil varieties through their phenolic profile. Potential cytotoxic activity against human breast cancer cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 9942–9955.
- Lozano-Sanchez, J.; Bendini, A.; Quirantes-Piné, R.; Cerretani, L.; Segura-Carretero, A.; Fernández-Gutiérrez, A. (2012).** Monitoring the bioactive compounds status of extra-virgin olive oil and storage byproducts over the shelf life. *Food Control*, 30, 606–615.
- Lavee S. (1996).** Biology and physiology of the olive. In: *World olive encyclopaedia*. Madrid: IOOC.
- Lavee, S., Wodner, M., 2004.** The effect of yield, harvest time and fruit size on the oil content in fruits of irrigated olive trees (*Olea europaea*), cvs. 'Barnea' and 'Manzanillo'. *Sci. Hortic.* 99, 267–277.
- Liu, Z.-Y. J. Mass Spectrom. 2012, 47, 1627–1642.**
- Macheix JJ., Fleuriet A., et Sarni-Manchado P., (2006).** Composés phénoliques dans la plante- structure, biosynthèse, répartition et rôles. In *les polyphénols en agroalimentaire*. Coordinatrices Sarni-Manchado P., et Cheynier V.,. Editions Techniques et Documentation, Lavoisier Paris. P.1.
- Mafra, I., Lanza, B., Reis, A., Marsilio, V., Campestre, C., De Angelis, M., Coimbra, M.A., 2001.** Effect of ripening on texture, microstructure and cell wall polysaccharide composition of olive fruit (*Olea europaea*). *Physiol. Plantarum* 111, 439–447.
- Mahdjoub, A., Bullerman, L., 1987.** Mold growth and aflatoxin production on whole olives and olive pastes. *Sci. Aliments* 7, 629-636.
- Manach C., Scalbert A., Remesy Ch., et Morand Ch., (2006).** Consommation et biodisponibilité des polyphénols. In, *les polyphénols en agroalimentaire*. Coordinatrices Sarni-Manchado P., et Cheynier V.,. Editions Techniques et Documentation, Lavoisier Paris. P.29.
- Manzi P., G. Panfili, M. Esti, et al., (1998).** Natural Antioxidants in the Unsaponifiable Fraction of Virgin Olive Oils From Different Cultivars. *J. Sci. Food Agric.* 77: 115-120.

- Mariani C., S. Venturini, P. Bondioli, et al., (1992).** Evaluation of the Variations Produced by Bleaching Process on More Meaningful Minor Components Free and Esterified in Olive Oil. *Riv. Ital. Sost. Grasse* 69: 393-399.
- Markaki P., (2010).** Occurrence of Aflatoxine B1 in the Greek virgin olive oil: estimation of the daily exposure. In olives and olive oil in health and disease prevention. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.
- Martinez-Suarez, J. M., Muñoz, E., Alba, J., Lanzo'n, A., (1975).** Informe sobre utilizaci3n del analizador de rendimientos Abencor. *Grasas Aceites*, 26, 379-385.
- Martinez Suarez, J.M. (1973).** Recientes estudios de la almazara experimental del instituto de la grasa. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 50, 325-330.
- Mata P, Alvarezsala LA, Rubio MJ, Nuno J, De Oya M., (1992).** Effects of long-term monounsaturated-enriched vs polyunsaturated-enriched diets on lipoproteins in healthy men and women. *Am J Clin Nutr*; 55: 846-50.
- Mateos, R., Domínguez, M., Espartero, J. L., Cert, A., (2003).** Antioxidant effect of phenolic compounds,  $\alpha$ -tocopherol, and other minor components in virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7170-7175.
- Mateos, R., Trujillo, M., Pérez-Camino, M. C.,Moreda,W., & Cert, A. (2005).** Relationships between oxidative stability, triacylglycerol composition, and antioxidant content in olive oil matrices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5766-5771.
- Mathison B., Holstege D., (2013).** A rapid method to determine sterol, erythrodiol, and uvaol concentrations in olive oil, *J. Agric. Food Chem.* 61, 4506-4513.
- Matos, L. C., Cunha, S. C., Amaral, J. S., Pereira, J. A., Andrade, P. B., Seabra, R. M., et al. (2007).** Chemometric characterization of three varietal olive oils (Cvs. Cobrancosa, Madural and Verdeal Transmontana) extracted from olives with different maturation indices. *Food Chemistry*, 102(1), 406.
- Méndez A. I., Falqué E., (2007).** Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control* 18 (2007) 521-529.
- Mensink RP, Katan MB., (1992).** Effect of dietary fatty acids on serum lipids and lipoproteins – a meta-analysis of 27 trials. *Arteriosclerosis Thromb*;12:911-9.
- Min Y., Lowy C., Islam S., Khan F.S., (2011).** Swaminathan, Relationship between red cell membrane fatty acids and adipokines in individuals with varying insulin sensitivity, *Eur. J. Clin. Nutr.* 65, 690-695.
- Minguez-Mosquera M., B. Gandul-Rojas, J. Garrido-Fernandez, et al., (1990).** Pigments Present in Virgin Olive Oil. *JAACS* 67: 192-196.
- Minguez-Mosquera, M. I., Gallardo-Guerrero, L., Homero-Mendez, D., & Garrido-Fernandez, J. (1995).** Involvement of copper and zinc ions in green staining of table olives of the variety Gordal. *Journal of Food Protein*, 58, 564-569.
- Mishima, K., Tanaka, T., Pu, F., Egashira, N., Iwasaki, K., Hidaka, R., Matsunaga, K., Takata, J., Fujiwara, M., (2003).** Vitamin E isoforms  $\alpha$ -tocotrienol and  $\gamma$ -tocopherol prevent cerebral infraction in mice. *Neurosci. Lett.* 337, 56-60.
- Montedoro, G. F., Servili, M., Baldioli, M., Miniati, E., (1992).** Simple and hydrolyzable phenolic compounds in virgin olive oil. 1. Initial characterization of the hydrolyzable fraction. *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 1571-1576.

