

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
INSTITUT DE LA NUTRITION, DE L'ALIMENTATION ET DES
TECHNOLOGIES AGRO-ALIMENTAIRES
(INATAA)

N° d'ordre :.....

N° de série :.....

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Sciences Alimentaires

CARACTERISATION DE L'HUILE D'OLIVE ALGERIENNE
Apports des méthodes chimométriques

Présentée par

Hamida BENABID

Soutenue le : 10 Janvier 2009

Devant le Jury :

Président	S.E. BOUAOUD	Professeur	Université Mentouri Constantine
Rapporteur	H. NAMOUNE	Professeur	INATAA, Univ. Mentouri Constantine
Co-encadreur	D.N. RUTLEDGE	Professeur	AgroParisTech, Paris
Examineurs	A. BELATAR	Professeur	Université Mentouri Constantine
	O. LOMBARKIA	Professeur	Université Batna
	K. BELMOKRE	Professeur	Université Skikda

Remerciements

*La présente thèse est réalisée en collaboration avec le laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National Agronomique (AgroParisTech) à Paris sous la direction du professeur **Douglas N. Rutledge**.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur le professeur **Douglas N. Rutledge**, de m'avoir accueillie au sein de son équipe au laboratoire de chimie analytique pendant mon séjour en France. Ses conseils, ses orientations et sa patience pour mener à bien ma thèse de doctorat, m'ont été précieux.*

*Je tiens à remercier Mr le professeur **Hacène Naamoune**, pour m'avoir donnée l'occasion de réaliser ce travail, pour son soutien ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoignée, qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.*

*Mes remerciements vont aux membres de jury qui ont bien voulu juger ce travail :
Mr le professeur **Bouaoud** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury,
Madame le professeur **Lombarkja** qui a bien voulu participer à ce jury,
Mr le professeur **Belmokre** qui a bien voulu examiner ce travail,
Mr le professeur **Belatar** qui a bien voulu accepter de juger ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier Mr **Boudjellal**, Directeur de l'INATAA pour son aide et sa compréhension, qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.*

*Je remercie Dr **Delphine Bouveresse**, qui grâce à ses conseils précieux, ses compétences, ses encouragements et son aide considérable, j'ai pu achever ce travail.*

*Je remercie également Mr **Luc Eveleigh**, Maître de conférence à l'AgroParisTech pour m'avoir aidée à mener à bien les analyses au laboratoire.*

*Merci également au docteur **Hichem Noçairi** ainsi qu'à **Rui Pinto** pour leur précieuse aide dans le traitement chimométrique des données.*

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

Un grand merci à mes collègues de l'INATAA, scientifiques ou non, qui, par leur soutien moral, leur encouragement, et leur amitié, m'ont beaucoup aidé, qu'ils me pardonnent de ne pas les citer mais je ne les oublie pas.

*Je n'oublie pas de remercier le personnel permanent du laboratoire de chimie analytique pour leur sympathie et leur aide scientifique ainsi que tous les thésards et les stagiaires pour leur encouragement et leur amitié, je cite en particulier, **Stéphanie, Nastaran, Noungraa, Rui, Minale, Sinda, Nathalie, Valerie, Corine, Rana, Stéphane.***

*Merci à **ma famille** pour son soutien sans faille et pour l'équilibre qu'elle m'apporte, pour ses encouragements et pour son écoute toujours attentive de mes histoires d'huile d'olive.*

✍ B71

TABLE DES MATIERES

Pages

Abréviations

Tables des illustrations

Introduction 1

Partie I : Bibliographie

I. Les lipides alimentaires	6
I.1. Classification des huiles et des graisses	6
I.2. Caractéristiques de quelques huiles	6
I.3. Composition chimique des huiles végétales	7
II. Olivier et huile d'olive	10
II.1. Généralité	10
II.2. L'olivier et les olives	11
II.3. L'huile d'olive	13
II.3.1. Techniques de transformation de l'olive à l'huile	14
II.3.1.1. le lavage, le broyage, le malaxage	14
II.3.1.2. l'extraction	15
II.3.1.3. la décantation	15
II.3.1.4. le stockage	15
II.3.2. Production de l'huile d'olive	20
II.3.3. Consommation de l'huile d'olive	23
II.3.4. Composition et caractéristiques	25
II.3.4.1. Les triglycérides	26
II.3.4.2. Les tocophérols	26
II.3.4.3. Les pigments	29
II.3.4.4. Les composés phénoliques	30
II.3.4.5. Les composés aromatiques	31
II.3.4.6. Les hydrocarbures	31
II.3.4.7. Les stérols	31
II.4. Définition et critères de qualité	32
II.5. Facteurs déterminant la qualité de l'huile d'olive	35
II.6. Les effets bénéfiques de l'huile d'olive sur la santé	38

III. Spectroscopie de fluorescence	39
III.1. Principe de la fluorescence	39
III.2. Fluorescence de la chlorophylle	41
III.3. Fluorescence des huiles alimentaires	42
Partie II : Matériel et Méthodes	

IV. Méthodes analytiques	43
IV.1. Echantillonnage	43
IV.2. Détermination des caractéristiques chimiques	45
IV.3. Analyse spectrophotométrique dans l'Ultra-violet	48
IV.4. Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras	48
IV.5. Analyse par chromatographie liquide haute performance « HPLC » des tocophérols	50
IV.6. Dosage des polyphénols totaux	51
IV.7. Analyse spectrale par spectroscopie de fluorescenc	52

V. Méthodes chimiométriques appliquées	54
V.1. Méthodes exploratoire	54
V.1.1. Analyse en Composante Principale	54
V.1.2. Analyse en Composante Indépendante	56
V.1.2.1. Principe de l'Analyse en Composante Indépendante	57
V.1.2.2. Algorithme JADE	58
V.1.3. PARAFAC	58
V.1.3.1. Données multi-voie	60
V.1.3.2. Formulation mathématique du modèle PARAFAC	61
V.2. Méthodes discriminantes	62
V.2.1. Analyse Canonique Discriminante	62
V.2.2. Orthogonalisation Directe	62
V.3. Méthodes prédictives	63
V.3.1. La régression PLS	63
V.3.2. L'analyse discriminante par PLS-DA	65

Partie III : Résultats et Discussions

VI. Résultats des analyses chimiques	66
VI.1. Paramètres analytiques	66
VI.1.1. Interprétation des paramètres analytiques	67
VI.1.2. Analyse multivariée des paramètres analytiques	75
Analyse en Composante Principale (ACP)	75
Analyse Canonique Discriminante (ACD)	80
Orthogonalisation Directe (OD)	82
Matrice de confusion	83
VI.2. Composition en acides gras	84
VI.2.1. Analyse en Composante Principale	91
VI.2.2. Analyse Canonique Discriminante	95

VI.2.3.	Matrice de confusion	97
VII.	Résultats de la fluorescence	98
VII.1.	Application du model PARAFAC sur l'ensemble des données originales	101
VII.2.	Application de modèle PARAFAC sur l'ensemble des données tronquées	106
VII.3.	Application du modèle PARAFAC sur une gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée	109
VII.4.	Application du modèle PARAFAC après traitement avec ACI : Modèle ACI-PARAFAC	112
VII.5.	Application du modèle PARAFAC après traitement avec ACI et sans les 4 premières longueurs d'émission	121
VII.6.	Développement des modèles de prédiction : Régression au sens des moindres carrés partiels (PLS)	129
VI.6.1.	Validation pour les chlorophylles a- et b-	129
VII.6.2.	Validation pour la totalité de chlorophylle (a+b)	130
VII.6.3.	Validation pour l' α - tocophérol (Vitamine E)	131
VII.6.4.	Validation pour la γ - tocophérol	132
VII.6.5.	Validation pour l'indice de peroxyde	133
VII.6.6.	Validation des polyphénols totaux	134
	Conclusion	136
	Références bibliographiques	139
	Annexe	

ABREVIATIONS

AG : Acides gras.

AGPI : Acides gras polyinsaturés

ACP : Analyse en Composantes Principales.

ACD : Analyse Canonique Discriminante

ACI : Analyse en Composantes Indépendantes

°C : degré celsius

CP : Composante Principale

CI : Composante Indépendante

DO : Densité optique

Fig : figure

g : gramme

Km : kilomètre

L : litre

VL : variable latente.

MEE : matrice excitation-émission

mg : milligramme

ml : millilitre

mm : millimètre

min : minute

nm : nanomètre

OD : Orthogonalisation Directe

PARAFAC : Parallel Factor Analysis

RMSECV : Erreur quadratique moyenne de validation croisée ("Root Mean Square Error of Cross-Validation").

T° : température

µl : microlitre

µm : micromètre

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

Pages

Figure 1 : Formation de triacylglycérides	9
Figure 2 : Evolution des superficies mondiales (en milliers d'hectares)	12
Figure 3 : Répartition de la superficie d'olivier	12
Figure 4 : Procédés général d'extraction des l'huiles d'olives	16
Figure 5 : Evolution de la production nationale d'huile d'olive (1990/2003)	22
Figure 6 : Principaux pays consommateurs en 2005 (d'après des données du Conseil Oléicole International, 2005)	23
Figure 7 : Formule développée des tocophérols et tocotriénols	28
Figure 8 : Structures chimiques des Chlorophylle a et b	29
Figure 9 : Processus impliqués dans la création de doublets électroniques excités et l'émission de fluorescence qui en découle (Diagramme de Jablonski)	40
Figure 10 : Localisation des régions qui ont participé à l'étude	43
Figure 11 : Le chromatographe en phase gazeuse HP 5890 Series II et schéma de son principe	49
Figure 12 : Schéma d'une HPLC et son principe	51
Figure 13 : Spectrofluorimètre SAFAS SP 3000 et de son portoir	52
Figure 14 : Schéma du principe d'un spectrofluorimètre	52
Figure 15 : Principe de séparation des sources dans le cadre de mélanges instantanés	57
Figure 16 : Pourcentage d'acidité de l'huile d'olive selon les différentes régions	67
Figure 17 : Indice de peroxyde de l'huile d'olive selon les différentes régions	68
Figure 18 : Teneur des tocophérols dans l'huile d'olive selon les différentes régions	70
Figure 19 : Extinction spécifique de l'huile d'olive selon les différentes régions	71
Figure 20 : Variation de l'extinction spécifique de l'huile d'olive selon les différentes régions	72

Figure 21 : Indice d'iode de l'huile d'olive selon les différentes régions	73
Figure 22 : Indice de saponification de l'huile d'olive selon les différentes régions	73
Figure 23 : Carte factorielle (Biplot) CP1 vs CP2 des huiles des différentes régions	75
Figure 24 : Carte factorielle CP1 vs CP3 des huiles des différentes régions	77
Figure 25 : distribution différentielle des huiles selon les sites	79
Figure 26 : Discrimination des groupes CD1 vs CD2 des huiles des différentes régions	80
Figure 27 : Discrimination des groupes CD2 vs CD3 des huiles des différentes régions	81
Figure 28 : Discrimination des groupes selon les régions (CD1, CD2, CD3)	82
Figure 29 : Discrimination des groupes CD1 vs CD2 des huiles des différentes régions après Orthogonalisation Directe	82
Figure 30 : Type de chromatogramme des acides gras de l'huile d'olive	84
Figure 31 : Distribution des acides gras dans nos échantillons d'huiles d'olives	88
Figure 32 : Distribution des acides gras dans nos échantillons d'huiles d'olives	88
Figure 33 : Distribution de C18:0	89
Figure 34 : Distribution de C18:2	89
Figure 35 : Distribution des acides gras dans nos échantillons d'huiles d'olives	90
Figure 36 : Distribution des acides gras dans nos échantillons d'huiles d'olives	90
Figure 37 : Distribution de C20:1	90
Figure 38 : Distribution de AGPI	90
Figure 39 : Scores et loading de CP1 vs CP2 des acides gras	92
Figure 40 : Scores et loading de CP2 vs CP3 des acides gras	93
Figure 41 : Discrimination des groupes CD1 vs CD2 des acides gras toutes régions	95
Figure 42 : Discrimination des groupes CD2 vs CD3 des acides gras toutes régions	96
Figure 43 : Discrimination des groupes selon les régions (CD1, CD2, CD3)	97
Figure 44a : Matrice de Fluorescence d'Excitation et d'Emission de l'échantillon 1 (1a/S)	98
Figure 44b : Matrice de Fluorescence d'Excitation et d'Emission de l'échantillon 3 (1a/S)	99

Figure 44c : Spectres d'émission de l'échantillon 1 (1a/S) à différentes longueurs d'onde d'excitation	99
Figure 45a : « Core Consistency Diagnostic » à 2 facteurs PARAFAC	101
Figure 45b : « Loadings » du modèle PARAFAC à 2 facteurs construit sur tout le cube	102
Figure 45c : « Core Consistency Diagnostic » à 3 facteurs PARAFAC	103
Figure 45d : « Loadings » du modèle PARAFAC à 3 facteurs construit sur tout le cube	103
Figure 46a : Matrice de fluorescence avec facteur 1	104
Figure 46b : Matrice de fluorescence avec facteur 2	105
Figure 46c : Matrice de fluorescence avec facteur 3	106
Figure 47 : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 2 (1b/S) (a) données brutes; (b) avec la bande de Rayleigh remplacée par des valeurs manquantes	
Figure 47c : Matrice tronquée de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 10 (3j/S)	
Figure 48 : Modèle PARAFAC à 3 facteurs sur l'ensemble des données tronquées avec des valeurs manquantes (bleu: facteur 1; vert: facteur 2; rouge: facteur 3)	
Figure 49a : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 15 (5o/P) sur la gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée	
Figure 49b : « Core Consistency Diagnostic » à 2 facteurs PARAFAC	
Figure 49c : Loadings du modèle PARAFAC à 2 facteurs construit sur la gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée (bleu : facteur 1 ; vert : facteur 2)	
Figure 50a : Matrice d'excitation-émission-CI1» de l'échantillon 2 (1b/S)	113
Figure 50b : Matrice d'excitation-émission-CI2» de l'échantillon 2 (1b/S)	114
Figure 50c : Matrice d'excitation-émission-CI3» de l'échantillon 2 (1b/S)	115
Figure 51a : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 15 (5o/S) (données originales)	116
Figure 51b : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 15 (5o/S) (cube reconstruit sans la contribution de CI1)	117
Figure 51c : Matrice de fluorescence avant et après correction par l'Analyse en Composante Indépendante	118

- Figure 52** : Les contributions factorielles des 3-facteurs du modèle
ACI-PARAFAC (bleu : facteur 1; vert : facteur 2; rouge : facteur 3)
- Figure 53a** : Matrice de fluorescence de l'échantillon 3 (1c/S) après correction par
l'ACI (facteurs 1 et 2) **120**
- Figure 53b** : Matrice de fluorescence de l'échantillon 3 (1c/S) après correction par
l'ACI facteurs 1 et 3) **120**
- Figure 53c** : Matrice de fluorescence de l'échantillon 3 (1c/S) après correction par
l'ACI (facteurs 1, 2 et 3) **121**
- Figure 54a** : Les contributions factorielles des 3-facteurs du modèle **122**
ACI-PARAFAC-4 d'émission bleu : facteur 1; vert : facteur 2; rouge : facteur 3)
- Figure 54b** : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 3 **123**
(1c/S) (Cube reconstruit sans la contribution de CII et sans les 4 d'émission)
- Figure 55** : Les contributions factorielles des 4-facteurs du modèle
ACI-PARAFAC (bleu : facteur 1; vert : facteur 2; rouge : facteur 3; noir : facteur 4)
- Figure 56** : Les contributions factorielles sur le mode des échantillons pour
le modèle ACI-ARAFAC
- Figure 57a** : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 14
(5n/P) (données originales sans prétraitement)
- Figure 57b** : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 14
(5n/P) (prédite avec le modèle PARAFAC original à 2 facteurs)
- Figure 57c** : Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 14
(5n/P) (prédite avec le modèle ACI-PARAFAC à 4 facteurs)
- Figure 58** : Modèle NPLS avec 1VL (Chlorophylle totale)
- Figure 59** : Modèle NPLS avec 2VL_s (a Tocophérol)
- Figure 60** : Modèle NPLS avec 4VL_s (g Tocophérol)
- Figure 61** : Modèle NPLS avec 1VL (Indice de peroxyde)
- Figure 62** : Modèle NPLS avec 6VL_s (Polyphénols totaux)

Tableau 1 : Pourcentage des acides gras dans quelques huiles végétales	8
Tableau 2 : Teneurs en Tocophérol de quelques huiles végétales (mg / kg)	10
Tableau 3 : Paramètres analytiques Standards de qualité de l'huile d'olive	14
Tableau 4 : Chiffres-clés du marché mondial des huiles d'olive	21
Tableau 5 : Période de référence 2000/01–2003/04 et variation 2004/05 (1000 tonnes)	24
Tableau 6 : Production et consommation d'huiles d'olive dans cinq pays producteurs du bassin Méditerranéen (1000 ton	25
Tableau 7 : Structure des tocophérols et des tocotriénols	27
Tableau 8 : Caractéristiques de la qualité de l'huile d'olive	33
Tableau 9 : Critères de qualité des différents types d'huiles d'olive	34
Tableau 10 : Paramètres de qualité et coefficient de pondération pour l'estimation de l'indice global de qualité	35
Tableau 11 : Corrélation entre la température, le taux d'acidité et le taux de peroxyde dans l'huile suivant la durée de conservation des olives et l'épaisseur des tas dans lesquels elles sont amassées	36
Tableau 12 : Caractéristiques d'huile d'olive vierge extraites par différentes méthodes à partir d'olives de bonne qualité	37
Tableau 13 : Caractéristiques des échantillons d'huile d'olive	44
Tableau 14 : Moyennes et écarts-type des critères chimiques de l'huile d'olive issue de régions oléicoles	66
Tableau 15 : Pourcentage de variance pour chaque composante principale	75
Tableau 16: Matrice de corrélation des paramètres chimiques	78
Tableau 17: Matrice de confusion des scores de l'ACD des paramètres chimiques	83
Tableau 18 : Identification des chromatogrammes des acides gras	85
Tableau 19a : Composition en acides gras	86
Tableau 19b : Composition en acides gras (suite)	87
Tableau 20 : Pourcentage de variance des acides gras pour chaque composante principale	92

Tableau 21 : Matrice de corrélation des acides gras	94
Tableau 22 : Matrice de confusion des scores de l'ACD des acides gras	97
Tableau 23 : Les coefficients de corrélation entre les différents modèles PARAFAC des coordonnées factorielles des échantillons et les concentrations en tocophérol	126
Tableau 24 : Caractéristiques des modèles de calibration par la régression NPLS	135

INTRODUCTION

L'huile d'olive est un élément clé du régime méditerranéen. Très présente dans l'alimentation des pays méditerranéens et préconisée par de nombreux diététiciens, elle a acquis une place essentielle dans la recherche sur ses propriétés médicinales et cosmétiques. Elle est l'une des huiles végétales les plus anciennes et la seule qui peut être consommée sous sa forme brute sans traitement préalable (Boskou, 1996).

Toutes les études démontrent que les régimes alimentaires à base d'huile d'olive sont bénéfiques pour la santé humaine en diminuant le risque de plusieurs maladies.

Elle représente une source typique de lipide de régime méditerranéen, dont la consommation a été associée à une incidence limitée des maladies cardiovasculaires, des désordres neurologiques, cancers du sein et du colon, ainsi qu'aux propriétés antioxydantes (Gimeno et al, 2002a ; Medeiros, 2001). Ces bienfaits ont été liés l'un ou l'autre à sa composition en acides gras bien-équilibrée, où l'acide oléique est le composant principal et ou à la présence des biomolécules mineures, telles que les vitamines et les antioxydants naturels.

La forte demande en huile d'olive vierge de bonne qualité est due non seulement à ses vertus de santé mais également à ses propriétés organoleptiques (Luaces et al, 2003).

Le Conseil Oléicole International (COI, 2001) estime la production mondiale de l'huile d'olive à 2590,5 milliers de tonnes. L'Union Européenne (UE) est de loin le plus grand producteur mondial (75% de la production) ; l'Espagne en produisant 43% suivi d'Italie et de la Grèce avec respectivement 32% et 22%, assurant ainsi 97% de la production européenne.

En Algérie, l'oléiculture représente la culture fruitière la plus répandue ; elle couvre 24% de la surface agricole utilisée (SAU) soit 200 000ha répartis notamment sur les zones Est et Centre-Est du pays, en particulier Béjaïa, Tizi Ouzou, Bouira, Bordj-Bouarrerdj, Sétif et Jijel, qui représentent ensemble 69% de la superficie totale de l'oléiculture. La production d'olive obtenue au cours de la campagne 2001/2002 est estimée à 2 millions de quintaux, dont un peu plus de 75% sont destinés aux huileries pour l'extraction de l'huile (MADR/DSASI/SDSA, 2003).

La production de l'huile d'olive est passée de 33,5 milliers de tonnes en 1999 à 50 milliers de tonnes pour la campagne 2000/2001 (COI, 2001), alors que la consommation a atteint 45 milliers de tonnes pour la même campagne. L'huile d'olive continue à être extraite de

manière artisanale par des familles (système de presse) dans plusieurs régions oléicoles du pays, notamment dans les zones montagneuses de la Kabylie; néanmoins, le système de trituration super-presse et en chaîne continue, appelé aussi système de centrifugation à trois phases, commence à être implanté et exploité aussi.

La filière oléicole est en grande partie à caractère familial, et localisée en zone de montagne (Kabylie, 55%) où l'autoconsommation est privilégiée (Nouad, 2004). Dans la wilaya de Jijel, l'oléiculture s'avère utile, sinon indispensable, dans la mesure où cette wilaya, classée première à l'échelle nationale en termes de rendement et cinquième en termes de production, offre 25% de sa surface agricole utile (SAU) à la culture de l'olivier, ce qui représente pas moins de 80% du potentiel arboricole. La place prépondérante qu'occupe l'olivier dans la wilaya de Jijel se traduit par le nombre important des huileries. On en dénombre, pas moins de 122, dont 70 de type traditionnel qui nécessitent incontestablement une rénovation.

Chimi (2001) estime que les circuits de production et de transformation des olives par le procédé traditionnel engendrent de nombreuses pertes, tant sur le plan quantitatif que qualitatif et de ce fait, ces unités ne valorisent pas au mieux la production d'olives.

Par ailleurs, des études antérieures ont montré que les huiles obtenues par le système de centrifugation sont de bonne qualité (Ranalli et Martinelli, 1995 ; Angerosa et di Giovaccino, 1996 ; Alba, 1997 ; Gimeno et al, 2002b ;).

En Algérie, les plantations se caractérisent par une grande hétérogénéité et pour la plupart, par un verger oléicole traditionnel. La consommation des huiles des maâsras constitue de nos jours un régime de base dans beaucoup de régions rurales du pays. Dans ces régions, et peut être à tort, les huiles sont considérées comme étant de bonne qualité.

Sur le plan nutritionnel, une altération poussée des huiles se traduit par des pertes qualitatives, notamment en acides gras essentiels (acide linoléique), en vitamine E (α tocophérol), en β carotène, et des modifications de la valeur organoleptique de l'huile.

Pour cela, l'Algérie mène dans le secteur de l'huile d'olive un programme qui vise principalement à encourager la production d'huile de haute qualité dans l'intérêt des oléiculteurs, des transformateurs et des consommateurs.

De nombreuses recherches ont été faites pour en garantir la pureté, l'authenticité et la qualité de l'huile. Kler, (1992) a observé en premier l'influence de la variété, de la région de culture et des conditions climatiques sur la composition et les caractéristiques.

La production de l'huile est influencée par des facteurs climatiques, génétiques et agronomiques ; et par leurs interactions. Des travaux récents ont montré que les facteurs climatiques tels que la température et les précipitations ont un effet sur le comportement physiologique de l'olivier, et par conséquent sur les caractéristiques chimiques de l'huile (Aparicio et al. 1994 ; Pannelli et al. 1994 ; Ryan et al. 1998).

La composition chimique de l'huile d'olive vierge est influencée par des facteurs génétiques (cultivar) et environnementaux (des caractéristiques édaphologiques et des conditions climatologiques), de sorte que l'olive produite dans une région soit en grande partie responsable des caractéristiques spécifiques d'huile d'olive (Mousa et al, 1996 ; Criado et al, 2004 ; Issaoui et al, 2007).

Sacchi et al, (1998) et Ranalli et al, (1999a) indiquent que la qualité de l'huile d'olive vierge est affectée par plusieurs facteurs, tels que les techniques agronomiques, les conditions saisonnières, l'état des drupes, le stade de maturation, de la cueillette, des conditions et de la durée de stockage, et des techniques de transformation.

Il existe de très nombreuses données sur la caractérisation et la composition en acides gras de l'huile d'olive d'origines variées (Bulgarie, Espagne, France, Grèce, Italie, Maroc, Portugal et Tunisie). Plusieurs études ont été effectuées pour corrélérer la composition chimique de l'huile d'olive et sa qualité avec l'origine géographique ainsi qu'avec les procédés d'extraction (Aparicio et al, 1987; Leardi et Paganuzzi, 1987 ; Fiorino et Nizzi, 1991; Ferreiro et Aparicio, 1992; Gigliotti et al, 1993; Tsimidou et Karakostas, 1993 ; Ulberth et Buchgraber 2000 ; Di Giovacchino et al, 2002 ; Dhifi et al, 2005; Galeano Diaz et al, 2005; Pardo et al, 2007). Pour la classification des huiles d'olive, des méthodes chimiométriques ont été appliquées (Ollivier et al, 2006 ; Runcio et al, 2008). Parmi ces méthodes, l'Analyse en Composante Principale (ACP), l'Analyse Discriminante, et la Classification Hiérarchique sont utilisées. En Algérie, il n'existe pas de données d'ensemble récentes sur les huiles d'olive algériennes issues des principales régions oléicoles et extraites par des procédés différents. Seules quelques études sur la caractérisation des huiles d'olive provenant des régions oléicoles de l'Algérie sont réalisées (Boudour, 1998 ; Douzane et Bellal, 2004).

Par ailleurs, des études sur la fluorescence d'huiles d'olive sont rapportées. Des solutions d'huiles diluées dans de l'acétone ont été étudiées pour mesurer les chlorophylles et les pheophytines en utilisant une méthode générale (Moberg et Karlberg, 2001; Moberg et al, 2001 ; Galeano Díaz et al, 2003).

Dans une autre étude, des mesures directes de fluorescence sur l'huile d'olive non diluée, ainsi que d'autres huiles végétales, ont été entreprises par excitation des échantillons d'huile à une longueur d'onde de 365nm (Kyriakidis et Skarkalis, 2000). De même, la fluorescence a été appliquée sur des huiles ayant subi un traitement thermique par Cheikhousman (2006).

En effet, la fluorescence de l'huile d'olive n'est pas encore bien connue. Les fluorophores normaux, tels que les polyphénols, les vitamines et les dérivés de chlorophylle, sont présents dans l'huile d'olive, et leurs caractéristiques d'émission pourraient être importantes dans la recherche et les applications techniques et commerciales (Zandomeneghi et al, 2005).

Les analyses chimiques classiques sont en général longues, nécessitent parfois l'utilisation de réactifs onéreux et polluants, et ne sont utilisables que par des opérateurs qualifiés. Une méthode spectrale appropriée, telle que la spectroscopie de fluorescence, rend possible les analyses en quelques minutes. Le développement d'une méthode spectroscopique rapide est souhaitable pour l'industrie agroalimentaire, non seulement pour évaluer la qualité de l'huile, mais aussi pour comprendre et contrôler les variables principales qui influent sur le processus de conservation (Engelsen, 1997). La capacité de ces méthodes à contrôler et à détecter l'altération de l'huile au cours des opérations industrielles reste en grande partie encore inexplorée.

Dans le cadre d'une vaste campagne de promotion de l'oléiculture en Algérie, le présent travail sur des huiles d'olive produites dans plusieurs régions oléicoles d'Algérie au cours des campagnes 2003/2004 a pour double objectif d'étudier les paramètres chimiques et la composition en acides gras par des méthodes analytiques classiques, et de caractériser ces huiles par des méthodes spectrales, notamment par spectroscopie de fluorescence -3D. Nous allons explorer la possibilité d'utiliser les différentes caractéristiques pour différencier et classer les huiles d'olive.

Différentes méthodes chimiométriques (Analyse en Composantes Principales (ACP), Analyse Canonique Discriminante (ACD), Analyse en Composantes Indépendantes (ACI),

PARAFAC (PARAllel FACtor analysis) et Régression aux moindres carrés partiels (PLS)) sont appliquées pour traiter ces données.

Le premier chapitre décrit les lipides alimentaires et leur classification. Le deuxième chapitre synthétise les caractéristiques chimiques et physico-chimiques de l'huile d'olive ainsi que les procédés d'extraction. Le troisième chapitre présente la spectroscopie de fluorescence et ses applications.

Dans la partie expérimentale, le prélèvement des échantillons d'huile d'olive, les méthodes d'analyses utilisées dans cette étude et l'instrumentation employées sont décrites dans le chapitre quatre, suivi dans le chapitre cinq par les méthodes chimiométriques appliquées.

La partie consacrée à la présentation des résultats et à la discussion est divisée en deux chapitres. Le chapitre six montre les résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques, aux antioxydants et à la composition en acides gras ; le chapitre sept traite les spectres acquis par la spectroscopie de fluorescence des huiles d'olive provenant de régions différentes et l'utilisation des modèles chimiométriques (ACI et PARAFAC). L'application de la régression PLS pour construire des modèles d'étalonnage entre les spectres des huiles étudiées et quelques paramètres a aussi été réalisée.

PARTIE I
BIBLIOGRAPHIE

I- LES LIPIDES ALIMENTAIRES

Les lipides alimentaires comprennent les huiles et graisses d'origine végétale ou animale. Ils se trouvent principalement dans les graisses (huiles, graisses, beurre) et dans les aliments riches en matières grasses tels que les noix et graines oléagineuses, de nombreux fromages et produits de charcuterie. Les huiles et les graisses alimentaires sont préparées à partir de graines ou de fruits oléagineux, germes ou pépins de production végétale divers et de tissus adipeux d'animaux terrestres ou marins. On différencie généralement les huiles des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15° C alors que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (Uzzan, 1984).

Dans la catégorie des huiles, nous trouvons l'huile d'olive, de noix, d'arachide, de tournesol, de soja, de colza, de germes de maïs et de pépins de raisin.

I-1- Classification des huiles et des graisses

Uzzan, (1992) subdivise les huiles et les graisses alimentaires en plusieurs classes :

- Huiles végétales fluides : huile d'arachide, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive.
- Huiles végétales concrètes (graisses) : coprah (provenant de la noix de coco), huile de palme
- Huiles et graisses d'origine animale : (animaux terrestres) : saindoux (graisse de porc), suif (graisse de bœuf ou de mouton), huile de cheval et graisse d'oie.
- Huiles et graisses d'animaux marins : mammifères marins (baleine), et de poissons (sardine, hareng, etc.....).
- Corps gras élaborés : beurre et margarine.

I-2- Caractéristiques de quelques huiles

Parmi les caractéristiques dépendant des acides gras contenus dans les lipides, nous citons selon Charles et Den, 1997 :

- huiles riches en acides gras saturés et en acide oléique telles que l'huile d'olive avec respectivement 14% et 81%,

- huiles riches en acides poly-insaturés telles que l'huile de soja avec 58% dont 50 à 60% d'acide linoléique, 20 à 30% d'acide oléique et 5 à 9% d'acide linoléique, et l'huile de tournesol avec 64%,
- huiles intermédiaires telles que huile de colza avec 33% de poly insaturés, 60% d'acide oléique et 7% d'acides saturés.

I-3- Composition chimique des huiles végétales

Les huiles végétales sont principalement des esters d'acides gras et de glycérol, et sont ainsi insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques.

Les huiles végétales comestibles contiennent rarement des acides gras à chaînes ramifiées, ou avec un nombre impair de carbones, ou des acides gras insaturés dont le nombre de carbone est moins de seize ou plus de vingt atomes de carbone. Leur composition en triacylglycérols suivent généralement un modèle dans lequel les acides gras en position-2 de la molécule de glycérol sont insaturés avec de l'acide linoléique, étant plus favorisé que l'acide oléique et linoléique. Des acides gras saturés sont trouvés en position-2, uniquement quand il y a une concentration globale très élevée en acides gras saturés dans la graisse (Kiritsakis et Christie, 2000). Le Tableau 1 montre la composition en acides gras de quelques huiles végétales.

Les principaux triacylglycérides de l'huile d'olive sont POO (18,4 %), SOO (5,1 %), POL (5,9 %), OOO (43,5 %), OOL (6,8 %) (P: acide palmitique; O: acide oléique; S: acide stéarique; L: acide linoléique) (Fedeli, 1977).

Tableau 1 : Pourcentage des acides gras dans quelques huiles végétales (Harwood et Aparicio, 2000)

Acides Gras		Huile d'olive	Huile de colza	Huile de noix de coco	Huile de maïs	Huile de coton	Huile de tournesol
Acide myristique	C14:0	≤ 0,05	0,1-0,2	16,5-20,8	0-0,3	0,6-1,0	0-0,1
Acide palmitique	C16 :0	7,5-20,0	3,0-5,0	8,2-10,2	9,1-16,8	21,0-26,8	5,5-7,7
Acide palmitoléique	C16 :1	0,3-3,5	0,2-0,6		0-0,3	0-1,3	0-0,3
Acide heptadécanoïque	C17 :0	≤ 0,3					
Acide heptadécénoïque	C17 :1	≤ 0,3					
Acide stéarique	C18 :0	0,5-5,0	1,0-2,0	2,3-3,4	1,4-3,0	2,0-3,3	2,8-6,5
Acide oléique	C18 :1	55,0-83,0	52,0-67,0	4,3-8,1	20,0-38,0	14,0-22,0	14,0-38,0
Acide linoléique	C18 :2	3,5-21,0	16,0-24,8	0,7-2,0	39,5-65,0	46,5-58,0	48,2-74,2
Acide linoléinique	C18 :3	≤ 0,9	6,5-14,0	0-tr	0,6-1,4	0-0,4	0-0,1
Acide arachidique	C20 :0	≤ 0,6	0,2-0,8	0,1	0,3-0,7	0,2-0,5	0,2-0,4
Acide eïcosénoïque	C20 :1	≤ 0,4	0,9-2,4	0-tr	0,2-0,4	0-0,1	0-0,2
Acide béhénique	C22 :0	≤ 0,2	0,1-0,5		0-0,5	0-0,6	0,7-1,3
Acide lignocérique	C24 :0	≤ 0,2	0-0,2		0-0,3		0-0,4
Note: tr=trace							

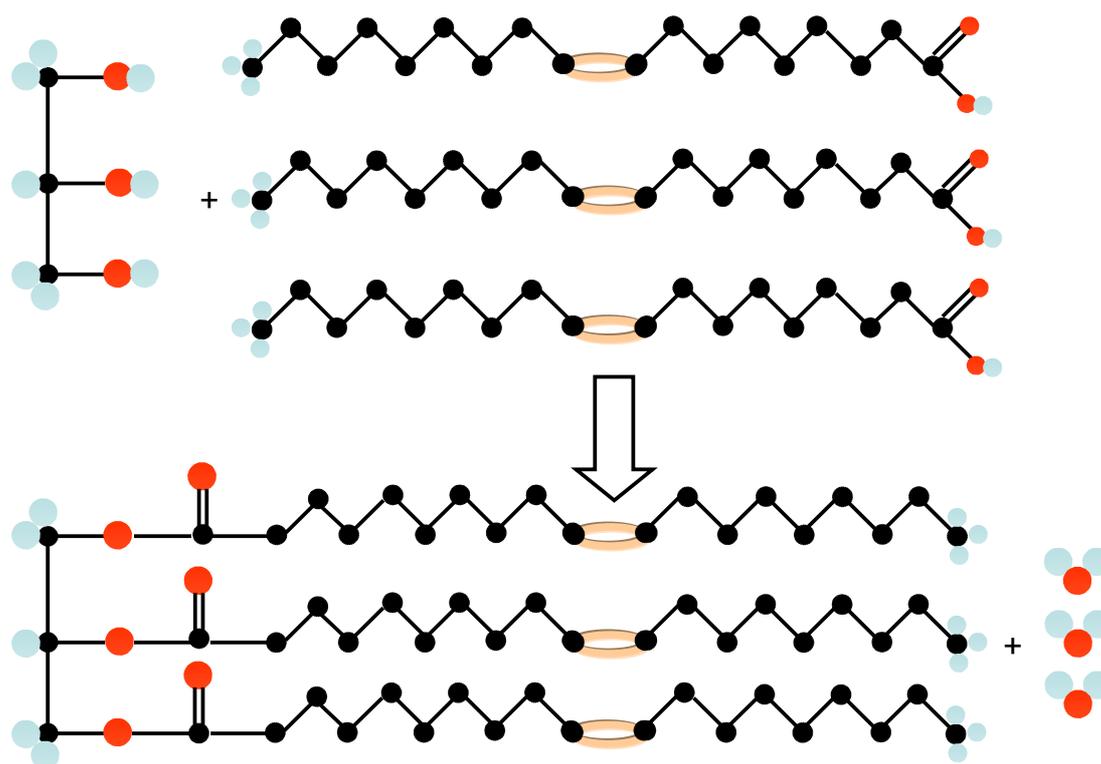


Figure 1 : Formation de triacylglycérides. En rouge : l'atome d'oxygène; en bleu: l'atome hydrogène; en noir: l'acide gras; en orange: la double liaison.