- Morales M., G. Luna, R. Aparicio, (2005).** Comparative Study of Virgin Olive Oil Sensory Defects. *Food Chem.* 91: 293-301.
- Morales, M. T., R\_ios, J. J., & Aparicio, R. (1997).** Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: Flavors and off-flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2666–2673.
- Morelló, J. R., Romero, M. P., & Motilva, M. J. (2004).** Effect of maturation process of the olive fruit on the phenolic fraction of drupes and oils from Arbequina, Farga and Morrut cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6002–6009.
- Morelló, J. R., Romero, M. P., Ramo, T., & Motilva, M. J. (2005).** Evaluation of Lphenylalanine ammonia-lyase activity and phenolic profile in olive drupa (*Olea europaea* L.) from fruit setting period to harvesting time. *Plant Science*, 168, 65–72.
- Moreau R.A., Whitaker B.D., Hicks K.B., (2002).** Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses, *Prog. Lipid Res.* 41, 457–500.
- Motiva M. J., Romero M. P. (2010).** The effect of the ripening process of olive fruit on the chlorophyll and carotenoid fractions of drupes and virgin oils. In *Olives and olive oil in health and disease prevention*. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.
- Moyano, M. J., Melendez-Martinez, A. J., Alba, J., & Heredia, F. J. (2008).** A comprehensive study on the colour of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (I): CIEXYZ non-uniform colour space. *Food Research International*, 41, 505–512.
- Mraicha F., Mohieddine Ksantini, Olfa Zouch, Mohamed Ayadi , Sami Sayadi, Mohamed Bouaziz (2010).** Effect of olive fruit fly infestation on the quality of olive oil from Chemlali cultivar during ripening. *Food and Chemical Toxicology* 48 (2010) 3235–3241.
- Naghshineh, M., Ariffin, A.A., Ghazali, H. M., Mirhosseini, H., Kuntom, A., & Mohammad, A. S. (2009).** Effect of saturated/unsaturated fatty acid ratio on physicochemical properties of palm olein–olive oil blend. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87, 255–262.
- Niki E., Traber M.G., (2012).** A history of vitamin E, *Ann. Nutr. Metab.* 61 (2012) 207–212.
- Ochando, M.D., Reyes, A., 2000.** Genetic population structure in olive fly *Bactrocera oleae* (Gmelin) gene flow and patterns of geographic differentiation. *Journal of Application of Entomology* 124, 177–183.
- Okogeri, O., & Tasioula-Margari, M. (2002).** Changes occurring in phenolic compounds and alpha-tocopherol of virgin olive oil during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1077–1080.
- Olias J., A. Perez, J. Rios, et al., (1993).** Aroma of Virgin Olive Oil: Biogenesis of the “green” Odor Notes. *J. Agric. Food Chem.* 41: 2368-2373.
- Oliveras-López M-J, Genoveva Berná, Enrique Jurado-Ruiz, Herminia López-García de la Serrana c, Franz Martín. (2014).** Consumption of extra-virgin olive oil rich in phenolic compounds has beneficial antioxidant effects in healthy human adults. *Journal of functional foods* 10 ( 2 0 1 4 ) 475–484.
- Ortega-Garcia F., Blanco S., Peinado M. A., Peragon J. (2010).** Polyphenol Oxidase and Oleuropein in Olive and their changes During Olive ripening. In *Olives and olive oil in health and disease prevention*. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.

- Ouni Y., Taamalli A., Gómez-Caravaca A. M., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., Zarrouk M. (2011).** Characterisation and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils according to their geographical origin by a rapid and resolutive LC–ESI-TOF MS method. *Food Chemistry* 127 (2011) 1263–1267.
- Oueslati I., Christina Anniva b, Douja Daoud a, Maria Z. Tsimidou b,\* , Mokhtar Zarrouk (2009).** Virgin olive oil (VOO) production in Tunisia: The commercial potential of the major olive varieties from the arid Tataouine zone. *Food Chemistry* 112 (2009) 733–741
- Owen, R. W., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W. E., et al., (2000).** Olive-oil consumption and health: The possible role of antioxidants. *Food Chem. Toxicol.*, 38, 647–659.
- Panzanaro S., E. Nutricati, A. Miceli, L. De Bellis, (2010).** Biochemical characterization of a lipase from olive fruit (*Olea europaea* L.). *Plant Physiology and Biochemistry* 48, 741-745
- Pardo, E., Ramos, A.J., Sanchis, V., Marin, S., 2005.** Modelling of effects of water activity and temperature on germination and growth of ochratoxigenic isolate of *Aspergillus ochraceus* on a green coffee-based medium. *Int. J. Food Microbiol.* 98, 1-9.
- Pasinetti, G. M., Eberstein, J. A., 2008.** Metabolic syndrome and the role of dietary lifestyles in Alzheimer's disease. *Neurochemistry*, 106, 1503–1514.
- Paster, N., Juven, B.J., Harshemesh, H., 1988.** Antimicrobial activity and inhibition of aflatoxin B<sub>1</sub> formation by olive plant tissue constituents. *J. Appl. Bacteriol.* 64, 293-297.
- Patil, S. C., Singh, V. P., Satyanarayan, P. S. V., Jain, N. K., et al., 2003.** Protective effect of flavonoids against aging- and lipopolysaccharide- induced cognitive impairment in mice. *Pharmacology*, 69, 59–67.
- Patumi, M., d'Andria, R., Marsilio, V., Fontananza, G., Morelli, G., Lanza, B., 2002.** Olive and olive oil quality after intensive monocone olive growing (*Olea europea* L., cv.Kalamata) in different irrigation regimes. *Food Chem.* 77, 27–34.
- Perrin J., (1992).** Minor Components and Natural Antioxidants of Olives and Olive Oils. *Rev. Franç.Corps Gras* 39: 25-32.
- Perez-Jime'nez, F., Alvarez de Cienfuegos, G., Badimon, L., Barja, G., et al., (2005).** International conference on the healthy effect of virgin olive oil. *Eur. J. Clin. Invest.*, 35, 421–424.
- Petrakis, P., Agiomyrgianaki, A., Christophoridou, S., Spyros, A., & Dais, P. (2008).** Geographical characterization of Greek virgin olive oils (Cv. Koroneiki) using <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR fingerprinting with canonical discriminant analysis and classification binary trees. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 3200–3207.
- Pereira, J.A., Alves, M.R., Casal, S., Oliveira, M.B.P.P., 2004.** Effect of olive fruit fly infestation on the quality of olive oil from cultivars Cobrancosa, Madural and Verdeal Transmontana. *Italian Journal of Food Science* 3, 355–365.
- Poisson J.P. et Narce M., (2003).** Corps gras alimentaires : aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels. In *Lipides et corps gras alimentaires*. Coordonateur, Graille J.. Edition tec et doc. Lavoisier Paris. Page 1-78.
- Pokorny J., 2003.** Problème de stabilité des produits alimentaires liés à la présence des lipides. In *Lipides et corps gras alimentaire*, coordonnateur, Jean Graille. ed. Tech et doc., Lavoisier, Paris. Page 51-79.
- Psomiadou, E., & Tsimidou, M. (1999).** On the role of squalene in olive oil stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4025–4032.

- Psomiadou E., M. Tsimidou, (2001).** Pigments in Greek Virgin Olive Oils: Occurrence and Levels, *J. Sci. Food Agric.* 41: 640-647.
- Psomiadou E., M. Tsimidou, (2002)a.** Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies, *J. Agric. Food. Chem.* 50: 716-721.
- Psomiadou E., M. Tsimidou, (2002)b.** Stability of Virgin Olive Oil. 2. Photo-oxidation Studies, *J. Agric. Food. Chem.* 50: 722-727.
- Rahmani M., A. Csallany, (1991).** Chlorophyll and  $\beta$ -carotene Pigments in Moroccan Virgin Olive Oils Measured by High Performance Liquid Chromatography, *JAOCS* 68: 672-674.
- Ranalli, A., De Mattia, G., Ferrante, M.L., Giansante, L., 1997.** Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of oil. Note 1. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 74, 501-508.
- Ranalli A., G. Modesti, M. Patumi, et al., (2000).** The Compositional Quality and Sensory Properties of Virgin Olive Oil From a New Olive Cultivar – I-77. *Food Chem.* 69: 37-46.
- Reiter B., E. Lorbeer, (2001).** Analysis of the Wax Ester Fraction of Olive Oil and Sunflower Oil by Gas Chromatography and Gas Chromatography-mass Spectrometry. *JAOCS* 78: 881-888.
- Rigane G., Boukhris M., Salem R.B., Sayadi S., Bouaaziz M., (2013).** Analytical evaluation of two monovarietal virgin olive oils cultivated in the south of Tunisia: Jemri-Bouchouka and Chemlali-Tataouin cultivars, *J. Sci. Food Agric.* 93, 1242–1248.
- Rivera del Alamo R., G. Fregapane, F. Aranda, et al., (2004).** Sterol Composition of Cornicabra Virgin Olive Oil: the Campesterol Content Exceeds the Upper Limit of 4% Established by EU Regulations. *Food Chem.* 84: 533-537.
- Roca, M., & Minguez-Mosquera, M. I. (2001).** Change in the natural ratio between chlorophylls and carotenoids in olive fruit during processing for virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 133–138.
- Rodis, P. S., Karathanos, V. T., & Mantzavinou, A. (2002).** Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 596–601.
- Romero-Segura, C., Sanz, C., & Pérez, A. G. (2009).** Purification and characterization of an olive fruit  $\beta$ -glucosidase involved in the biosynthesis of virgin olive oil phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7983–7988.
- Romero M.P., Motiva M.J., (2010).** Effect of climatic conditions on quality of virgin olive oil. In olives and olive oil in health and disease prevention. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.
- Roth, I., 1977.** Fruits of the Angiosperms. Gebrüder Bornträger, Berlin.
- Rotondi A, Bendini A, Cerretani L, Mari M, Lercker G and Gallina Toschi T, (2004).** Effect of olive ripening degree on the oxidative stability and organoleptic properties of cv. Nostrana di Brisighella extra virgin olive oil. *J Agric Food Chem* 52:3649–3654.
- Ryan D., Robards K., (1998).** Critical Review: Phenolic compounds in olives. *The analyst* 123, (1998) 31-44.
- Ryan, D., Antolovich, M., Prenzler, P., Robards, K., & Lavee, S. (2002).** Biotransformations of phenolic compounds in *Olea europaea* L. *Scientia Horticulturae*, 92, 147–176.
- Saitta M., Francesco Salvo, Guiseppe Di Bella, Giacomo Dugo, Giovanna Loredana La Torre (2009).** Minor compounds in the phenolic fraction of virgin olive oils. *Food Chemistry* 112 (2009) 525-532.

**Sahli Z. (2009).** Produits de terroir et développement local en Algérie : cas des zones rurales de montagnes et de piémonts. *In* Tekelioglu Y. ( ed.) , Ilbert H. ( ed.) , Tozanli S. ( ed.) . Les produits de terroir, les indications géographiques et le développement local durable des pays méditerranéens. Montpellier : CIHEAM Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens; n. 89, 2009 pages 305- 338.

**Salvador, F. Aranda, G. Fregpane, (2001).** Influence of fruit ripening on “Cornicabra” virgin olive oil quality A study of four successive crop seasons. *Food chemistry* 73 (2001) 45-53.

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

**Samane, S., Tantaoui-Elaraki, A., Essadaoui, M., 1991.** Mycroflora of Moroccan « Greek style » black olives II toxigenesis. *Microbiol. Alim. Nutr.* 9, 335-352.

**Samaniego-Sánchez, C.; Oliveras-López, M. J.; Quesada-Granados, J. J.; Villalón-Mir, M.; López-G-Serrana, H. (2012).** Alterations in picual extra virgin olive oils under different storage conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 114, 194–204.

**Sanchez J. (1994).** Lipid photosynthesis in olive fruit. *Progr Lipid Res*; 33:97–104.

**Sanchez-casa, J., Osorio-Bueno, E., Montano-Garcia, A.M., Martinez-Cano, M., 2004.** An HPLC method for the quantification of sterols in edible seaweeds. *Chromatogr.* 18, 183-190.

**Schwartz S., T. Lorenzo, (1990).** Chlorophylls in Foods, *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 29: 1-17.

**Segura-Carretero A., Menéndez-Menéndez J., and Fernandez-Gutiérrez A., (2010).** Polyphenol in olive oil : the importance of phenolic compounds in the Chemical composition of olive oil. In *olives and olive oil in health and disease prevention*. First edition 2010. Academic Press in an imprint of Elsevier.

**Servili, M., Montedoro, GF. (2002).** Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *Eur. J. Lip. Sci. Technol.* (104): 602-613.

**Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Mariotti, F., Federici, E., Montedoro, GF. (1998).** Effect of malaxation under N<sub>2</sub> flush on phenolic and volatile compounds of virgin olive oil. 13 the International symposium on plant lipids, Seville, July, pp. 307-310.

**Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Macchioni, A., & Montedoro, G. F. (1999).** Phenolic compounds of olive fruit: One- and two-dimensional nuclear magnetic resonance characterization of Nüzhenide and its distribution in the constitutive parts of fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 12–18.

**Servili M., Taticchi A., Esposto S., Sordini B., Urbani S. (2012).** Technological aspects of olive oil production. In : *Olive Germplasm – The olive Cultivation*. Table Olive and Olive Oil Industry in Italy.

**Servili, M., Selvaggini, R., Esposto, S., Taticchi, A., et al. (2004).** Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: Agronomic and technological aspect of production that affect their occurrence in the oil. *J. Chromatogr.* 2004, 1054, 113–127.

**Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., & Montedoro, G. F. (2003a).** Air exposure time of olive pastes during the extraction process and phenolic and volatile composition of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 685–695.