Les huiles végétales constituent la meilleure source de vitamines, dont les formes les plus fréquemment rencontrées sont l' α - et le γ -tocophérols. L'huile de tournesol ne renferme que de l' α tocophérol qui est aussi la forme prédominante dans l'huile d'olive dont la teneur varie de 1,2 à 43 mg/100g (Kiritsakis et Markakis, 1987).

La présence des vitamines dans les plantes étant fonction de l'énergie solaire, elles sont plus abondantes dans les parties où la fonction chlorophyllienne est la plus forte.

Le climat, les variations liées à l'espèce, le degré de maturation des plantes, sont des facteurs qui interviennent d'une façon significative sur la composition en vitamines. On observe également des variations importantes à l'intérieur d'un même fruit ou d'un même organe (Guilland, 2003). Il semble que les conditions et la durée de la conservation jouent un rôle capital.

Tableau 2 : Teneurs en Tocophérol de quelques huiles végétales (mg / kg)
(Harwood et Aparicio, 2000)

Huiles	α Tocophérols	β Tocophérols	γ Tocophérols	δ Tocophérols	Totaux
Colza	100 –400	0 – 150	180 –780	–	400 –2700
Noix de coco	0 –8	0 –11	0 –15	0 –44	0 –50
Coton	130 –690	0 –37	140 –740	0 –30	380 –1500
Maïs	20 –600	0 –370	60 –2500	0 –250	300 –3810
Palme	2 –190	0 –240	0 –500	2 –350	90 –1500
Soja	10 –360	0 –50	90 –2400	–	560 –3400
Tournesol	400 –1000	0 –60	0 –60	–	400 –1600
Olive	63 –227	0 –2	5 –15	–	68 –244

II- OLIVIER ET HUILE D'OLIVE

II-1- Généralités

L'étude de l'huile d'olive mérite une attention particulière, compte tenu de la place spécifique qu'elle occupe parmi les huiles de table, et ce pour plusieurs raisons :

- l'huile d'olive est la plus ancienne huile connue, sa consommation remonte à l'antiquité,
- sa zone de production correspond à celle de la civilisation gréco-romaine et à travers elle, la notre, c'est par celle-là que la culture de l'olivier, la production et la consommation de l'huile d'olive se sont répandues dans tout le bassin méditerranéen,
- l'huile qui est le jus d'un fruit est presque uniquement consommée à l'état vierge. Elle est pratiquement la seule aujourd'hui à avoir cette particularité.

Toutes les études démontrent que les régimes alimentaires à base d'huile d'olive sont bénéfiques pour la santé humaine en diminuant le risque de plusieurs maladies. De nombreuses recherches ont été faites pour en garantir sa pureté, son authenticité et sa qualité. Elle est également une de celle pour lesquelles on a observé en premier l'influence

de la variété, la région de culture et les conditions climatiques sur la composition et les caractéristiques (Uzzan, 1992).

II-2- L'olivier et les olives

L'olivier est au centre de nombreuses légendes et a beaucoup inspiré la mythologie grecque. Si la présence de l'olivier sauvage remonte aux alentours de 6000 av. JC, en Asie mineure, sa culture ne serait apparue que vers 3000 av. JC, en Palestine, en Syrie et en Phénicie.

C'est en Grèce, à travers l'Anatolie, que l'olivier s'est surtout développé, avant de s'étendre vers la Crète et l'Egypte, puis vers l'ensemble du bassin méditerranéen. Les Grecs ont implanté l'olivier en Corse, en Sardaigne, en Sicile et dans toute l'Italie ainsi qu'en Gaule, par la ville de Marseille, en 600 av. JC.

Le commerce de l'huile d'olive s'est ainsi organisé au fur et à mesure des conquêtes et grâce au progrès de la navigation. Sous l'Empire romain, les plantations se sont développées et ont construit de nombreux moulins. La culture de l'olivier se retrouve alors dans toutes les provinces du pourtour méditerranéen et devint un symbole de la modernité économique.

D'après les statistiques du Conseil Oléicole International (COI, 2005), sur les quelques 750 millions d'oliviers plantés de par le monde (sur 8,7 millions d'ha), un peu plus de 700 millions (sur 8,4 millions d'ha) le sont dans des pays répartis autour de ce bassin. Les pays de la Communauté Economique Européenne (CEE), sont largement majoritaires : Espagne 167 millions, Italie 125, Grèce 120, Portugal 50 et la France 5 millions. Hors CEE, les premières places reviennent à la Turquie avec 83 millions suivie par la Tunisie et le Maroc avec 55 et 33 millions.

Si l'on compare l'évolution moyenne des superficies mondiales plantées en olivier au cours des années 2001-2004 à celles des années 1981-1984 (figure 2), on constate une augmentation de plus de 20%. Si l'on compare les superficies mondiales de l'année 2004 par rapport à celles de 1984, l'augmentation est supérieure à 127%.

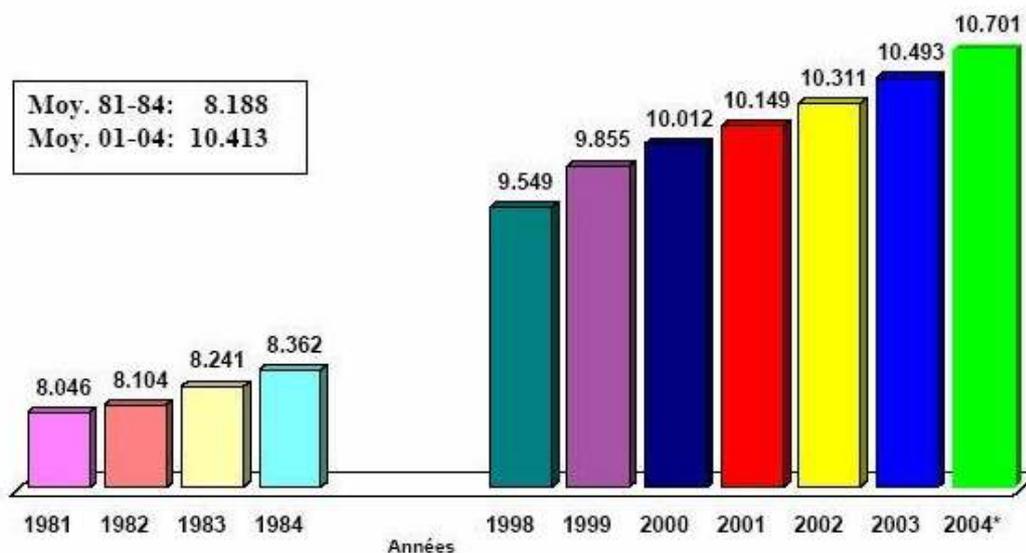


Figure 2 : Evolution des superficies mondiales (en milliers d'hectares)

Au niveau national, la surface oléicole actuelle de l'Algérie est de 207 822ha, avec 20.500.000 arbres comptés, dont un peu plus de 16 millions en production. Cette surface est répartie notamment sur les zones Est et Centre-Est du pays en particulier Béjaia, Tizi Ouzou, Bouira, BBA, Sétif et Jijel, qui représentent ensemble à elles seules près des 2/3 de la superficie totale (figure 3), qui est divisée comme suit : au centre : 112.921ha ; à l'Est : 58.764ha ; à l'Ouest : 35.192ha ; et au Sud : 945ha (Kerboua, 2003).

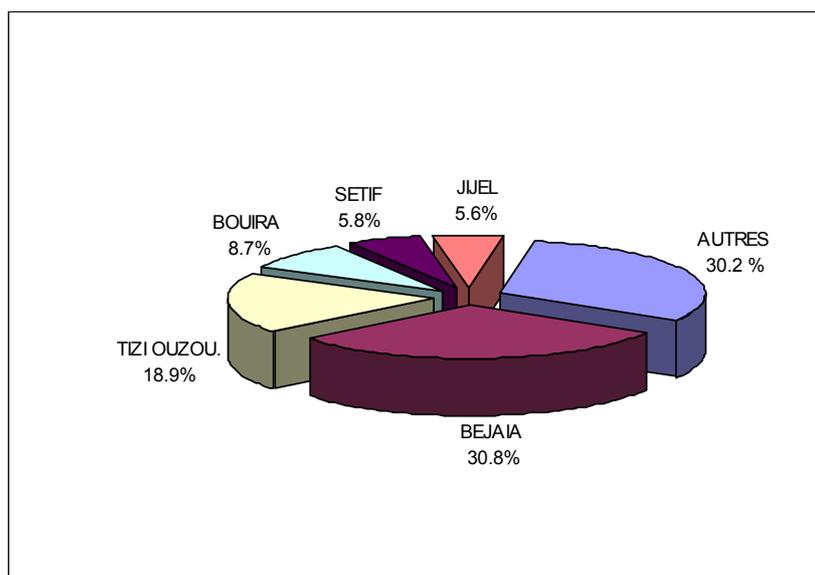


Figure 3 : Répartition de la superficie d'olivier

La production d'olives a augmenté régulièrement entre 1990 (190 000 tonnes) et 1999 (360 000 tonnes). Toutefois, la sécheresse qui a frappé le pays a entraîné une diminution de la production au cours de la période 2000-2003, la moyenne de cette période était de 200 000 tonnes par an.

L'olivier, arbre typique des régions sèches et chaudes, constitue une composante familière des pays du bassin méditerranéen et représente pour beaucoup d'entre eux, une des principales cultures traditionnelles.

La cueillette intervient selon les régions et les climats, de novembre jusqu'en février. Elle se pratique encore principalement à la main pour les branches les plus basses et par le gaulage des arbres, à l'aide de longues perches, pour les autres branches. On ramasse les olives sur de grandes bâches tendues ou des filets. La main-d'œuvre qu'exige ce type d'opération est importante. Dans les grandes oliveraies, on emploie une machine 'secoueuse' qui fait vibrer les arbres et tomber les olives sur les filets tendus sous l'arbre. Les contraintes sont cependant importantes car les olives doivent arriver intactes au pressoir.



L'huile étant dans le fruit, plus la maturation avance, plus le fruit s'enrichit en huile.

Les fruits cueillis tardivement subissent l'influence des conditions climatiques telles que l'orage et la pluie qui entraînent une perte de fruits. Ceux qui sont cueillis précocement, donnent des rendements faibles en huile avec une saveur fruitée et des taux d'acidité bas. Les olives cueillies en pleine maturité, permettent d'obtenir un rendement en huile maximal, mais avec une acidité un peu plus élevée et un produit moins fruité (Maillard, 1975).

II-3- L'huile d'olive

Parmi les huiles végétales alimentaires, l'huile d'olive occupe un rang privilégié notamment par le fait que cette huile, soit consommée surtout à l'état vierge.

Le Conseil Oléicole International (COI, 1996) a classé l'huile d'olive en quatre catégories selon un ensemble de paramètres reportés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres analytiques Standards de qualité de l'huile d'olive (COI, 1996)

Paramètres	<i>Huile d'olive</i>			
	Extra vierge	vierge	Vierge ordinaire	<i>Vierge lampante</i>
Acidité libre (% d'acide oléique)	≤1,0	≤2,0	≤3,3	>3,3
Indice de peroxyde (meq O ₂ /kg)	≤20	≤20	≤20	<i>aucune limite</i>
Absorbance K₂₇₀ dans l'UV	≤0,25	≤0,25	≤0,30	<i>aucune limite</i>
ΔK	≤0,01	≤0,01	≤0,01	<i>aucune limite</i>
<i>Evaluation organoléptique</i>	≥6,5	≥5,5	≥3,5	≤3,5

ΔK : variation de l'extinction spécifique aux environs de 270nm

II-3-1- Techniques de transformation de l'olive à l'huile

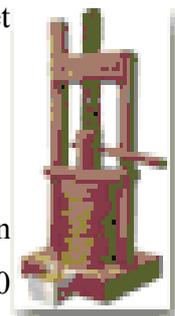
Le procédé de fabrication de l'huile d'olive est relativement simple mais nécessite de respecter avec soin ses différentes étapes : lavage, broyage, pressurage, décantation et stockage.

III-3-1-1- Le lavage, le broyage, le malaxage

Au plus tôt après la cueillette, les olives destinées à la fabrication de l'huile sont triées pour éliminer les brindilles et les feuilles, puis lavées à l'eau froide. Ensuite, les olives sont broyées immédiatement, pour éviter toute oxydation, avec les noyaux, qui contiennent un antioxydant, comme conservateur naturel. Le broyage peut être effectué avec des meules en pierre ou avec un broyeur métallique. Le broyage ne suffit pas à briser la totalité des vacuoles contenant l'huile. Pour libérer le maximum d'huile, un malaxage est appliqué à la pâte jusqu'à l'obtention d'une pâte onctueuse pour faciliter l'extraction.



Le broyage et le malaxage permettent d'obtenir une pâte qui contient de la matière solide (débris des noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires,...) et du fluide (huile et l'eau de végétation, c'est-à-dire l'eau contenue dans les cellules de l'olive).



II-3-1-2- L'extraction

On peut exprimer l'huile soit par décantation soit par pression. La décantation se fait dans un décanteur, cylindre métallique tournant à grande vitesse (4000 tours/minute), dans lequel les différents composants de la pâte se séparent en fonction de leur densité. L'huile, plus légère que l'eau et les matières solides, se recueille séparément des autres éléments au centre du cylindre. La pression est le procédé le plus ancien. La pâte est répartie sur des disques en fibre naturelle ou synthétique tressés appelés scourtins, qui servent à la fois d'armature et de filtre lors de la pression. Une centaine de ces disques sont empilés pour être pressés. La partie liquide, constituée d'eau de végétation (margines), et d'huile, s'écoule, alors que la partie solide (noyaux et pulpe) reste entre les scourtins : c'est ce que l'on appelle le grignon. C'est durant ce processus que l'oleuropéine au goût amer est éliminée dans les eaux de végétation.

II-3-1-3- La décantation ou centrifugation

Le liquide obtenu à l'extraction est composé d'huile et d'eau. Il est entraîné dans un décanteur centrifuge qui va séparer l'huile, les déchets solides résiduels et la margine. Jadis, la décantation se faisait par un procédé naturel : l'huile, plus légère que l'eau, remontait à la surface des margines et était recueillie.



II-3-1-4- Le stockage

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



Il existe deux méthodes d'extraction de l'huile d'olive: la méthode traditionnelle artisanale et la méthode moderne.

La méthode traditionnelle artisanale est la plus ancienne est la plus répandue, elle utilise la meule en pierre pour le broyage des olives, le pressoir manuel pour les moulins les plus anciens ou le pressoir hydraulique. La décantation et la séparation de l'huile s'effectuent en bassin. Le ramassage de l'huile s'effectue après filtration manuelle (Camps et Faber, 1953).

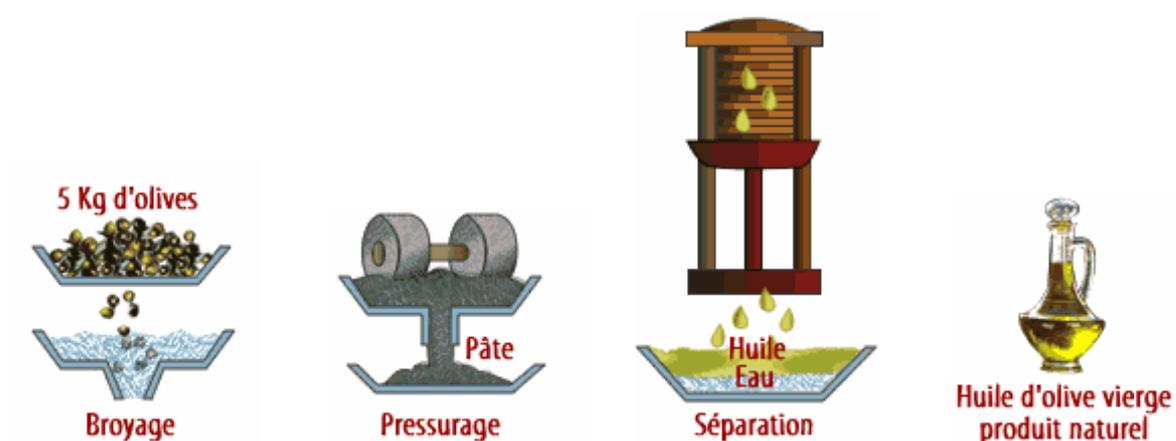


Figure 4 : Procédés général d'extraction des l'huiles d'olives

Les photos suivantes représentent la méthode traditionnelle d'extraction de l'huile d'olive



Photo 1 : Moulin traditionnel



Photo 2 : Broyage sous
la meule en pierre



Photo 3 : Pressage :
écoulement d'huile
et d'eau mélangées



Photo 4 : Décantation,
séparation



Photo 5 : L'huile est ensuite filtrée



Photo 6 : Huile d'olive

La méthode moderne fait appel à un appareillage entièrement automatisé. La chaîne dite «en continu» effectue toutes les opérations en deux phases. Cette méthode est représentée par les photos ci-dessous :



Photo 7 : Moulin moderne



Photo 8 : Alimentation de la chaîne, et aspiration haute des feuilles



Photo 9 : Lavage et alimentation du broyeur



Photo 10 : Broyage, malaxage, centrifugation, séparation, filtration



Photo 11 : Obtention de l'huile



Photo 12 : Huile d'olive

L'industrie oléicole algérienne est composée dans sa majorité d'huileries traditionnelles :

- Huileries traditionnelles : 1460
- Huileries avec presse : 85
- Huileries modernes : 198

D'après le Ministère de l'agriculture et du développement rural (2002), le plan national de développement agricole (PNDA) prévoit 272 huileries modernes en 2005.

II-3-2- Production de l'huile d'olive

La production d'huile d'olive représente une très faible part de la fourniture en huiles végétales dans le monde (3,3% contre 27% pour l'huile de soja) ; mais elle occupe une place notable dans la consommation en lipides des pays méditerranéens : 54% de la consommation d'huile végétale en Grèce.

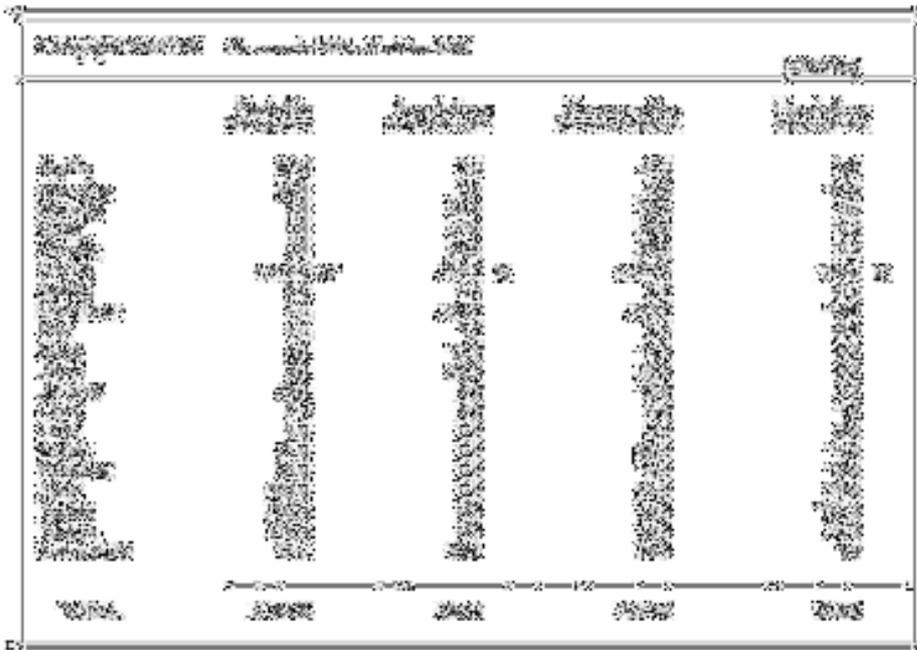
Le Conseil Oléicole International, réuni en 93^e session à Madrid en Novembre 2005, a examiné la situation du marché international de l'huile d'olive au cours des campagnes 2004/05 (données provisoires) et 2005/06 (données prévisionnelles).

La campagne 2004/2005 a débuté avec des disponibilités de 1 015 500 tonnes, nettement supérieures aux besoins normaux et la production mondiale s'est élevée à 3 001 000 tonnes. À elle seule, la Communauté Européenne participe à plus de 78% de la production mondiale. Les principaux pays producteurs dans la CE sont l'Espagne (41,7%), l'Italie (37,4%), la Grèce (18,5%) et le Portugal (2%). La Tunisie, la Turquie (pays candidat à l'adhésion), la Syrie et le Maroc jouent également un rôle important, puisque leur production pour la campagne 2000-2001 s'est établie à un total de plus de 500 000 tonnes (soit à peu près 25% de la production de l'UE et 20% de la production mondiale) (CE, 2002).

La production mondiale d'huile d'olive pour la campagne 2005/06 devrait atteindre 2 584 500 tonnes, soit une diminution de 416 500 tonnes ou 13,9% par rapport à la campagne 2004/05 (Tableau 4). La diminution de la production estimée est due à l'influence négative du phénomène de l'alternance du volume des récoltes dans le premier pays producteur de la CE et de la Méditerranée orientale, non compensée par les augmentations de production des pays du Maghreb.

Figure 1: Répartition des articles par pays d'origine des auteurs, par type de revue et par sous-domaine de la recherche en IA.

Pays d'origine des auteurs	Type de revue			
	Revue scientifique	Revue spécialisée	Revue multidisciplinaire	Revue de vulgarisation
USA	120	80	150	30
France	90	60	100	20
Allemagne	70	50	80	15
Canada	50	40	60	10
UK	60	45	70	12
Italie	40	30	50	8
Spain	30	20	40	5
Japan	50	35	55	10
China	80	55	90	15
India	60	40	70	10
South Korea	40	30	50	8
Sweden	30	25	40	5
Netherlands	40	30	50	8
Switzerland	30	25	40	5
Australia	40	30	50	8
Other	100	70	120	25
Total	1000	700	1000	200



En Algérie, la filière oléicole est en grande partie à caractère familiale et localisée en zone de montagne (Kabylie, 55%) où l'autoconsommation est privilégiée (Nouad, 2004).

En terme de production d'olives nationale, la moyenne annuelle est estimée à 200 000 tonnes (2 millions de quintaux), dont un peu plus de 68% sont réalisés par les wilayas de Béjaïa, Tizi Ouzou, Bouira, Jijel et Sétif. 88% de la production totale est destinée à l'extraction de l'huile. La production d'huile d'olive obtenue est évaluée à 265 000 hectolitres dont 82% sont réalisés par les cinq wilayas classées par ordre d'importance : Béjaïa (37,2%), Tizi ousou (17%), Jijel (11,6%), Sétif (9,7%) et Bouira (6,5%). Le reste de la production (12%) est destiné à la consommation en tant que olives de table.

La production moyenne d'huile d'olive subit des variations annuelles importantes la campagne 1996-1997 avait atteint 50 000 tonnes (**Figure 5**).

Le rendement moyen au cours de ces dernières années a été de 170 litres d'huile d'olive/tonne d'olives (MADR/DSASI/SDSA, 2003). La diversité variétale ainsi que les conditions climatiques, en particulier la pluviométrie, influencent le rendement d'une zone à l'autre (170 à 240 litres/tonne).

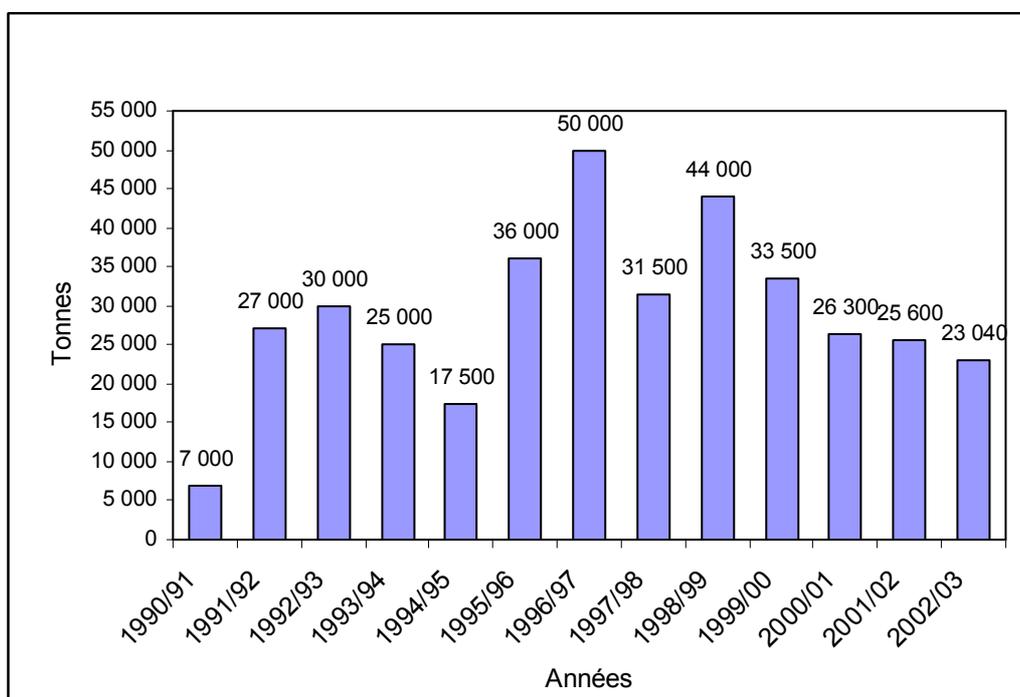


Figure 5 : Evolution de la production nationale d'huile d'olive (1990/2003)

Dans le cadre du plan national de développement agricole (PNDA), l'entrée en production des nouvelles plantations, dans l'hypothèse d'une production moyenne de 10 kg/arbre, devrait apporter à l'horizon 2010 une production supplémentaire de l'ordre de 15 000 tonnes d'huile, et la production nationale pourrait atteindre une moyenne annuelle de 47 000 tonnes.

II-3-3- Consommation de l'huile d'olive

La confirmation au niveau mondial des propriétés biologiques et nutritionnelles de l'huile d'olive a mis en évidence le caractère cardioprotecteur de ce produit. Le régime alimentaire de type méditerranéen est associé à un modèle sain d'alimentation et avec lui, un de ses ingrédients les plus caractéristiques – l'huile d'olive. Ces éléments ont contribué à l'augmentation de la consommation d'huile d'olive dans le monde.

Les principaux pays consommateurs sont également les principaux pays producteurs comme le montre la figure ci-dessous. La consommation d'huile d'olive varie, selon les pays, de 0,5 à 25 kg par habitant

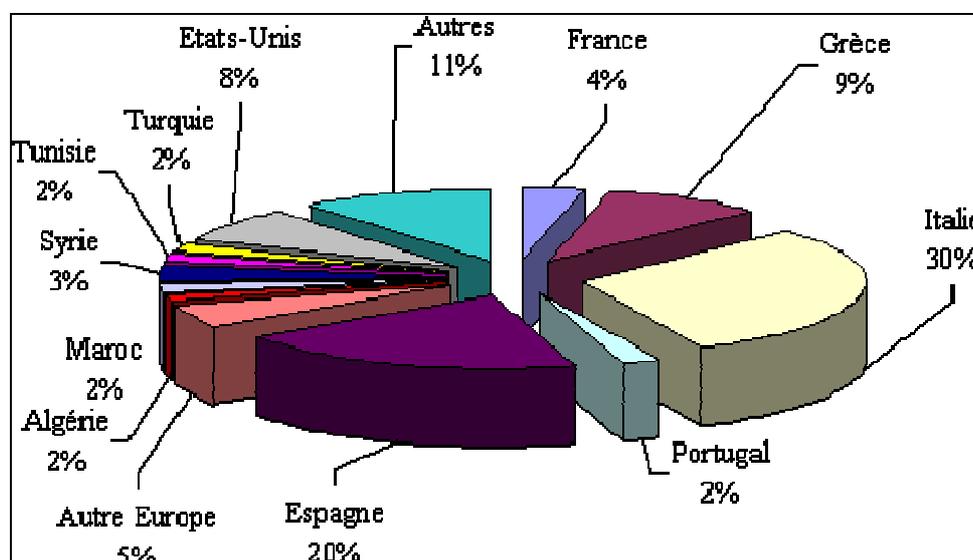


Figure 6 : Principaux pays consommateurs en 2005 (d'après des données du Conseil Oléicole International, 2005).

Depuis les années 90, la consommation mondiale de l'huile d'olive progresse de 4% environ par an. Pour la campagne 2004/2005, elle atteint 2 885 500 tonnes, dont près de

72% correspondent à la communauté européenne. Elle dépasse de quelque 3000 tonnes la campagne antérieure (2 882 500 tonnes). Ceci est dû surtout aux recherches récentes qui confirment les bienfaits de cette huile pour la santé. La consommation estimée à 2769000 tonnes pour la campagne 2005/2006 serait inférieure de 116 500 tonnes à celle de la campagne précédente. La différence entre la production et la consommation est de + 184500 tonnes.

Le tableau suivant résume la période de référence de trois campagne (COI, 2005).

Tableau 5 : Période de référence 2000/01–2003/04 et variation 2004/05 (1000 tonnes)

	Moyenne 2000/2001- 2003/2004	Campagne 2004/2005*	Variation 2004/2005 /période réf (%)	Campagne 2005/2006**
Production	2765,1	3001,0	+ 8,5	2584,5
Consommation	2689,1	2885,5	+ 7,3	2769,0
Importations	527,4	634,0	+ 19,3	654,à
Exportations	509,3	607,5	+ 19,3	654,0
Reports fin de campagne	812,1	1151,5	+ 41,8	995,0

Au niveau national, les chiffres présentés ci-dessous montrent que l'Algérie est un pays où la consommation pourrait être très significative à l'avenir. La consommation algérienne d'huile d'olive par habitant est passée de 0,80 kg en moyenne dans les années 80 à 0,90 kg au début des années 90 et à 1kg à la fin des années 90 (Kerboua, 2003). Cependant, l'Algérie joue actuellement un rôle insignifiant en tant qu'exportateur.

Tableau 6 : Production et consommation d'huiles d'olive dans cinq pays producteurs du bassin Méditerranéen (1000 tonnes) (COI, 2005)

Pays	Année 1998/99 – 2001/02		Année 2003/04	
	Production	Consommation	Production	Consommation
Algérie	35,0	34,0	40,0	39,0
Tunisie	148,0	49,0	180,0	60,0
Turquie	120,0	68,0	60,0	40,0
Maroc	50,0	54,0	80,0	70,0
<i>Syrie</i>	<i>113,3</i>	<i>94,0</i>	<i>110,0</i>	<i>115,0</i>

La consommation nationale d'huile d'olive pourrait facilement doubler à l'horizon 2010 pour avoisiner 64 000 à 70 000 tonnes par an, si les conditions suivantes étaient réunies :

- Mise en place d'une politique de promotion des huiles d'olive;
- Organisation plus efficace de la filière et établissement de liens de coopération entre les oléiculteurs, les oléifacteurs et les circuits de commercialisation;
- Formation et vulgarisation des nouvelles techniques;
- Renforcement du soutien de la filière.

Dans ce cas, et en considérant l'évolution de la population (36 millions d'habitants), l'Algérie enregistrerait un déficit de l'ordre de 15 à 20 000 tonnes par an pour répondre à la demande nationale.

II-3-4- Composition et caractéristiques

L'huile d'olive contient un grand nombre de composés structurellement hétérogènes dont les principaux sont les triacylglycérols (>95%), une faible quantité d'acides gras libres, du glycérol, des pigments, et un grand nombre de composants dits «mineurs» présents en faibles quantités (0,5 à 15%) et qui ont des effets bénéfiques. On peut séparer ces composés en tocophérols, phénols, composés aromatiques, hydrocarbures et stérols (Kiritsakis, 1998).

Aparicio et ses collaborateurs (1999) ont estimé la contribution des composés phénoliques, acides gras, l' α -tocophérol et les pigments dans la stabilité de l'huile, à environ 30%, 27%, 11% et 6% respectivement. De nombreux facteurs affectent la caractérisation de l'huile d'olive, rassemblés dans quatre groupes principaux : environnemental (sol, climat),

agronomique (irrigation, fertilisation), culture (maturité et récolte du fruit d'olive) et technologique (entreposage après la récolte, système d'extraction).

II-3-4-1- Les triglycérides :

Ce sont des triesters d'acides gras et du glycérol. Ils constituent environ 98% de l'huile d'olive et sont principalement mono insaturés.

Le principal acide gras de l'huile d'olive est l'acide oléique. La popularité croissante de l'huile d'olive a été principalement attribuée à sa teneur élevée en acide oléique, qui peut affecter les profils lipidiques de plasma (Delplanque et al, 1999).

L'huile d'olive est une huile naturelle mono-insaturée, constituée par l'acide oléique, mais contenant une quantité d'acides linoléique (3,5 à 21%) et linolénique (acides gras poly-insaturés essentiels). L'acide oléique représente 65 à 80 pour cent des acides gras de l'huile d'olive. Cet acide gras réduit particulièrement le taux de « mauvais cholestérol » (LDL - lipoprotéines de faible densité) responsable de la formation de l'athérosclérose (dépôts lipidiques dans les parois des artères) (Abbey et al, 1993; Bonanome et al, 1992; Reaven et al, 1991; Reaven et al, 1993) et augmente le « bon cholestérol » (HDL - lipoprotéines de haute densité).