- Servili, M., Taticchi, A., Esposto, S., Urbani, S., Selvaggini, R., & Montedoro, G. (2008).** Influence of the decrease in oxygen during malaxation of olive paste on the composition of volatiles and phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 10048–10055.
- Servili, M., Esposto, S., Fabiani, R., Urbani, S., Taticchi, A., Mariucci, F., et al. (2009).** Phenolic compounds in olive oil: Antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology*, 17, 76–84.
- Servili M., M. Baldioli, A.L. Begliomini, R. Selvaggini, G.F. Montedoro, 2000.** In: V. Lanzotti, O. Tagliatalata-Scafati (Eds.), *Flavour and Fragrance Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2000, pp. 163–173.
- Servili M., Beatrice Sordini, Sonia Esposto, Stefania Urbani, Gianluca Veneziani, Ilona Di Maio, Roberto Selvaggini and Agnese Taticchi (2014).** Biological Activities of Phenolic Compounds of Extra Virgin Olive Oil. *Antioxidants* 2014, 3, 1-23.
- Shioi Y., N. Tomita, T. Tsuchiya, et al., (1996).** Conversion of Chlorophyllide to Pheophorbide by Mgdechelating Substance in Extracts of *Chenopodium Album*, *Plant Physiol. Biochem.* 34: 41-47.
- Schroder, H., (2007).** Protective mechanisms of the Mediterranean diet in obesity and type 2 diabetes. *J. Nutr. Biochem.*, 18, 149–160.
- Sikorska, E., Khmelinskii, I. V., Sikorski, M., Caponio, F., Bilancia, M. T., Pasqualone, A., et al. (2008).** Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin olive oil during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 52–61.
- Smith T., G. Yang, D. Seril, et al., (1998).** Inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone-induced Lung Tumorigenesis by Dietary Olive Oil and Squalene. *Carcinogenesis* 19: 703-706.
- Soriguer, F., Rojo-Martínez, G., de Fonseca, F. R., Garcí'a-Escobar, E., et al., (2007).** Obesity and the metabolic syndrome in Mediterranean countries: A hypothesis related to olive oil. *Mol. Nutr. Food Res.*, 51, 1260–1267.
- Spyros, A., A. Philippidis, P. Dais, (2004).** Kinetics of Diglyceride Formation and Isomerization in Virgin Olive Oils by Employing <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy. Formulation of a Quantitative Measure to Assess Olive Oil Storage History. *J. Agric. Food Chem.* 52:157-164.
- Stefanoudaki, E.; Koutsaftakis, A.; Harwood, J. L. (2011).** Influence of malaxation conditions on characteristic qualities of olive oil. *Food Chem.* 2011, 127, 1481–1486.
- Stiti N., Triki S., Hartmann M.-A., (2007).** Formation of triterpenoids throughout *Olea europaea* fruit ontogeny, *Lipids* 42, 55–67.
- Tanouti K., Elamrani A., Serghini-Caid H., Khalid A., Bahetta Y., Benali A., Harkous M. et Khiair M., (2010).** Caractérisation d'huiles d'olive produites dans des coopératives pilotes (Iakrarma et Kenine) au niveau du Maroc oriental. *Les Technologies de Laboratoire*, Vol 5, (18), pp 18-26.
- Tantaoui-Elaraki, A., Le Tutour, M., Bouzid, M., Keddani, M.J., 1983.** Contamination des olives noires « façon Grèce » par les spores d'*Aspergillus* toxigènes et leur toxines. *Ind. Alim. Agric. Cahier Sci. Tech.* 100, 997-1000.
- Tasioula-Margari, M., Okogeri, O., (2001).** Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection. *Food Chem.*, 74, 377–383.

- Tierney, A. C., Roche, H. M., (2007).** The potential role of olive oil-derived MUFA in insulin sensitivity. *Mol. Nutr. Food Res.*, 51, 1235–1248.
- Tombesi, A., 1994.** Olive fruit growth and metabolism. *Acta Hort.* 356, 225–232.
- Tombesi, A., F. Famiani, P. Proietti, and P. Guelfi. (1996).** Manual, integrated and mechanical olive harvesting: Efficiency and effects on trees and oil quality. *Ezzaitouna, Revue scientifique de l'oléiculture et de l'oléotechnie* 2 (1–2):93–101.
- Tovar MJ, Motilva MJ, Romero MP. 2001.** Changes in the phenolic composition of virgin olive oil from young trees (*Olea europaea* L. cv. Arbequina) grown under linear irrigation strategies. *J Agric Food Chem* 2001;49: 5502–8.
- Tovar, M.J., Romero, P.M., Alegre, A., Girona, J., Motilva, M.J., 2002.** Composition and organoleptic characteristics of oil from Arbequina olive (*Olea europaea* L.) trees under deficit irrigation. *J. Sci. Food Agric.* 82, 1755–1763.
- Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacchi, G., Di Majo, D., et al. (2005).** The phenolic compounds of olive oil: Structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutr. Res. Rev.* 18, 98–112.
- Tsimidou M., A. Georgiou, A. Koidis, et al., (2004).** Loss of Stability of “veiled” (cloudy) Virgin Olive Oils in Storage. *Food Chem.* 93: 377–383.
- Tsimidou M, Papadopoulos Gand Boskou D, (1992).** Phenolic compounds and stability of virgin olive oil – Part I. *Food Chem* 45:141–144.
- Tsimidou M. (2010).** Squalene and Tocopherols in olive oil: importance and methods of analysis in livre
- Taamalli, A., Arraez Roman, D., Zarrouk, M., Segura-Carretero, A., & Fernandez-Gutierrez, A. (2011).** Classification of ‘Chemlali’ accessions according to the geographical area using chemometric methods of phenolic profiles analysed by HPLC–ESI–TOF–MS. *Food Chemistry*, 132, 561–566.
- Taamalli, A., Gómez-Caravaca, A. M., Zarrouk, M., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010).** Determination of apolar and minor polar compounds and other chemical parameters for the discrimination of six different varieties of Tunisian extra-virgin olive oil cultivated in their traditional growing area. *European Food Research and Technology*, 231, 965–975.
- Tamendijari, A., Bellal, M.M., Laribi, R., Angerosa, F., 2004a.** Impact de l’attaque de *Bactrocera oleae* et du stockage des olives de la variété Chemlal sur la qualité de l’huile, Italia. Society, Grasse, pp. 81–23.
- Tamendijari, A., Angerosa, F., Bellal, M.M., 2004b.** Influence of *Bactrocera oleae* infestation on olive oil quality during ripening of Chemlal olives. *Italian Journal of Food Science* 3, 343–354.
- Uceda, M., & Hermoso, M. (1998).** La calidad del aceite de oliva. In D. Barranco, R. Fernandez-Escobar, & L. Rallo (Eds.), *El Cultivo del Olivo* (pp. 547–572). Madrid, Spain: Junta de Andalucía Ediciones Mundi-Prensa.
- Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002).** Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661–676.
- Vierhuis, E.; Servili, M.; Baldioli, M.; Schols, H.A.; Voragen, A.G.J.; Montedoro, G.F., (2001).** Effect of enzyme treatment during mechanical extraction of olive oil on phenolic compounds and polysaccharides. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 1218–1223
- Vissers, M. N., Zock, P. L., Katan, M. B., (2004).** Bioavailability and antioxidant effects of olive oil phenols in humans: A review. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 58, 955–965.