L'huile d'olive contient de 10 à 16 % d'acides gras saturés dont les principaux sont l'acide stéarique et l'acide palmitique.

II-3-4-2- Les Tocophérols

Les vitamines sont des substances organiques, sans valeur énergétique propre, qui sont nécessaires à l'organisme et que l'homme ne peut synthétiser en quantité suffisante. Elles doivent donc être fournies par l'alimentation. Parmi elles, on distingue la vitamine E qui est une vitamine liposoluble de formule brute $C_{29}H_{50}O_2$ et de masse molaire 430.

Vitamine E est le terme générique utilisé pour désigner les différents tocophérols qui se distinguent entre eux par le nombre et la situation des groupements méthyles fixés sur le noyau aromatique (Le Grusse, 2003). Le tableau 7 résume la structure des tocophérols.

Tableau 7 : Structure des tocophérols et des tocotriénols (Wendy, 1996)

Formule brute	Masse molaire	R₁	R₂	R₃
α : C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430,7	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β : C ₂₈ H ₄₈ O ₂	416,7	CH ₃	H	CH ₃
γ : C ₂₈ H ₄₈ O ₂	416,7	H	CH ₃	CH ₃
δ : C ₂₇ H ₄₆ O ₂	402,6	H	H	CH ₃

Cette différence structurale minime conduit à des pouvoirs antioxydants différents. Le δ tocophérol est souvent considéré comme le plus efficace mais leur activité relative dépend de la température et de la nature du substrat et un ordre différent a parfois été obtenu (Jung et Min, 1990).

L'huile d'olive contient des tocophérols α, β, γ, δ. Le α-tocophérol est majoritaire à plus de 88% avec une teneur moyenne d'environ 12 à 25 mg/100g (Psomiadou et al, 2000). Gutierrez et collaborateurs (1999) ont trouvé des quantités plus élevées, variant de 24 à 43 mg/100g.

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

Selon Viola (1997), le rapport entre la vitamine E et les acides gras poly-insaturés est meilleur dans l'huile d'olive que dans les autres huiles végétales. Les travaux de Horwitt (1960) et de Harris et Embree (1963) suggèrent que le rapport «quantité de α-tocophérol/quantité de l'acide linoléique», correspondant à un apport en vitamine E suffisant pour protéger de la peroxydation des acides gras poly-insaturés (AGPI), est compris entre 0,6 et 0,8mg/g.

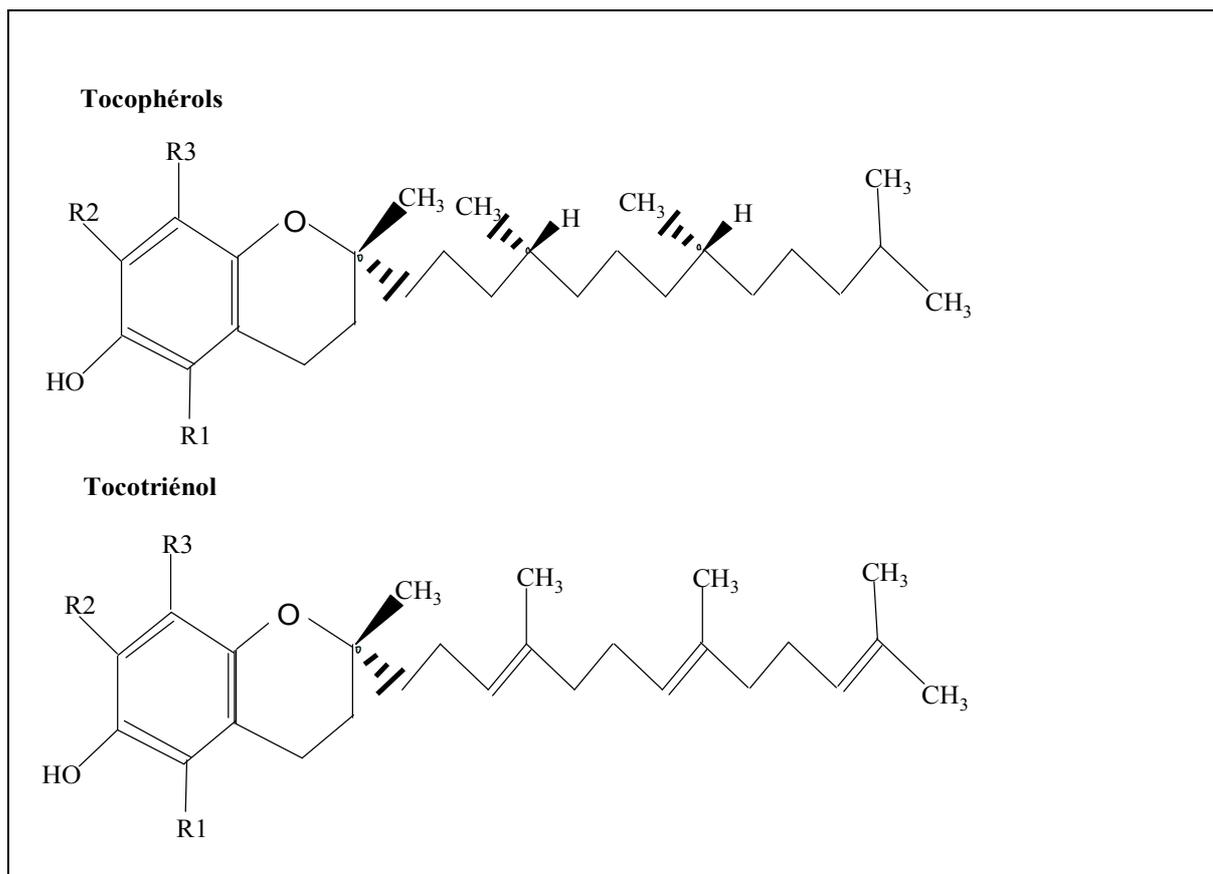


Figure 7 : Formule développée des tocophérols et tocotriénols

Les tocophérols sont insolubles dans l'eau, très solubles dans les graisses, les huiles et les solvants organiques. Ils sont peu sensibles à la chaleur, la lumière et les acides, mais très sensibles à l'oxydation et aux bases.

Selon Schuler (1990) et Kochhar. (1993), leur activité anti-oxydante repose principalement sur l'existence du système de réduction tocophérol – tocophérylquinone. En effet, une molécule de tocophérol peut réduire deux radicaux lipidiques en formant une molécule de l' α tocophérylquinone; en revanche, deux radicaux tocophéryls peuvent s'associer entre eux pour former des dimères qui peuvent avoir des propriétés anti-oxydantes.

Par ailleurs, il a été suggéré que la vitamine E pourrait exercer des effets bénéfiques à l'égard des maladies cardiovasculaires et contre le cancer par divers mécanismes (Freedman et al, 1996; Heinonen et al, 1998; Devaraj et Jialal, 1999; Shklar et Oh, 2000).

II-3-4-3- Les Pigments

La couleur de l'huile d'olive est essentiellement liée à la présence des chlorophylles, de la phéophytine ainsi qu'aux caroténoïdes (Gandul-Rojas et Mínguez-Mosquera, 1996; Mínguez-Mosquera et al, 1991).

La chlorophylle est un chlorine (quatre noyaux pyrroles en cercle), chélatant un atome de magnésium au centre, ainsi qu'un alcool à longue chaîne, le phytol. Elle présente une structure comparable à celle de l'hème (présente dans les globules rouges sanguins). C'est la présence, dans sa structure, de nombreuses doubles liaisons conjuguées qui permet une absorption du rayonnement lumineux. Les chaînes latérales de chlorine sont variables et ceci entraîne une modification du spectre d'absorption entre les différentes familles de chlorophylles (Rowan, 1989 ; Hartmut et Lichtnetharler, 1987).

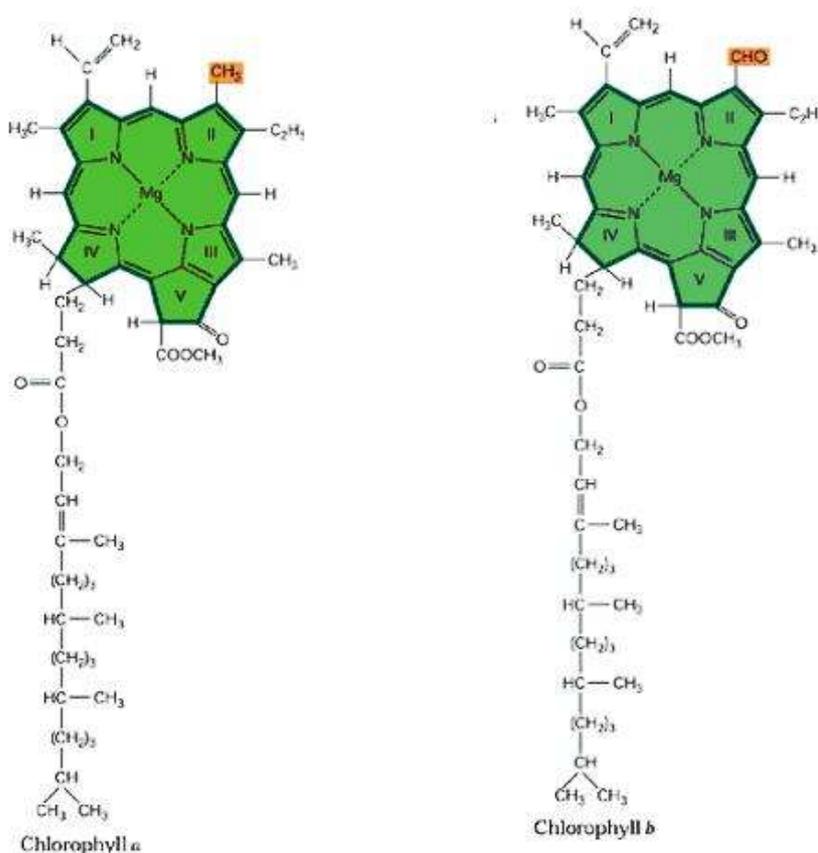


Figure 8 : Structures chimiques des Chlorophylle a et b

La composition et la teneur totale des pigments naturellement présents dans l'huile, sont des paramètres importants parce qu'elles sont corrélées à la couleur, qui est un attribut de base pour évaluer la qualité d'huile d'olive. Les pigments sont également impliqués dans les mécanismes de l'auto-oxydation et de la photo-oxydation. Leur contenu dans l'huile d'olive s'étend entre 1 et 20 ppm (Boskou, 1996), mais change selon la variété, la température et la durée du traitement thermique de l'olive (Paull et Chen, 2000; Garcia et al, 2001), ainsi que la culture, le sol, le climat, et le degré de maturation du fruit (Boskou, 1996 ; Criado et al, 2007). Par ailleurs, Mínguez-Mosquer et ses collaborateurs (1990) ont constaté qu'environ 80% et 40% de chlorophylle et de caroténoïde respectivement, sont perdus pendant l'extraction de l'huile olive. Cependant, la teneur des pigments chlorophylliens est plus élevée dans l'huile d'olive extraite par centrifugation et percolation, en raison de l'utilisation des broyeurs métalliques dans le meulage d'olive. Les broyeurs brisent les cellules de la pulpe d'olive, ainsi, les pigments sont libérés et les huiles obtenues sont plus vertes (Di Giovacchino, 2000). De plus, l'huile d'olive particulièrement riche en chlorophylles, est plus sensible à l'oxydation (Sanelli, 1981).

A la lumière, la chlorophylle favorise la formation des radicaux de l'oxygène et accélère l'oxydation mais dans l'obscurité, la chlorophylle agit en tant qu'antioxydant.

II-3-4-4- Les composés phénoliques

La pulpe de l'olive contient des composés phénoliques simples et complexe qui passent dans l'huile en augmentant ainsi sa stabilité oxydative et en améliorant le goût. Owen et ses collaborateurs (2000a) ont évalué le potentiel antioxydant de différents composés phénoliques de l'huile d'olive et observé qu'un grand nombre d'entre eux, ont des propriétés antioxydantes ; c'est le cas notamment de l'acide vanillique, l'acide gallique, l'acide caféique, le tyrosol, l'hydroxytyrosol, du 1-acétoxypinorésinol et de l'oleuropéine (Galli et Visioli, 1999). Par ailleurs, des études ont montré que les phénols simples et les acides phénoliques comme les flavonoïdes jouent un rôle capital dans l'élimination et la détoxification des radicaux libres, et permettent d'augmenter la résistance des LDL à l'oxydation et d'inhiber la peroxydation des lipides (Decker, 1995; Visioli et al, 1995). La teneur en composés phénoliques de l'huile d'olive est fonction de la variété des olives, de leur maturité au moment de la récolte, de l'environnement et des conditions de traitement (Botía et al, 2001; Brenes et al, 1999 ; Bruni et al, 1994; Cinquanta et al, 1997; Esti et al, 1998; Kiritsakis, 1998; Romani et al, 1999; Salas et al, 1997; Vinha et al, 2005).

Le système d'extraction utilisé (classique, centrifuge, percloration) est critique pour le contenu total des poly-phénols. Les huiles produites par le système de centrifugation continu ont généralement un contenu de polyphénol inférieur à celui des huiles extraites au moyen d'autres systèmes, car l'eau tiède utilisée dilue la pâte d'olive et par conséquent dissout partiellement les polyphénols. En revanche, le système de presse qui ne nécessite pas d'eau supplémentaire n'affecte pas le taux de ces poly-phénols. Di Giovacchino et al, (1980) évaluent la différence à environ 50%, tandis que De Felice et al, (1979) trouvent une différence de 5 à 40% quand les mêmes olives sont transformées dans les systèmes classiques et continus. Les valeurs des phénols totaux trouvées varient entre 50-200ppm alors que dans les huiles extraites par les presses classiques, elles étaient légèrement inférieures (Istituto Federale Di Credito Agrario per la Toscana, 1991).

II-3-4-5- Les composés aromatiques

On estime que plus de 70 composés contribuent au parfum et au goût particulier de l'huile d'olive. Parmi ceux-ci figurent des produits de dégradation d'acides gras insaturés tels que les aldéhydes dont le prédominant est l'hexanal (Tateo et al, 1993). De plus, Kubo et son équipe (1995), ont observé l'activité antimicrobienne de molécules appartenant au vaste groupe des composés aromatiques.

II-3-4-6- Les hydrocarbures

Le squalène est le principal hydrocarbure de l'huile d'olive, c'est un triterpène qui apparaît dans la voie de la biosynthèse du cholestérol. Sa présence dans l'huile d'olive est d'environ 400-450mg/100g (Owen et al, 2000b). Outre le squalène, l'huile d'olive contient aussi d'autres hydrocarbures, mais en très faibles quantités tels que le β -carotène (provitamine A): 0,03-0,36mg/100g (Kiritsakis et Markakis, 1987).

II-3-4-7- Les stérols

C'est une famille de constituants essentiels des membranes cellulaires, d'origine animale et végétale. Ils ont le même noyau et diffèrent par leur chaîne latérale. La quantité totale de stérols dans l'huile d'olive extra vierge varie de 113 à 265mg/100g (Gutierrez et al, 1999; Kiritsakis et Markakis, 1987). Dans l'huile d'olive, le principal stérol est le β -sitostérol, représentant jusqu'à 90-95% du total, et qui a une action anticarcinogène (Awad et al, 1998; Awad et al, 2000; Raicht et al, 1980). Le campistérol et le stigmastérol comptent

respectivement pour 3% et 1% du total. Il a été montré que les quantités de phytostérols apportées par un régime riche en huile d'olive extra vierge aient un effet bénéfique sur les concentrations sériques de cholestérol (Pelletier et al, 1995).

II-4- Définition et critères de qualité

Il y a plusieurs manières de définir la qualité et peut-être il n'y a aucune définition universelle applicable à toutes les situations. D'une façon générale, la qualité est définie comme étant « la combinaison des attributs ou des caractéristiques d'un produit qui ont une signification en déterminant le degré d'acceptabilité de ce produit par l'utilisateur " (Gould, 1992).

Le Conseil Oleicol International (COI, 1990) et le règlement de la Commission Européenne (CE 2568/91, 1991) ont défini la qualité d'huile d'olive, basée sur les paramètres qui incluent le pourcentage d'acide gras libre, la teneur en indice de peroxyde, le coefficient de l'extinction spécifique K_{232} et K_{270} , ainsi que les caractéristiques sensoriels.

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont proposé d'inclure les phénols comme un bon indicateur de qualité d'huile d'olive (Blekas et al, 2002 ; Psomiadou et al, 2003 ; Ranalli et al, 1999).

Les normes du Codex Alimentarius (1993) ont établi des critères complémentaires de qualité des différentes catégories d'huile d'olive. Elles incluent des limites suggérées pour les substances volatiles, les impuretés insolubles, les insaponifiables, les oligo-métaux, la densité et l'indice de réfraction. Quant au règlement de la CE, il est plus spécifique au sujet de l'évaluation sensorielle.