**VV.AA. (2003).** *Olea*. Trattato di olivicoltura a cura di Fiorino P., Edagricole Ed. (Bologna).  
Weichmann, J. (1987). In *Postharvest physiology of vegetables*. Marcel Dekker, Inc. New York. pp 13.

**Waldron KW, Smith AC, Parr AJ, Ng A, Parker ML (1997).** New approaches to understanding and controlling cell separation in relation to fruit and vegetable texture. *Trends Food Sci Technol* 8: 213–221

**Wong. N. C., 2001.** The beneficial effects of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 104, 661-676.

**Yassa, I. A., 1995.** Some factors affecting mold growth and aflatoxin production in olives. *Ann. Agric. Sci. (Cairo)* 40, 59-65.

**Yousfi K., Carlos M. Weiland, and José M. García (2012).** Effect of Harvesting System and Fruit Cold Storage on Virgin Olive Oil Chemical Composition and Quality of Super intensive Cultivated 'Arbequina' Olives. *J. Agric. Food Chem.*, **2012**, 60 (18), pp 4743–4750.

**Yun, J. M., & Surh, J. H. (2012).** Fatty acid composition as a predictor for the oxidation stability of Korean vegetable oils with or without induced oxidative stress. *Preventive Nutrition and Food Science*, 17, 158–165.

**Zheng, Q. S., Sun, X. L., Xu, B., Li, G., Song M., (2005).** Mechanisms of apigenin-7-glucoside as a hepatoprotective agent. *Biomed. Environ. Sci.*, 18, 65–70.

**Zimmermann C., Deom A., Kessler D., (2009).** Spectrométrie de Masse. CSCQ, 2 chemin du petit-Bel-Air, CH-1225 Chêne-Bourg.

# ANNEXES

## Annexes

### Annexe 01 : photo de l'oléodoseur



### Annexe 03.

**L'acidité**, 10g de l'huile sont dissout dans 50ml d'éthanol/éther diéthylique, l'acidité de l'huile est titrée par une solution de KOH éthanolique à 0.1N, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré. La valeur de l'acidité est exprimée (%) en équivalent d'acide oléique.

$$\text{Acidité (\% d'acide oléique)} = \frac{N \times V \times M}{10 m}$$

Où :

N : normalité de KOH (0,1 N) ;

V (ml) : volume de la chute dans la burette ;

M : poids moléculaire de l'acide oléique (282,5g/mole) ;

m (g) : la masse de la prise d'essai.

**L'indice de peroxyde**, dans un bécher, 2g de l'huile sont dissous dans 10ml de chloroforme, auxquels sont ajoutés 15ml d'acide acétique. Additionner 1ml d'iodure de potassium KI. Boucher et agiter le récipient pendant 1min et le laisser à l'abri de la lumière pendant 5 min. Ajouter 75 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon à 1%, la coloration bleu noirâtre apparait. Titrer l'iode libéré jusqu'à la décoloration complète avec la solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) à 0.01N, soit V ce volume. Faire un essai à blanc sans l'huile. Le résultat est exprimé en milliéquivalent d'oxygène active par 1kg de l'huile.

$$I_p \text{ (m\acute{e}q d'O}_2 \text{ /Kg)} = \frac{(V - V_0) \times N}{P} \times 10^3$$

Où :

$I_p$  (m\acute{e}q d'O<sub>2</sub>/Kg): indice de peroxyde;

V (ml) : volume de thiosulfate de sodium utilis\acute{e} pour la prise d'essai ;

V<sub>0</sub> (ml) : volume de thiosulfate de sodium utilis\acute{e} pour l'essai \`a blanc ;

N : normalit\acute{e} de la solution de thiosulfate de sodium (0,01N) ;

P (g) : poids de la prise d'essai utilis\acute{e}e.

**Abs \`a 270 nm et 232nm**, peser 1g d'huile 0.0001 pr\`es, puis le dissoudre dans 100 ml d'hexane pur pour spectrophotom\`etrie. Remplir une cuve en quartz de 1cm d'\`epaisseur. La lecture est faite \`a deux longueurs d'ondes  $\lambda$  d'absorption maximale soit 232nm et 270nm.

$$E_{1\text{cm}}(\lambda) = \frac{A\lambda}{C \times D}$$

Où :

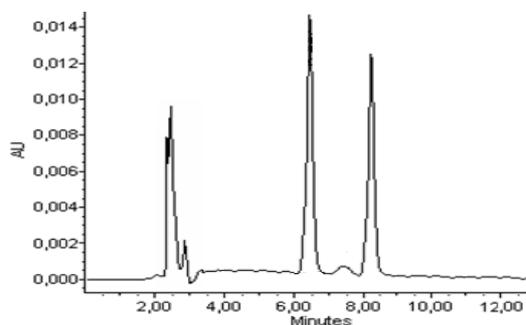
$E_{1\text{cm}}(\lambda)$  : extinction sp\`ecifique \`a la longueur d'onde  $\lambda$ ;

$A_\lambda$  : densit\`e optique \`a la longueur d'onde ;

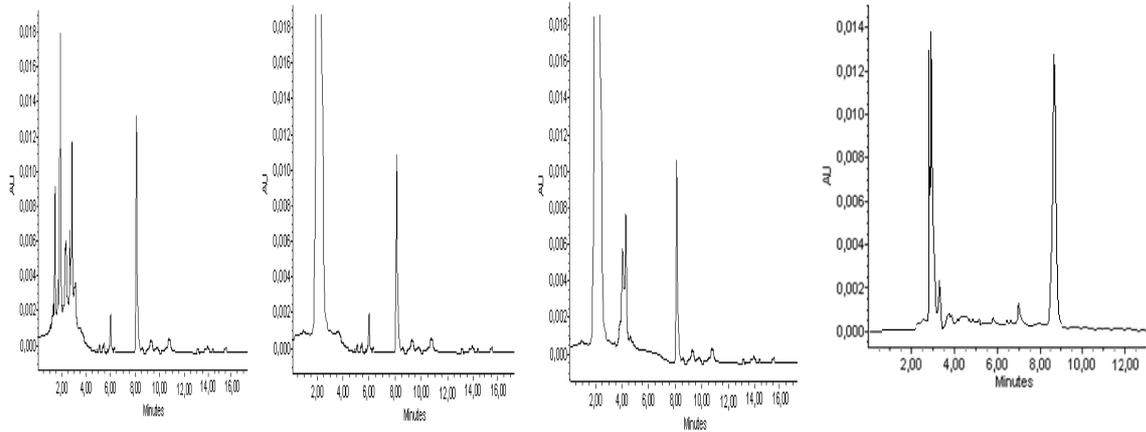
D (cm) : \`epaisseur de la cuve ;

C (g /100 ml) : concentration de la solution.