Tableau 8: Caractéristiques de la qualité de l'huile d'olive (Boscou, 1996)

Types	Acidité %	Indice de peroxyde (méquiv. O₂/Kg)	K₂₃₂	K₂₇₀	Solvants halogénés (ppm)
Huile d'olive extra vierge	max 1.0	max 20	max 2.40	max 0.20	max 0.2
Huile d'olive vierge	max 2.0	max 20	max 2.50	max 0.25	max 0.2
Huile d'olive vierge ordinaire	max 3.3	max 20	max 2.50	max 0.25	max 0.2
Huile d'olive vierge lampante	> 3.3	> 20	max 3.70	> 0.25	> 0.2
Huile d'olive raffinée	max 0.5	max 10	max 3.40	max 1.20	max 0.2
Huile d'olive	max 1.5	max 15	max 3.30	max 1.00	max 0.2
Huile de grignon d'olive brute	min 2.0	--	--	--	
Huile de grignon d'olive raffinée	max 0.5	max 10	max 5.50	max 2.50	max 0.2
Huile de grignon d'olive	max 1.5	max 15	max 5.30	max 2.00	max 0.2
<i>Source : Commission des Communautés Européennes (CE)</i>					

Tableau 9 : Critères de qualité des différents types d'huiles d'olive (Boscou, 1996)

Types	Acidité %	Matières volatiles à 105° max	Impuretés insolubles max	Indice de peroxyde méquiv.O2/Kg max	Couleur	Odeur	Goût	Fer (Fe) ppm	Cuivre (Cu) ppm	K ₂₇₀
Extra vierge	1.0	0.2%	0.1%	20				5	0.4	≤0.25
Vierge fine	1.5	0.2%	0.1%	20				5	0.4	≤0.25
Vierge semi-lampante	3.3	0.2%	0.1%	20				5	0.4	≤0.30
Lampante	>3.3	0.3%	0.2%	Non spécifié				5	0.4	
Raffinée	0.3	0.1%	0.05%	10	jaune clair	Acceptable	Acceptable	5	0.4	≤1.10
Huile d'olive	1.5	0.1%	0.05%	20	du jaune clair au vert	Bonne	Bon	5	0.4	≤0.90
Huile de grignon d'olive brute	--	1.5%	Non spécifié	Non spécifié						
Huile de grignon d'olive raffinée	0.3	0.1%	0.05%	10	du jaune au marron	Acceptable	Acceptable	5	0.4	≤2.00
Huile de grignon d'olive	1.5	0.1%	0.05%	20	du jaune clair au vert	Acceptable	Acceptable	5	0.4	≤1.70

Source : Commission du Codex Alimentarius

L'indice global de qualité est une approche simplifiée, adoptée par le Conseil Oléicole International (COI) (1990), pour exprimer numériquement la qualité d'huile d'olive vierge. C'est une échelle entre zéro et dix qui prend en considération quatre paramètres de qualité, les points de l'évaluation sensorielle, l'acidité, K_{270} et l'indice de peroxyde. Le tableau 9 présente les limites pour chaque paramètre de qualité et les coefficients de pondération.

Tableau 10 : Paramètres de qualité et coefficient de pondération pour l'estimation de l'indice global de qualité

	Limites	Coefficient de Pondération
Evaluation sensorielle	3.5 – 9	0.50
Acidité libre	0.1 – 3.3	0.25
K_{270}	0.08 – 0.25	0.125
Indice de peroxyde	1.0 – 20.0	0.125

Les paramètres de qualité non inclus dans les normes internationales incluent: les antioxydants (tocophérols, phénols), les pigments, les diacylglycérols, les métaux (Boscou, 1996).

II-5- Facteurs déterminant la qualité de l'huile d'olive

Etant donné l'image très positive de l'huile d'olive, le Conseil Oléicole International vise à améliorer encore la qualité du produit qui dépend de plusieurs facteurs :

- en premier lieu, de la qualité des olives dont elle provient et en plus, des différentes étapes qui s'étendent de la production (labour, l'âge de l'arbre, taille des oliviers, quantité d'engrais, l'irrigation, la variété) à la cueillette des olives (l'état du fruit, son degré de maturation au moment de ramassage) et de la fabrication à la conservation de l'huile (Médawar, 2001a ; Maroun, 2002 ; Angerosa, 2002 ; Uceda et Hermoso, 1996 ; Venkateshwarlu et al, 2004).

- le lavage des olives après la récolte : l'olive doit subir un lavage qui permet d'éliminer les levures et les microorganismes qui se trouvent sur la pellicule des drupes. Ces organismes unicellulaires peuvent passer dans l'huile et se développer, atténuant ainsi la qualité de l'huile (Ouaini et al, 2005). Au bout de quelques mois de stockage l'huile devient de goût rance et dégage des odeurs désagréables. De même, l'opération d'effeuillage est nécessaire et recommandée pour améliorer la qualité des huiles produites.

- la rapidité de traitement des olives : une fois récoltées les olives doivent être pressées le plus rapidement possible sous peine de perdre leur parfum. Du fait de sa composition en huile, l'olive s'abîme très vite une fois récoltée. Cette dégradation sera d'autant plus accentuée que le stockage sera long (plus de 48 heures) et effectué dans de mauvaises conditions. Ceci provoque des échauffements des olives et déclenche le processus de fermentation, augmentant le taux d'acidité suivant un barème décrit dans le tableau ci-dessous (Underland et al, 1998).

Tableau 11 : Corrélation entre la température, le taux d'acidité et le taux de peroxyde dans l'huile suivant la durée de conservation des olives et l'épaisseur des tas dans lesquels elles sont amassées selon Médawar, 2001b

Epaisseur des tas Durée du stockage	0cm	20cm	40cm	Taux d'acidité (en %)	Taux de peroxyde (en ppm)
	Température (°C)				
1 ^{er} jour	24	32	34	0,97	8,5
2 ^{ème} jour	25	40	42	1,22	8,8
3 ^{ème} jour	30	43	45	1,51	9,0
4 ^{ème} jour	30	46	48	1,54	9,2
5 ^{ème} jour	34	50	52	1,56	9,5
6 ^{ème} jour	33	44	47	2,38	9,7
7 ^{ème} jour	34	50	52	---	---
10 ^{ème} jour	33	50	53	2,83	10,1

- le traitement thermique de l'olive affecte d'autres traits de la qualité, comme la stabilité oxydative, la composition en arôme et également un changement du contenu de pigment de l'huile d'olive vierge (Pérez et al, 2003).

- Les différents procédés d'extraction affectent la qualité de l'huile d'olive vierge et certains composants chimiques comme les polyphénols qui sont très solubles dans l'eau. En effet, l'huile d'olive vierge extraite à partir de la méthode dite de centrifugation contient moins de polyphénols; du fait que l'eau utilisée pour diluer la pâte, est tiède. Une augmentation dans la quantité de cette eau, dissout partiellement les polyphénols et réduit leur taux, et par conséquent la stabilité de l'huile d'olive au cours du stockage (Tsimidou et al, 1992; Bianchi et Pozzi, 1994). En revanche, l'huile obtenue par pression a les mêmes teneurs en ces composés, car elle ne nécessite pas l'ajout de l'eau (Di Giovacchino, 2000).

Dans la plupart des huileries traditionnelles, le lavage des olives n'est pas pratiqué, alors que pour le système à 3 phases, il est appliqué après l'effeuillage.

- la température d'extraction : l'extraction se fait à froid, car à partir de 25° C, les arômes sont modifiés. Par ailleurs, Ouaini et ces collaborateurs (2005), estiment qu'une température supérieure à 28° C au cours du broyage et du malaxage a un impact sur la qualité de l'huile. Ainsi un contact long entre la phase organique contenant l'huile et la phase aqueuse (margine), au cours de la décantation dans les procédés traditionnels, conduit à des phénomènes d'oxydation.

Le tableau ci-dessous décrit les caractéristiques de qualité de l'huile d'olive vierge obtenue avec trois méthodes (Di Giovacchino, 2000).

Tableau 12 : Caractéristiques d'huile d'olive vierge extraites par différentes méthodes à partir d'olives de bonne qualité (Di Giovacchino, 2000)

	Pression	Centrifugation	Percolation
Acidité (%)	0,23	0,22	0,23
Indice de Peroxyde (meq O ₂ /kg)	4,0	4,9	4,6
Polyphénols totaux (mg/L acide gallique)	158	121	157
O-Diphénols (mg/L acide caféique)	100	61	99
Temps d'induction (heure)	11,7	8,9	11,2
Pigments chlorophylliens (ppm)	5,0	9,1	8,9
K₂₃₂	1,93	2,01	2,03
K₂₇₀	0,120	0,127	0,124
Evaluation organoléptique	6,9	7,0	7,0

- le stockage et la conservation constituent des facteurs importants dans la qualité de l'huile destinée à la consommation. En effet, une fois l'huile obtenue, il est important de la stocker, à l'abri de la lumière et, dans un endroit frais et sec avec un minimum de contacts avec l'air, de préférence dans des récipients en acier inoxydable ou en verre et non en matière en plastique qui donne un mauvais goût à l'huile (Kristott, 2000; Cossut et al, 2002). Des changements de température de conservation favorisent la dégradation de l'huile d'olive.

Selon Kalua et al, (2007), les changements dans les paramètres de traitement devraient tenir compte des différences dans les cultures, la maturité, les pratiques agronomiques, les régions géographiques et l'impact sur la qualité globale d'huile d'olive.

II-6- Les effets bénéfiques de l'huile d'olive sur la santé

De nombreuses recherches récentes ont confirmé les bienfaits de l'huile d'olive pour la santé. Riche en acides gras insaturés, principalement l'acide oléique, en antioxydants (polyphénols), en vitamine E et autres constituants, l'huile d'olive diminue le risque des maladies cardiovasculaires, le taux du mauvais cholestérol (LDL) (Pelletier et al, 1995) dans le sang et protège contre la formation de cellules cancérogènes.

En effet, depuis la fin des années 50, des études épidémiologiques ont permis de constater que les maladies cardio-vasculaires, c'est-à-dire l'athérosclérose, la maladie coronarienne et l'infarctus et la mortalité dont ils sont responsable, n'avaient pas du tout la même fréquence dans les pays du Nord de l'Europe et ceux du pourtour méditerranéen. Dans les pays méditerranéens où l'huile d'olive constitue la principale source de matières grasses dans l'alimentation quotidienne, on constate qu'il y a moins des gens souffrant de maladies cardio-vasculaires (Hertog et al, 1995 ; Jialal et Devaraj, 1996 ; Mata et al, 1996).

L'huile d'olive contient des anti-oxydants qui s'opposent à l'oxydation des lipoprotéines LDL, une des premières étapes importantes dans le développement de l'athérosclérose. Elle s'oppose, dans une certaine mesure, à l'agrégation des plaquettes et à la formation des caillots qui peuvent déclencher l'infarctus du myocarde. Par ailleurs, plusieurs études ont montré qu'un supplément en vitamine E entraîne une augmentation des taux d' α tocophérol, aussi bien dans le plasma que dans les particules des LDL (Reavan, 1996 ; Simons et al, 1996).

III- SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE

La spectroscopie de Fluorescence est une technique d'analyse non destructive de l'échantillon et rapide (temps d'analyse <1sec) et 100 à 1000 fois plus sensible que les autres techniques spectroscopiques (Tim et al, 2005). Elle peut servir à caractériser un matériau et, de part sa rapidité et sa sensibilité, apparaît comme une technique d'analyse bien adaptée dans de nombreux domaines de la science, notamment en chimie, en biologie, en biochimie, en médecine, en sciences de l'environnement et sciences de l'alimentation (Gutteridge et al, 1977 ; Munck, 1989a; Rettig et al, 1999 ; Strasburg et Ludescher, 1995 ; Yin, 1996), pour évaluer la qualité des aliments (Dufour et Frencia, 2001).

La spectroscopie de Fluorescence a été appliquée à plusieurs fins dans la science des aliments, y compris dans le contrôle de la qualité nutritionnelle (Birlouez-Aragon et al., 1998 ; Birlouez-Aragon et al., 2001), les enquêtes sur les impuretés de la couleur de sucre (Baunsgaard, 2000), la détermination du niveau de l'oxydation des lipides dans la viande et le poisson (Aubourg, 1999; Wold et Mielnik, 2000; Wold et Kvaal, 2000), la quantification de la graisse intramusculaire (Wold et al., 1999), et la détection des composants des tissus de la plante (péricarpe, aleurone et de l'endosperme) dans le blé (Munck, 1989b; Pedersen et Martens, 1989).

III-1- Principe de la fluorescence

Une molécule "fluorescente" possédant la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) s'appelle chromophore, et tout chromophore qui émet des photons (lumière d'émission) en <1 nanoseconde (10^{-9} s) s'appelle fluorophore (Albani, 2001 ; Lakowicz, 2006). Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve dans un état électroniquement excité, généralement un état singulet, que l'on note S_1' . Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières. L'une d'elle est l'émission d'un photon, c'est le phénomène de fluorescence (Figure 9). La longueur d'onde re-émise par la molécule excitée peut être de même longueur d'onde (fluorescence de résonance) ou de longueur d'onde plus grande. Le fait que la longueur d'onde d'émission soit plus grande provient du fait que, dans les milieux liquide en particulier, la molécule retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas de l'état excité (Règle de Kasha). Cette différence est appelée le décalage de Stokes (et est à la base de la spectroscopie Raman) (Valls, 2004).

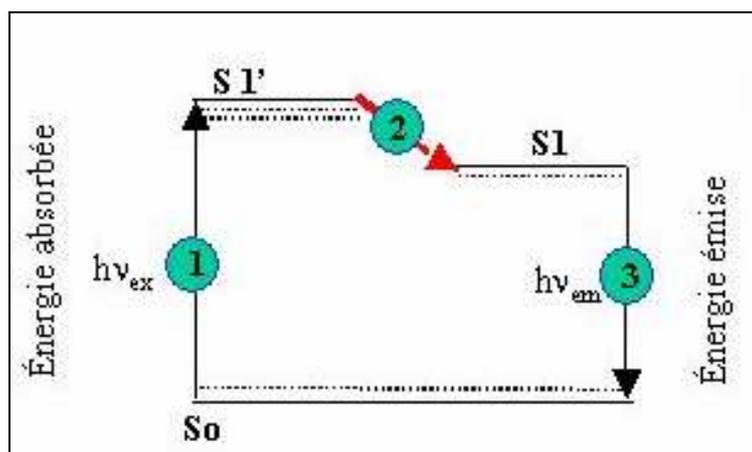


Figure 9 : Processus impliqués dans la création de doublets électroniques excités et l'émission de fluorescence qui en découle (Diagramme de Jablonski) (Jablonski, 1935)

Il existe deux sortes de diffusion lumineuse : celle de Rayleigh et celle de Raman.

La diffusion Rayleigh a lieu lors de la collision élastique des photons avec les électrons, elle n'induit pas de perte d'énergie. Les photons sont donc diffusés à la même longueur d'onde, ce qui explique que, la diffusion Rayleigh est observée à des longueurs d'onde d'émission et d'excitation identiques.

La diffusion Raman est observée à une longueur d'onde supérieure à la longueur d'excitation, les photons ayant perdu de l'énergie après collision non élastique. La diffusion Raman se situe dans la région de fluorescence, perturbant ainsi les spectres de fluorescence.

Les différentes caractéristiques des fluorophores sont :

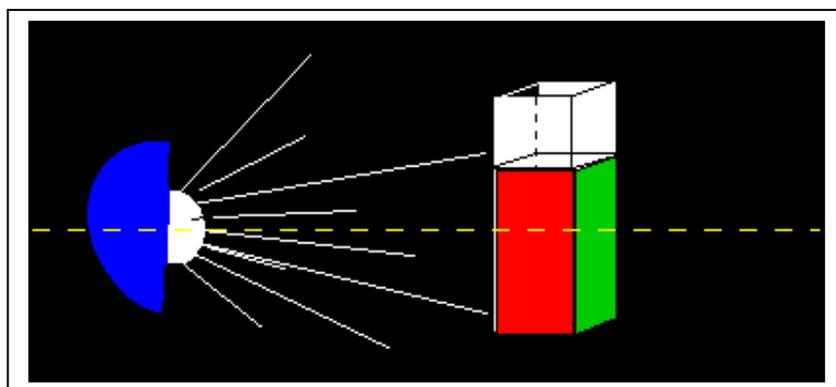
- Longueurs d'onde correspondant aux pics dans les spectres d'excitation et d'émission.
- Coefficient d'extinction (ou absorption molaire) qui relie la quantité de lumière absorbée à une longueur d'onde donnée, à la concentration du fluorophore en solution
- Rendement quantique : efficacité relative de la fluorescence comparée aux autres voies de désexcitation, correspondant au nombre de photons émis / nombre de photons absorbés)
- Durée de vie à l'état excité : c'est la durée moyenne pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à son état fondamental (psec).
- Photoblanchiment (photobleaching) : lorsque la molécule est à l'état excité, il existe une certaine probabilité pour qu'elle participe à des réactions chimiques (on parle alors de

réactions photochimiques), en particulier avec l'oxygène sous forme de radicaux libres. Le fluorochrome perd alors ses propriétés de fluorescence. Autrement dit, quand on excite une solution de molécules fluorescentes, une certaine proportion d'entre elles est détruite à chaque instant et par conséquent l'intensité de fluorescence décroît au cours du temps.

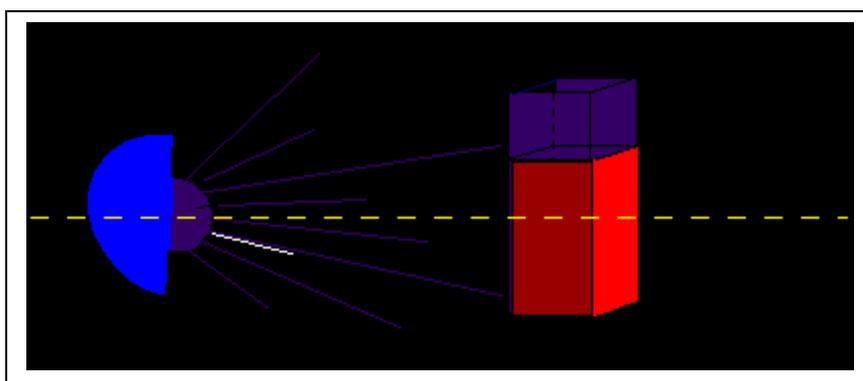
Wold (2000), rapporte que l'intensité de fluorescence enregistrée sur un échantillon varie fortement avec la température (plus la température augmente, plus l'intensité diminue), et la couleur (l'émission des échantillons clairs est plus importante que celle des échantillons foncés qui réabsorbent les photons émis). De plus, l'information contenue dans les spectres de fluorescence est essentiellement reliée à l'intensité du signal et peu à l'allure du spectre.