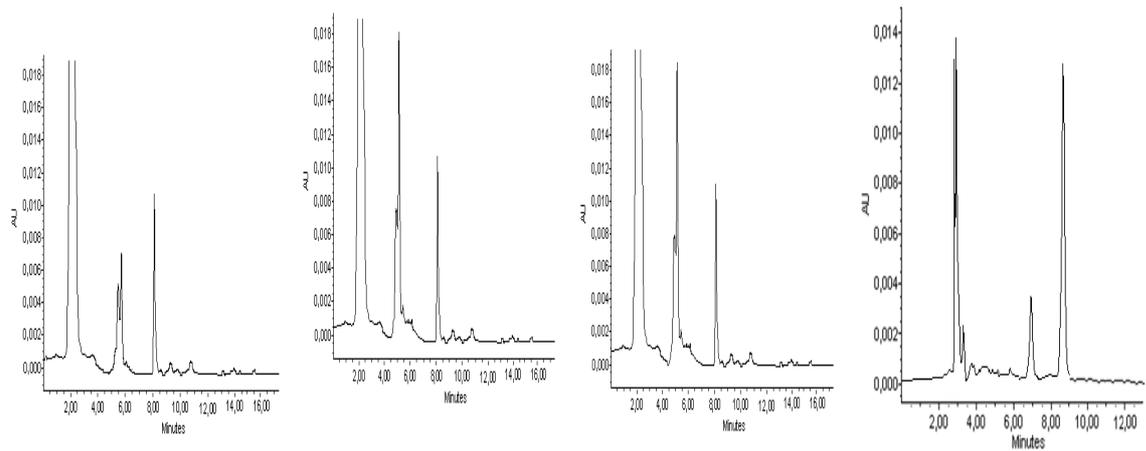
#### Annexe 04 : R\`esultats d'analyses chromatographiques de l' $\alpha$ -tocoph\`erols de l'huile d'olive vierge