III-2- Fluorescence de la chlorophylle

Lorsqu'on observe une solution de chlorophylle (ou même un extrait de pigments bruts), on constate que, par transparence, la solution apparaît verte. Cette couleur est due au fait qu'elle absorbe les radiations bleues et rouges et ne laisse passer que les radiations jaunes et vertes. Si on regarde le tube de côté, la solution apparaît rouge.



Ce phénomène devient remarquable si, à l'obscurité, on éclaire le tube par de la lumière ultraviolette, l'ensemble de la solution devient rouge vif. La solution de chlorophylle réagit à une excitation lumineuse par l'émission d'une lumière rouge (fluorescence).



III-3- Fluorescence des huiles alimentaires

L'analyse spectroscopique directe d'huiles est clairement plus commode que les méthodes qui exigent des procédures telles que la solubilisation dans les solvants, l'extraction et le traitement avec des produits chimiques.

La fluorescence est un outil analytique de plus en plus utilisé dans différents domaines d'analyse des huiles végétales, en raison de sa simplicité. Elle permet :

- la détection d'adultération, par exemple addition d'huile de noisette dans de l'huile d'olive vierge, analysées par des méthodes multivariées (Sayago et al, 2004)
- la caractérisation d'huiles grâce à leurs spectres, où la vitamine E et, dans une moindre mesure certaines chlorophylles, jouent un rôle important (Wolfbeis et Leiner, 1984).
- la caractérisation des phénomènes de thermo-oxydation et photooxydation, mais où les composés fluorescents discriminants ne sont pas connus (Sikorska et al, 2004)
- le suivi de l'oxydation (déplacement bathochrome des longueurs d'ondes) et du brunissement d'huiles de poisson au cours du chauffage (Aubourg, 2000)
- la détermination de la contamination par la dioxine de l'huile de poisson (Pedersen, 2002)
- l'étude de l'influence du traitement thermique sur la qualité et la composition des huiles végétales (Cheikhousman, 2006)
- la détermination de la dégradation des huiles de friture (Engelsen, 1997)

L'utilisation de la fluorescence « classique » sur les matrices alimentaires et notamment les huiles, est limitée par les problèmes de dispersion de la lumière et de turbidité, ce qui oblige à diluer fortement l'échantillon. Cependant, il existe une alternative, la spectroscopie en fluorescence frontale, qui est une méthode très sensible et qui rend compte également de l'environnement des fluorophores. Par exemple, les fluorophores sont sensibles au changement physique et à la viscosité du milieu dans lequel ils se trouvent (Marangoni, 1992).

PARTIE II
MATÉRIEL ET
MÉTHODES

IV- METHODES ANALYTIQUES

IV-1- Echantillonnage :

Les échantillons d'huile d'olive sont collectés à partir d'unités d'extraction localisées dans plusieurs régions oléicoles. Ces huiles sont classées selon leur provenance et leur procédé d'extraction. L'étude a porté sur 16 échantillons prélevés durant la saison 2004 et répartis comme suit :

- Huit (8) échantillons provenant de la daïra d'El Milia, wilaya de Jijel, (1)
- Un (1) échantillon de la wilaya de Constantine, (2)
- Quatre (4) échantillons de la wilaya de Skikda, (3)
- Deux (2) échantillons de la wilaya de Tizi Ouzou, (4)
- Un (1) échantillon de la wilaya de Sétif, (5)

La carte topographique résume les différents sites de prélèvement



Figure 10 : Localisation des régions qui ont participé à l'étude

Chaque échantillon est prélevé à partir d'un échantillon global par homogénéisation et réduction de la masse appropriée qui est représentative du lot et destinée à l'analyse au laboratoire. Les échantillons d'huile d'olive sont mis dans des flacons en verre foncé propres et secs d'une taille minimale de 250ml muni de bouchon, et placé à l'abri de la lumière selon la norme AFNOR T60-280 (1987). Une étiquette est collée sur chaque flacon indiquant l'aire oléicole, le numéro de l'échantillon, la nature de l'huile (fraîche ou cuite) et le procédé d'extraction.

Tableau 13 : Caractéristiques des échantillons d'huile d'olive

Regions (1-5)	Localité (a-p)	Système d'extraction (S-P)	Codage
El Milia (Jijel)	Béni Belaid	Centrifugation (OF)	1a/S
El Milia (Jijel)	Beni Hbib	Centrifugation (OC)	1b/S
El Milia (Jijel)	Ouled yahia	Centrifugation (OC)	1c/S
El Milia (Jijel)	Setara	Centrifugation (OF)	1d/S
El Milia (Jijel)	Bordj Ali	Semi automatic (OF)	1e/S
El Milia (Jijel)	Bordj Ali	Presse (OF)	1f/P
El Milia (Jijel)	Sidi Maarouf	Centrifugation (OC)	1g/S
El Milia (Jijel)	Sidi Maarouf	Centrifugation (OF)	1h/S
Constantine	Hamma Bouziane	Centrifugation (OF)	2i/S
Tizi Ouzou	Béni Yéni	Centrifugation (OF)	3j/S
Tizi Ouzou	Béni Yéni	Presse (OF)	3k/P
Setif	Maoklène	Presse (OF)	4l/P
Skikda	Tamalous	Presse (OF)	5m/P
Skikda	Ain Tabia	Presse (OF)	5n/P
Skikda	Collo	Centrifugation (OC)	5o/S
Skikda	Zitouna	Centrifugation (OF)	5p/S

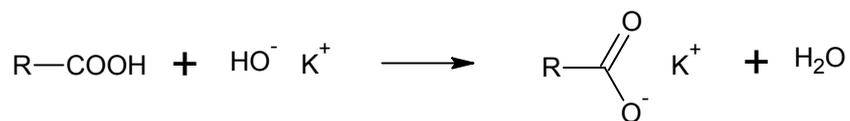
IV-2- Détermination des caractéristiques chimiques

Acidité :

Elle correspond à la teneur en pourcentage d'acide gras (exprimée en acide oléique) présent dans l'huile d'olive et représente un paramètre important dans l'évaluation de sa qualité.

L'acidité est mesurée selon la norme AFNOR (1984).

Le principe repose sur la neutralisation des acides gras à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium de normalité 0,5mole/L pour donner des savons selon la réaction suivante :



La détermination est effectuée sur l'échantillon filtré. 6g d'huile d'olive est dissout dans 100ml du mélange éthanol/toluène (V/V), puis titré, en agitant, avec la solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,1N en présence de 0,3ml de la solution de phénolphtaléine à 1% dans l'éthanol, jusqu'à virage de l'indicateur (coloration rose).

L'acidité, exprimée en pourcentage est égale à :

$$\text{Acidité} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \quad \text{où :}$$

V est le volume en ml de la solution titrée de KOH utilisé,

C est la concentration exacte, en moles /litre, de la solution titrée de KOH utilisé,

M est le poids molaire, en g/mole, de l'acide adopté pour l'expression du résultat (= 282),

m est la prise d'essai en grammes.

Indice de peroxyde :

C'est la quantité de peroxyde présent dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif contenu dans un kilogramme de produit, oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode. L'indice de peroxyde nous permet d'évaluer l'état de fraîcheur de l'huile.

Le principe repose sur le titrage de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1g d'huile d'olive est pesé dans une fiole à 0,001g près et mélangé avec 10ml de dichlorométhane ; le tout est agité. 15ml d'acide acétique glacial ainsi que 1ml d'Iodure de potassium (KI) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1mn et laissé reposer pendant 5mn à l'abri de la lumière et à une température de 15 à 25°C. 75ml d'eau distillée sont additionnés suivi d'un titrage de l'iode libéré avec une solution de thiosulfate de sodium [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$] à 0,01N en agitant vigoureusement et en employant la solution d'amidon (1g/100ml) comme indicateur jusqu'à disparition de la couleur.

Un essai à blanc est effectué simultanément.

L'indice de peroxyde en milliéquivalent d' O_2 /kg est calculé selon l'équation :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{V-V_0}{m} \times 1000 \quad \text{où :}$$

V : est le volume de thiosulfate de Na de l'échantillon,

V_0 : est le volume requis pour titrer le blanc,

T : est le titre exacte de thiosulfate de Na utilisé,

m : est la prise d'essai en grammes.

Indice d'iode :

L'indice d'iode d'un corps est la masse d'iode, exprimée en gramme, que l'on peut fixer par 100grammes. Il permet d'évaluer le degré d'insaturation.

Le principe se base sur la titrage, par le thiosulfate de sodium, de l'excès de réactif de Wijs transformé en iode par l'addition de l'iodure de potassium.

0,2g d'huile d'olive pesé dans une fiole de 500ml est mis en solution dans 15ml de tétrachlorure de carbone et 15ml de réactif de Wijs sont ajoutés. Une fois bouchée, la fiole est agitée doucement et placée dans un endroit à l'abri de la lumière pendant 1heure à 20°C. Après ce temps, 20ml de KI à 100g/l et 150ml d' H_2O distillée sont additionnés. L'échantillon est titré avec le thiosulfate de Na (0,1N) en utilisant comme indicateur une solution d'empois d'amidon à 0,5% (quelques gouttes). Le titrage est poursuivi jusqu'au moment où la couleur bleue disparaît, après agitation très vigoureusement.

Un essai à blanc sans l'huile est réalisé en même temps dans les mêmes conditions.

L'indice d'iode est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode} = 12,69 \frac{V_0 - V}{m} \times T \quad \text{où :}$$

V_0 est le volume en ml de thiosulfate de Na pour le blanc,

V est le volume en ml pour titrer l'échantillon,

T est le titre exacte de la solution de thiosulfate de Na utilisée,

m est la prise d'essai en grammes.

Indice de saponification :

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour transformer en savon les acides gras libres et les glycérides contenues dans 1gramme de corps gras.

Pour déterminer l'indice de saponification, nous avons appliqué la méthode AFNOR (1984).

4 à 5g d'échantillons sont pesés puis mis en solution dans 50ml de KOH alcoolique dans un ballon Büchi de 250ml. Un réfrigérant est ensuite placé sur le ballon et l'échantillon est alors chauffé à 80° C pendant 1h 30mn pour être sûr que la saponification soit complète. Après refroidissement du récipient, l'échantillon est titré avec du HCl 0,5N jusqu'à disparition complète de la couleur rose. Le blanc est juste composé de 50ml de KOH alcoolique. L'indice de saponification est calculé selon l'équation :

$$\text{Indice de saponification} = \frac{B - V}{m} \times 56,1$$

Où B est le volume d'HCl 0,5N requis pour titrer le blanc,

V est le volume d'HCl 0,5N requis pour titrer l'échantillon,

N est la normalité de la solution d'HCl,

m est la prise d'essai en grammes.

IV-3- Analyse spectrophotométrique dans l'ultra-violet :

Les diènes et les triènes conjugués sont à doser dans l'huile d'olive selon la norme du Conseil Oléicole International (2003). Cet examen spectrophotométrique dans l'ultraviolet peut fournir des indications sur la qualité d'une matière grasse.

La détermination de l'absorbance à 232 nm et au voisinage de 270 nm permet la détection des produits d'oxydation des acides gras insaturés, lorsqu'ils ont une structure diénique conjuguée (exp : hydroperoxyde linoléique C18 : 2), et des produits secondaires d'oxydation ayant une structure triénique (dans le cas de la présence d'acides gras à trois doubles liaisons).

Les échantillons d'huile d'olive (10mg à 20mg) sont dilués dans du cyclohexane (25ml) (Prolabo), jusqu'à l'obtention de densités optiques (DO) inférieures à 1.

La lecture des absorbances est effectuée dans une cuve en quartz par rapport à celle du solvant, sur un spectrophotomètre de marque Cary 50 Probe, équipé d'une fibre optique d'1 cm d'épaisseur. Les valeurs sont exprimées comme extinction spécifique $E_{cm}^{1\%}$ notée de façon conventionnelle par K et exprimé comme suit : $K = A_{\lambda} / C \times S$

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

C : Concentration de la solution en g/100ml,

S : chemin optique (1cm).

Cette analyse prévoit aussi la détermination de la variation de l'extinction spécifique ΔK selon l'équation suivante : $\Delta K = K_m - (K_{m-4} + K_{m+4}) / 2$ où K_m est l'extinction spécifique à la longueur d'onde d'absorbance maximale m, aux environs de 270nm.

IV-4- Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras :

Les huiles sont principalement composées de triglycérides - triesters d'acides gras du glycérol. Ces molécules sont difficiles à analyser tel quel en chromatographie gazeuse, et on analyse généralement les acides. Pour se faire, il faut d'abord détruire les liaisons ester glycérol - acide gras et à synthétiser des esters du méthanol et des acides gras (ces esters, étant plus volatils, sont plus faciles à analyser que les acides gras « libres »).

Les esters obtenus, souvent appelés FAME pour Fatty Acid Methyl Esters, sont séparés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne suffisamment polaire pour séparer les molécules aussi bien en fonction de leur taille que de leur degré

d'insaturation (les nuages électroniques des liaisons π étant susceptibles d'interagir avec des phases stationnaires polaires).

La préparation des esters méthyliques est effectuée selon le protocole suivant :

Les triglycérides sont attaqués par de la soude et les acides gras libérés sont estérifiés par le méthanol sous catalyse acide.

Environ 3 gouttes d'huile sont reprises par 1ml d'heptane dans un tube et le contenu est agité pendant 2secondes tout en maintenant le tube bouché. 0,2ml de NaOH méthanolique (2mol/l) est ajouté et le tube est agité vigoureusement pendant 10secondes, ensuite placé dans un bain marie à 50° C pendant 20secondes tout en continuant de maintenir le bouchon fermé. Après ce délai, le tube est agité encore une fois pendant 10secondes puis 0,4ml d'HCl méthanolique (1mol/l) est ajouté suivi d'une agitation. Après décantation, la phase organique contenant les esters méthyliques est recueillie et diluée 10 fois dans de l'heptane, puis transvasée vers le flacon d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est un HEWLETT PACKARD HP 5890 Series II,

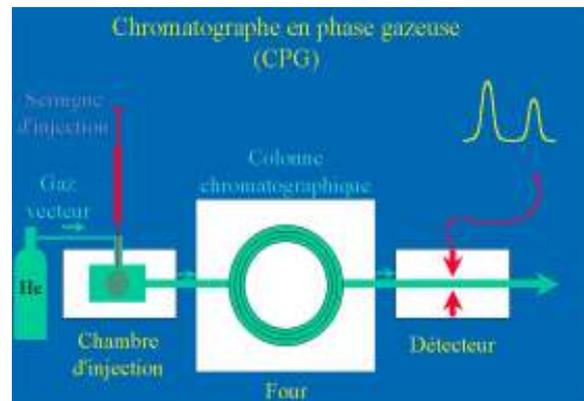


Figure 11 : Le chromatographe en phase gazeuse HP 5890 Series II et schéma de son principe

Le mélange à analyser est introduit au moyen d'une seringue dans un premier four chauffé aux environs de 250°C : la chambre d'injection. Le mélange se volatilise dans la chambre et passe dans le circuit sous forme de gaz. Le mélange gazeux est ensuite entraîné par le gaz vecteur dans le four principal et pénètre dans la colonne chromatographique. La colonne est l'élément séparateur dont la paroi intérieure est recouverte d'une mince couche séparatrice. En passant dans la colonne, les constituants de l'échantillon interagissent avec

La quantification des tocophérols est précisée par la mesure de la densité optique DO des standards Merck (Darmstadt, Allemagne) à la longueur d'onde indiquée pour laquelle le coefficient d'extinction ϵ est connu en g/100ml de méthanol.

$\epsilon^{1\%}$ d' α tocophérol (292 nm) = 76, DO = 0,52

$\epsilon^{1\%}$ de γ tocophérol (298 nm) = 91, DO = 0,638

Les tocophérols sont exprimés en mg par 100g d'huile.