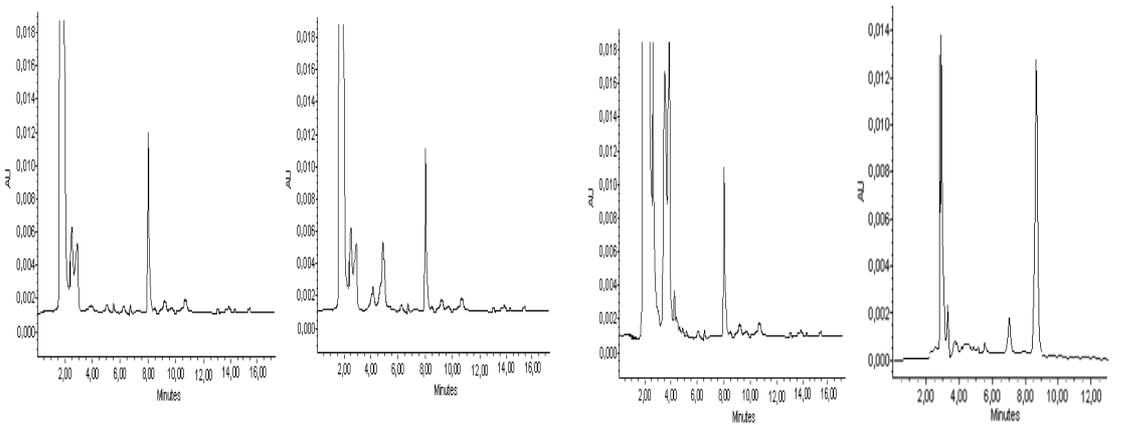
T\`emoin



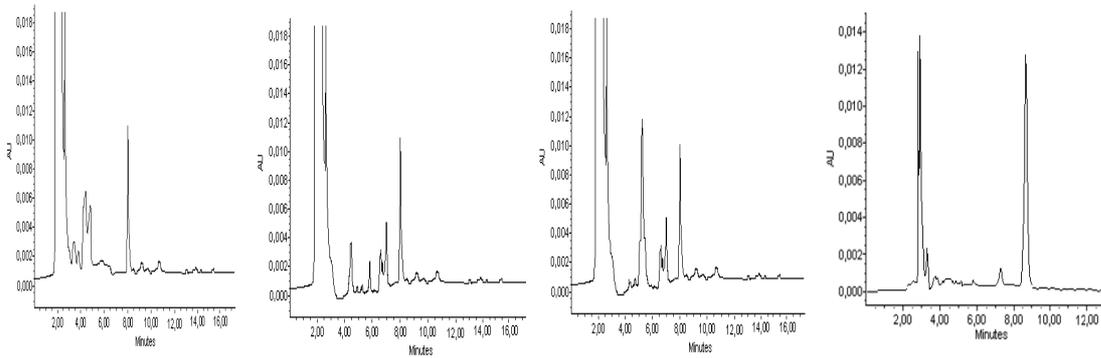
Région de M'Chedellah E1, E2, E3, E4



Région de Sidi Aich E1, E2, E3, E4

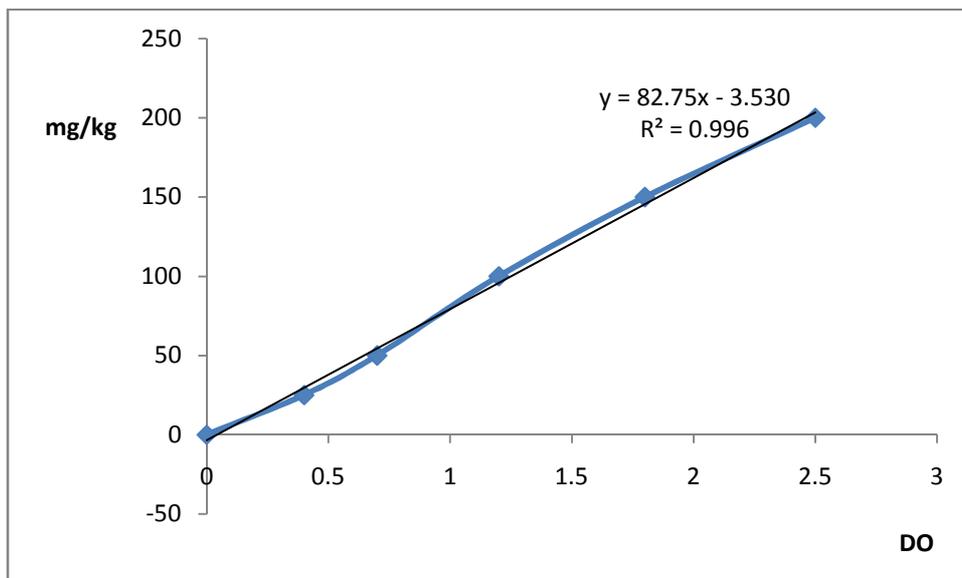


Région de Tizi Rached E1, E2, E3, E4



Région de Seddouk E1, E2, E3, E4

**Annexe 05 : La courbe d'étalonnage des composés phénoliques totaux**



## ملخص:

Chemlal هو نوع من الزيتون الأكثر وفرة في الجزائر، وفي منطقة القبائل. الدراسة التي أنجزت تنقسم إلى قسمين (الأول والثاني) مستقلان ولكنهما متكاملان. القسم الأول يتعلق بتأثير مرحلة نضج الزيتون Chemlal على التركيب الكيميائي لزيت الزيتون البكر، بينما في الجزء الثاني للدراسة المنجزة تتعلق بنوعية زيت الزيتون البكر المنتجة على مستوى معاصر الزيتون، خلال خمس مواسم وفي أربعة مناطق القبائل: تيزي راشد، مشدا الله، سيدي عيش، صدوق. بالنسبة للقياسات والتحليل، في القسم الأول من هذه الدراسة تم قياس مؤشر النضج ومردود الزيت في ثمرة الزيتون الذي تم جنيه في أربعة تواريخ مختلفة. أما فيما يخص التحليلات الكيميائية (القسم الأول والثاني) تتمثل فيما يلي: الحموضة، بيروكسيد،  $abs\ 270\ nm$ ,  $abs\ 232\ nm$ ، الأحماض الدهنية، الكلوروفيل، الكاروتينات، البوليفينول، المركبات الفينولية الفردية و  $\alpha$ -توكوفيرول والاستقرار التأكسدي. تم تحديد المركبات الفينولية الفردية بواسطة RCL-EIS-TOF-MS. النتائج المتحصل عليها في الجزء الأول تظهر اختلاف في التركيب الكيميائي للزيت المستخرج من الزيتون في مراحل مختلفة من النضج. سجلت زيادة طفيفة في نسبة الحموضة، مؤشر البيروكسيد،  $abs\ 232\ nm$  في المرحلة المتأخرة من نضج الزيتون (D4) (MI 5.6)، فيما يخص تركيبة الأحماض الدهنية فهي تختلف: حمض الأوليك لا يتغير، حمض البالمتيك ينخفض وحمض اللينوليك نسبته ترتفع. فيما يتعلق بـ AGPI/AGMI، المرتبط بالاستقرار التأكسدي للزيت، سجلت القيمة الأعلى والأدنى في D1 و D4 على التوالي. تم الحصول على التركيزات الأعلى للبوليفينول ومعظم المركبات الفينولية الفردية، وكذلك الكلوروفيل في تاريخ الجني الأول (D1) (منتصف شهر نوفمبر)، ثم تتناقص نسبة هذه المركبات لتصل إلى حدها الأدنى في شهر جانفي (D4). تم تسجيل أعلى قيمة لاستقرار التأكسدي في D1. مستويات  $\alpha$ -توكوفيرول والكاروتينات لا تختلف اختلافا كبيرا بين مواعيد الجني. فيما يخص نسبة الزيت في ثمرة الزيتون تكون أعلى في نهاية شهر ديسمبر (D3). ويبدو من خلال مختلف النتائج المتحصلة عليها أن تاريخ الجني الموافق لمنتصف شهر نوفمبر (D1) هو الأكثر ملائمة لإنتاج زيت الزيتون البكر ذو الاستقرار التأكسدي الأفضل. فيما يخص الجزء الثاني من هذه الدراسة، إن تخزين الزيتون هو العامل الأساسي المؤثر سلبيا على نوعية الزيت المنتج. بالمقارنة إلى معايير زيت الزيتون التي حددها المجلس الدولي للزيتون (COI, 2011)، فإن 58% من جميع العينات التي تم تحليلها صنف في فئة زيت الزيتون البكر الغير الصالح للإستهلاك، إلا أننا سجلنا إختلافات في نسبة هذا النوع من الزيت بين المناطق التي خضعت للدراسة حيث سجلنا: (79%) تيزي راشد، (85%) صدوق، (33%) مشدا الله و(42%) سيدي عيش. فيما يخص الأحماض الدهنية لجميع العينات التي تم تحليلها سجلنا توافق مع المعايير المجلس الدولي للزيتون (COI, 2011). محتويات الكلوروفيل والكاروتينات لجميع العينات التي تم تحليلها هي على التوالي: 0,3 إلى 10,7 ملغ/كغ و 0,2 إلى 4,8 ملغ/كغ. القيم الوسطية من للمركبات الفينولية تتراوح بين 23,2 ملغ/كغ (صدوق) إلى 36,6 ملغ/كغ (مشدا الله). كميات  $\alpha$ -توكوفيرول تتراوح ما بين 87 ملغ/كغ (تيزي راشد) إلى 259 ملغ/كغ (مشدا الله). القيمة الوسطية للاستقرار التأكسدي يتغير من 10,6 ساعة (تيزي راشد) إلى 14,4 ساعة (سيدي عيش). نسبة التلف الأعلى سجلت في زيت الزيتون المنتج في الموسم السابق حيث تم تصنيف 64,8% من العينات في فئة HOVL. وفي الأخير ومع الأخذ بعين الاعتبار جميع النتائج التي تم الحصول عليها فإن عينات الزيت التي تم تحليلها ذات قيمة غذائية وتجارية منخفضة، ولكن بدرجة أقل لمنطقة سيدي عيش ومشدا الله.

مرحلة النضج وتخزين الزيتون هما عاملان أساسيان محددان لنوعية زيت الزيتون البكر.

**كلمات البحث:** Chemlal، زيت الزيتون البكر، الأحماض الدهنية، المركبات الفينولية، الكلوروفيل، الاستقرار التأكسدي، الحموضة، والأكسدة.

## Summary

Chemlal is the most abundant olive variety in Algeria, and also in the Kabylia region. This study is divided in two distinct parts (I and II) which are complementary. Part I concern the influence of the maturity stage of the olives Chemlal variety on the chemical composition of the virgin olive oil; while in Part II we are interested to the study of the quality of virgin olive oil produced during five olive growing seasons in four regions of Kabylia: Tizi Rached; M'Chedallah; Sidi Aich; Seddouk. The maturity index and oil yield were measured in olives harvested at different dates (Part I). The analyzes performed on the oils (part I and II) are: acidity, peroxide value, absorptions at 232nm and 270 nm; fatty acids profile; chlorophylls and carotenoids contents; total and individuals phenolics compounds;  $\alpha$ -tocopherol; and oxidative stability. Individual's phenolics compounds were determined by a RRCL-ESI-TOF-MS. The results obtained in Part I show a variation of the chemical composition of the oils extracted from the olives at different stages of maturity. The acidity, peroxide value and the absorptions at 232 nm increase slightly in the late stage of olive maturity (MI 5.6) (D4). The levels of fatty acids vary: oleic acid does not vary, palmitic acid decreases and linoleic acid increases. For the report MUFA/PUFA, related to the oxidative stability of the oil, the higher and the lowest value are recorded at D1 and D4 respectively. The highest concentrations of total phenol, of the most of individual's phenolics compounds and chlorophylls are obtained at the first harvest date (mid-November), and then decline to reach minimum values in January (D4). The higher value of the oxidative stability of the oils is recorded at the first harvest date (D1). The values of  $\alpha$ -tocopherol and carotenoids did not vary significantly between the harvest dates. The high oil content is recorded at the end of December (D3). It appears from the results that maturity index 2.4, obtained in mid-November, is most suitable for the production of extra virgin olive oil with a better oxidative stability. In Part II of this thesis, inappropriate olive practice, mainly olives storage, alter the quality of the oil produced. Indeed, in reference to IOC standard (2011), 58% of total olive oil samples, of the season, that we analyzed are classified in "lampante" virgin olive oil category (HOVL), which differ from region to another: Tizi rached (79%), Seddouk (85%), M'Chedallah (33%), Sidi aich (42%). The fatty acid profile of all samples analyzed is consistent with the 2011 IOC standard. The contents of chlorophylls and carotenoids of all samples analyzed vary respectively from 0.3 to 10.7 mg/kg and 0.2 to 4.8 mg/kg. The median values of phenolics compounds range from 23.2 mg/kg (Seddouk) to 36.6 mg/kg (M'Chedallah). The levels of  $\alpha$ -tocopherol vary between 87 mg/kg (Tizi Rached) and 259 mg/kg (M'Chedallah). The median values of oxidative stability range from 10.6 h (Tizi Rached) to 14.4h (Sidi aich). The degree of damage is higher in oil of the previous season, so 64.8% of all samples analysed are classified in the HOVL category. Finally, from the whole results, the analyzed oils have a low alimentary and commercial value, but with a lesser degree for the region of Sidi Aich and M'Chedallah.

Maturity stage and storage of olives are two factors determining the quality of virgin olive oil.

**Keywords:** Chemlal, virgin olive oil, maturity, fatty acids, phenolics compounds, pigments, oxidative stability, acidity, oxidation.

## Résumé

Chemlal est la variété d'olivier la plus abondante en Algérie, et dans la région de la Kabylie. L'étude accomplie comporte deux parties (I et II) distinctes mais complémentaire. La Partie I porte sur l'influence du stade de maturité des olives de la variété Chemlal sur la composition chimique de l'huile d'olive vierge; alors que dans la partie II nous nous sommes intéressés à l'étude de la qualité de l'huile d'olive vierge produite, pendant cinq saisons oléicoles (2009/2013), dans quatre régions de la Kabylie : Tizi rached ; M'Chedallah ; Sidi Aich ; Seddouk. L'indice de maturité et le rendement en huile ont été mesurés sur les olives récoltées à différentes dates (partie I). Les analyses effectuées sur les huiles (partie I et II) sont : l'acidité ; l'indice de peroxyde, Abs 232nm et 270 nm ; les acides gras ; les chlorophylles ; les caroténoïdes ; les composés phénoliques totaux et individuels ; l' $\alpha$ -tocophérol; la stabilité oxydative. Les composés phénoliques individuels ont été déterminés par une RRCL-ESI-TOF-MS. Les résultats obtenus dans la partie I montrent une variation de la composition chimique de l'huile extraite des olives à différents stades de maturité. L'acidité, l'indice de peroxyde, Abs 232 nm augmentent légèrement au stade tardif de maturité des olives (IM 5,6) (D4). L'évolution de la composition en acides gras est variable : l'acide oléique ne varie pas, l'acide palmitique diminue et l'acide linoléique augmente. Le rapport AGMI/AGPI, relié à la stabilité oxydative de l'huile, le plus élevé et le plus bas sont enregistrés respectivement à D1 et D4. Les concentrations les plus élevées en composés phénoliques totaux, de la plupart des composés phénoliques individuels, en chlorophylle sont obtenues à la première date de récolte (mi-novembre), puis diminuent pour atteindre des valeurs minimales au mois de janvier (D4). La valeur de la stabilité oxydative de l'huile la plus élevée est enregistrée à D1. Les teneurs en  $\alpha$ -tocophérol et en caroténoïdes ne varient pas significativement entre les dates de récoltes. La teneur maximale en huile est enregistrée à la fin du mois de Décembre (D3). Il apparait des résultats obtenus que le stade de maturité IM 2,4, obtenu à mi-novembre, soit le plus approprié pour la production d'une huile d'olive vierge de meilleure stabilité oxydative. Pour ce qui est de la partie II, les pratiques oléicoles inappropriées, principalement le stockage des olives, altèrent la qualité de l'huile produite. En effet, et en se référant à la norme du COI (2011), 58% de la totalité des échantillons analysés de l'huile de la saison sont classés dans la catégorie de l'huile d'olive vierge lampante, avec des différences entre régions : (79%) Tizi rached, (85%) Seddouk, (33%) M'Chedallah et (42%) Sidi aich. Le profil en acides gras de tous les échantillons analysés est conforme à la norme de COI (2011). Les teneurs en chlorophylles et en caroténoïdes de tous les échantillons analysés varient respectivement de 0,3 à 10,7 mg/kg et de 0,2 à 4,8 mg/kg. Les valeurs médianes des composés phénoliques varient de 23,2 mg/kg (Seddouk) à 36,6 mg/kg (M'Chedallah). Les teneurs en  $\alpha$ -tocophérols oscillent entre 87 mg/kg (Tizi rached) à 259 mg/kg (M'Chedallah). Les valeurs médianes de la stabilité oxydative varient de 10,6 h (Tizi rached) à 14,4h (Sidi aich). Le degré d'altération est plus élevé dans l'huile de la saison précédente, soit 64,8% des échantillons sont classés dans la catégorie de l'HOVL. Enfin, et en tenant compte de l'ensemble des résultats obtenus, les huiles analysées sont de faible valeur alimentaire et commerciale, mais à un degré moindre pour la région de M'Chedallah et de Sidi Aich.

Le stade de maturité et le stockage des olives sont deux facteurs déterminant de la qualité de l'huile d'olive vierge.

**Mots clés :** Chemlal, huile d'olive vierge, stade de maturité, acides gras, composés phénoliques, pigments, stabilité oxydative, acidité, oxydation.