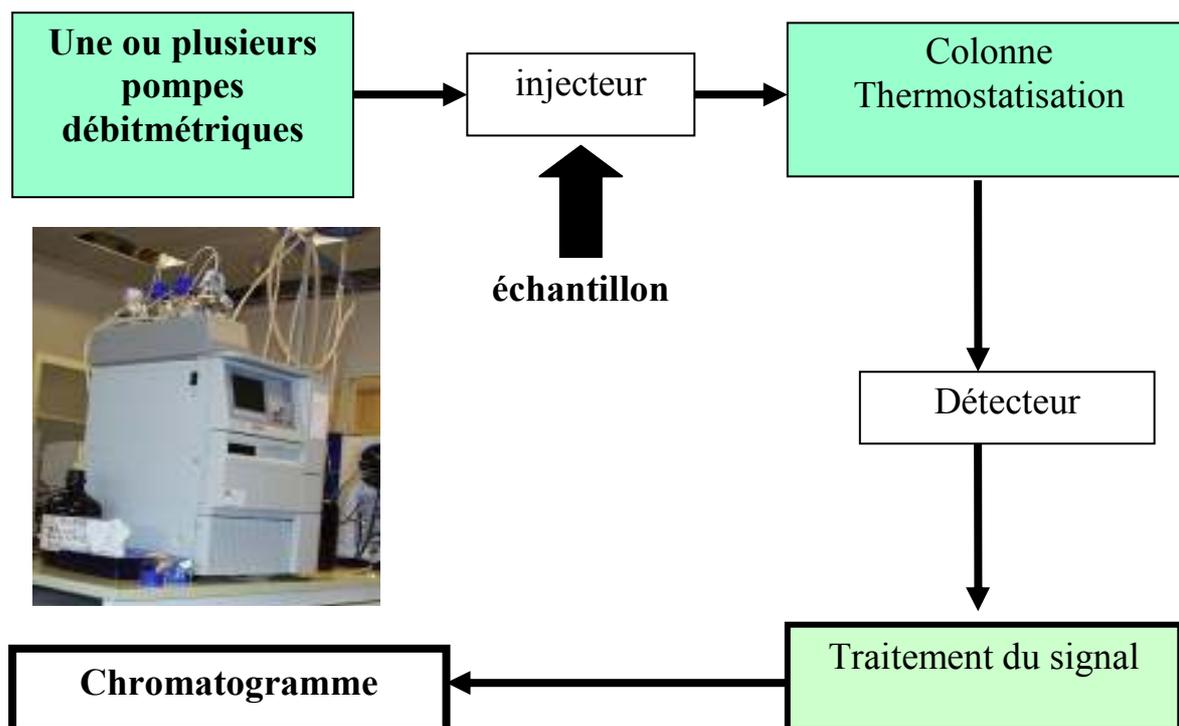


Figure 12 : Schéma d'une HPLC et son principe

IV-6- Dosage des polyphénols totaux :

Les polyphénols totaux sont dosés par le suivi de leur capacité à réduire les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, contenus dans le réactif de Folin, en oxydes de tungstène et molybdène. Ces derniers présentent une coloration bleutée mesurée à 760 nm. 200 μ l (0,2ml) d'huile sont mélangés avec 400 μ l (0,4ml) d'un mélange d'eau/méthanol (25/75). Le mélange est placé au vortex pendant 1min pour extraction des polyphénols dans le milieu méthanolique ; puis 200 μ l (0,2ml) de dichlorométhane sont ajoutés pour permettre à la partie huileuse de passer dans la phase inférieure et faciliter ainsi le recueil de 200 μ l de surnageant méthanolique. 800 μ l de réactif de Folin dilué 10 fois dans l'eau sont

ajoutés et le mélange est laissé 2min à T° ambiante avant d'ajouter 1ml de carbonate de sodium (75g/L). Le mélange est chauffé 15min à 50°C puis analysé à 760nm.

L'étalonnage externe utilise l'acide gallique entre 0 et 250mg/L du mélange méthanol-eau (0 ; 50 ; 100 ; 250 qui est directement mélangé au Folin. La droite d'étalonnage externe est utilisée en n'oubliant pas que dans l'essai, les polyphénols de l'huile sont dilués deux fois au cours de l'extraction (Singleton et al, 1999).

IV-7- Analyse spectrale par spectroscopie de fluorescence -3D

Des spectres de fluorescence sont réalisés aux longueurs d'onde d'excitation comprises entre 270 à 440nm (avec un pas de 2 nm) et aux longueurs d'onde d'émission allant de 280 à 700nm (pas = 2 nm), sur des huiles d'olive diluées dans de l'éthanol à 95% (Prolabo, France).

L'appareil utilisé est un Xenius (SAFAS, MONACO) et les mesures ont été faites en fluorescence classique dans des cuves en quartz.



Figure 13 : Spectrofluorimètre SAFAS SP 3000 et de son portoir

La source de lumière est une lampe à Xénon qui délivre une large bande de lumière, de l'UV (250nm jusqu'au rouge. Il y a deux monochromateurs qui permettent de sélectionner les longueurs d'onde, l'un pour l'excitation et l'autre pour l'émission. De même, les fentes à l'excitation et à l'émission sont réglées séparément.

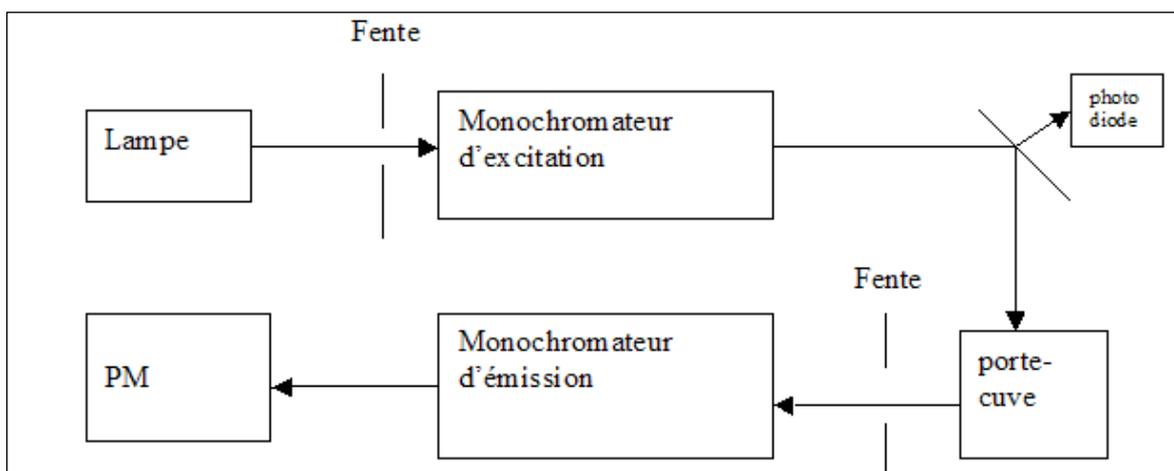


Figure 14 : Schéma du principe d'un spectrofluorimètre (Van Mussenbroek, 2004)

La lumière qui sort du monochromateur d'excitation tombe sur un miroir semi transparent. La majorité est réfléchi, et elle tombe sur l'échantillon (dans le porte-cuve). Une petite partie est récupérée par la photodiode. En divisant le signal reçu par le photomultiplicateur (PM) par celui de la diode, l'intensité de la lumière est « normalisée » ; on peut ainsi faire abstraction d'une éventuelle variation de l'intensité de la lumière (la lampe ne délivre pas forcément une lumière constante dans le temps).

Contrairement à l'absorbance, les mesures en fluorescence sont absolues (pas de référence) ce qui veut dire que la possibilité d'observer des artefacts est plus grande. Quand le PM voit un signal, ce n'est pas forcément la fluorescence du composé recherché. La lumière émise par l'échantillon peut notamment provenir de phénomènes de diffusion optique.

Caractéristiques des spectres :

Réglage de photomultiplicateur (PM voltage)= 800

Pas= 2 nm

Temps d'acquisition = 0,1 seconde

Trois répétitions ont été faites pour chaque échantillon.

Une gamme de standards de chlorophylle (Sigma–Aldrich, USA) est préparée à des concentrations différentes à partir de la solution mère de chlorophylle à 100mg/l d'éthanol.

Une courbe d'étalonnage externe est alors établie.

Chlorophylle a (mg/L)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010		
Chlorophylle b (mg/L)	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,135.

V- METHODES CHIMIOMETRIQUES APPLIQUEES

La chimiométrie est le domaine de la chimie où l'on utilise des méthodes mathématiques, informatiques et statistiques pour extraire l'information utile des données chimiques. Ces données sont représentées et visualisées par des vecteurs, des matrices, des cubes ou des « hyper-cubes » dans le cas des données multi-voies (Bertsh et al, 1981; Kellner, et al, 1998).

Les méthodes d'analyses multidimensionnelles facilitent l'interprétation et l'utilisation des grands tableaux de données, qui contiennent un nombre important de variables mesurées pour un nombre d'individus élevé. Ces méthodes chimiométriques peuvent être :

- descriptives (analyse qualitative ou exploratoire), comme l'analyse en composantes principales (ACP) qui met en évidence les relations existant entre les variables et les échantillons;
- discriminantes, qui ont pour objectif de rechercher la meilleure séparation possible des différents groupes prédéfinis d'échantillons. La sélection de variables pour atteindre ce but est possible, mais pas systématique;
- prédictives (de régression ou analyse quantitative), permettant d'estimer une ou plusieurs caractéristiques d'un échantillon à partir d'autres mesures effectuées sur le même échantillon, comme la régression en composantes principales, (Bertrand et al, 2000) ou la régression PLS (« Partial Least Squares », ou régression des moindres carrés partiels). Toutes ces méthodes d'exploitation statistique sont très clairement détaillées dans la littérature (Bertrand et al, 2000 ; Vigneau et al, 2000 ; Naes et al, 2002). C'est pourquoi, dans la présente étude, les principes de ces techniques ne seront que brièvement décrits à chaque fois qu'elles seront utilisées.

V-1- Méthodes exploratoires

V-1-1- L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est considérée comme la méthode de base de l'analyse des données multidimensionnelles, lorsque toutes les variables observées sont de type numérique, et que l'on veut voir s'il y a des liens entre ces variables et entre les échantillons. Elle a pour objet la description des données contenues dans un tableau à n lignes (individus) et p colonnes (variables) (Bouroche et Saporta, 2002).

L'ACP est une méthode d'analyse "factorielle" classique utilisée pour la réduction du nombre de dimensions. Elle consiste en un calcul de combinaisons linéaires des variables de départ, et elle est particulièrement adaptée à l'étude exploratoire des données spectrales, même si elle peut être appliquée à tout type de données. Elle permet de remplacer les variables d'origine (absorbances, ou autre), fortement redondantes, par des variables synthétiques (facteurs ou variables latentes), les *composantes principales*, qui contiennent la quasi-totalité de l'information, et qui ont l'avantage d'être *orthogonales* entre elles (d'où la résolution des problèmes liés à la colinéarité), et classées par ordre décroissant de variance (d'où la réduction de dimensionnalité, une variance « faible » étant associée au bruit dans les données, et pouvant donc être éliminée sans perdre d'information).

A l'aide de l'ACP, il est souvent possible de condenser la collection spectrale dans des proportions très importantes : 20 composantes sont en général largement suffisantes (même souvent trop) pour résumer l'information utile, et la taille de la matrice des données peut être réduite par un facteur de 10 à 100 ou plus.

L'ACP peut être réalisée par la *décomposition en valeur singulière* ou "Singular Value Decomposition" (SVD) qui décompose une matrice de données X en matrices orthonormées (indépendantes- linéaires), qui explore à la fois l'espace des lignes et l'espace des colonnes. Cette décomposition de matrice est basée sur les calculs des vecteurs (axes) correspondant aux plus importantes sources de variabilité présente dans X (Roggo, 2003). Les vecteurs liés à l'espace des lignes de X sont désignés sous le nom de "Scores" (Coordonnées Factorielles) et ceux liés à l'espace des colonnes de X sont connus sous le nom de "Loadings" (Contributions Factorielles).

Chaque composante principale se caractérise donc par trois ensembles de caractéristiques complémentaires: la variance qui y est associée, les contributions factorielles (ou "loadings") décrivant les contributions des variables initiales à cette composante, et les coordonnées factorielles (ou "scores ") décrivant la position ou les coordonnées des échantillons sur cette composante principale (Dunteman, 1989).

L'interprétation des résultats d'une Analyse en Composantes Principales est habituellement assurée par la visualisation des scores et des loadings (Beckwith-Hall et al, 2002).

Les données condensées résultants de l'ACP peuvent servir de variables de base à d'autres traitements statistiques tel que l'analyse discriminante ou la régression.

V-1-2- Analyse en Composantes Indépendantes (ACI)

L'objectif de l'ACP, souvent appliquée en chimiométrie pour l'analyse exploratoire des données, est de trouver des vecteurs orthogonaux selon lesquels la dispersion des individus est maximale.

L'Analyse en Composantes Indépendantes (ACI) est l'une des techniques qui ont été développées pour extraire les signaux fondamentaux "purs" à partir d'un ensemble de signaux constitués des mélanges de ces signaux purs dans des proportions inconnues.

L'ACI est une méthode de transformation linéaire récemment développée, dans laquelle la représentation désirée est celle qui minimise la dépendance statistique des composantes. Cette méthode cherche des directions dans le nouvel espace telles que les vecteurs résultants soient statistiquement indépendants, et pas seulement non-corrélés (Stone, 2002). Ce qui distingue l'ACI d'autres méthodes, c'est qu'elle recherche les composantes qui sont à la fois *statistiquement indépendants* et *non gaussiens* (Hyvärinen *et al*, 2001).

Sur des mélanges simulés de données en présence de bruit, l'ACI extrait des composantes presque identiques aux signaux purs. Une fois appliquée sur des données spectroscopiques de mélanges en fluorescence, l'ACI donne des composantes qui reflètent les spectres de différences entre les signaux purs (Westad et Kermit, 2003).

Une matrice de spectres peut être considérée comme série de signaux observés qui résultent d'une somme pondérée de spectres « source », et où les coefficients de pondération sont proportionnels aux concentrations des composés purs correspondants.

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_1 &= a_{11} \times \mathbf{s}_1 + a_{12} \times \mathbf{s}_2 \\ \mathbf{x}_2 &= a_{21} \times \mathbf{s}_1 + a_{22} \times \mathbf{s}_2 \quad \text{etc...} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{ou, en notation matricielle : } \mathbf{X} = \mathbf{AS} \quad (2)$$

\mathbf{X} est la matrice des spectres observés, \mathbf{S} est la matrice des spectres « source », et \mathbf{A} est la matrice des coefficients de mélange, liée aux concentrations correspondantes.

V-1-2-1- Principe de l'Analyse en Composantes Indépendantes

Nous supposons posséder n observations notées x_1 à x_n que l'on peut modéliser de la façon suivante (Cardoso, 1999):

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{S}$$

où $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ matrice des observations ou des données

$\mathbf{S} = (s_1, s_2, \dots, s_q)^T$ matrice des signaux sources

\mathbf{A} est la matrice de mélange

Une observation x_i ($i=1$ à n) est une combinaison linéaire des q sources s_j ($j=1$ à q). On parle alors de mélange instantané selon un système linéaire :

$$x_n = \sum_{q=1}^q a_{nq} s_q$$

Le but de l'analyse en composantes indépendantes est de trouver la matrice \mathbf{B} qui est l'inverse de la matrice de mélange \mathbf{A} de telle sorte que l'on puisse calculer:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{S}$$

Nous obtenons ainsi des estimations des sources s'_1 à s'_q .

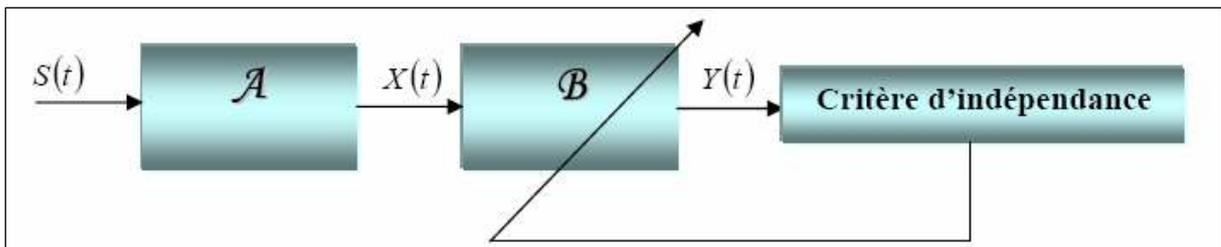


Figure 15 : Principe de séparation des sources dans le cadre de mélanges instantanés.

Cette matrice de séparation \mathbf{B} est déterminée à partir des observations $\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ (mélanges des sources \mathbf{S}) de telle sorte que les sources estimées $\mathbf{S}' = \mathbf{Y} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{X}$ soient les plus indépendantes possibles.

L'hypothèse a priori qui nous permettra d'estimer \mathbf{B} , et donc \mathbf{A} et \mathbf{S} , à partir de la seule matrice \mathbf{X} est l'indépendance statistique des sources $\mathbf{S}(\mathbf{t}) = S_1(\mathbf{t}), S_2(\mathbf{t}), \dots, S_n(\mathbf{t})^T$.

Par conséquent, la matrice de séparation \mathbf{B} va être estimée de façon à rendre les composantes du vecteur $\mathbf{Y}(\mathbf{t})$ indépendantes.

V-1-2-2- Algorithmes standard de séparation de sources : L'Algorithme JADE

Plusieurs algorithmes sont disponibles pour réaliser l'Analyse en Composantes Indépendantes (ACI), parmi lesquels figurent l'algorithme JADE (Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices) (Cardoso, 1999).

L'algorithme JADE permet de rechercher q composantes indépendantes à partir de n observations à valeurs réelles en estimant la matrice de mélange \mathbf{A} de dimension $n \times q$ avec des éléments a_{nq} (Cardoso, 1999).

JADE est un algorithme qui ne travaille pas directement sur les données mais sur des matrices qui résument des propriétés statistiques des données. Cet algorithme optimise les cumulants du deuxième et quatrième ordre des données et, bien qu'il soit connu comme étant lent, il n'exige aucune recherche de gradient et par conséquent, évite les problèmes de convergence vers de faux optima qui se produisent parfois avec d'autres algorithmes.

Les $q \leq n$ composantes indépendantes extraites, sont de variance unitaire et ne sont pas ordonnées comme les composantes principales d'une ACP.

V-1-3- PARAFAC

PARAFAC (Parallel Factor Analysis) (Bro, 1997; Bro, 1998) est l'une des méthodes disponibles pour l'analyse multi-voie des données, c'est-à-dire., des données qui se présentent sous forme de cube ou d'hyper-cube. De telles données se produisent quand le « signal » mesuré sur chaque échantillon n'est pas un vecteur (rangée unidimensionnelle), mais une matrice (rangée bidimensionnelle) ou une rangée N -dimensionnelle avec $N > 2$. Ce genre de données peut être produit dans le laboratoire par plusieurs techniques. Par exemple, la méthode HPLC-DAD (chromatographie liquide de haute performance avec un détecteur de barette de diodes), LC-MS ou GC-MS (chromatographie en phase liquide ou gazeuse, couplée à un spectromètre de masse) produit un spectre complet à chaque temps de rétention dans le chromatogramme pour chaque échantillon. Donc, le signal correspondant à un échantillon est une matrice, et en regroupant les échantillons, on obtient

un cube de données. Une autre technique analytique qui produit des données multi-voies, est la spectroscopie de fluorescence-3D.

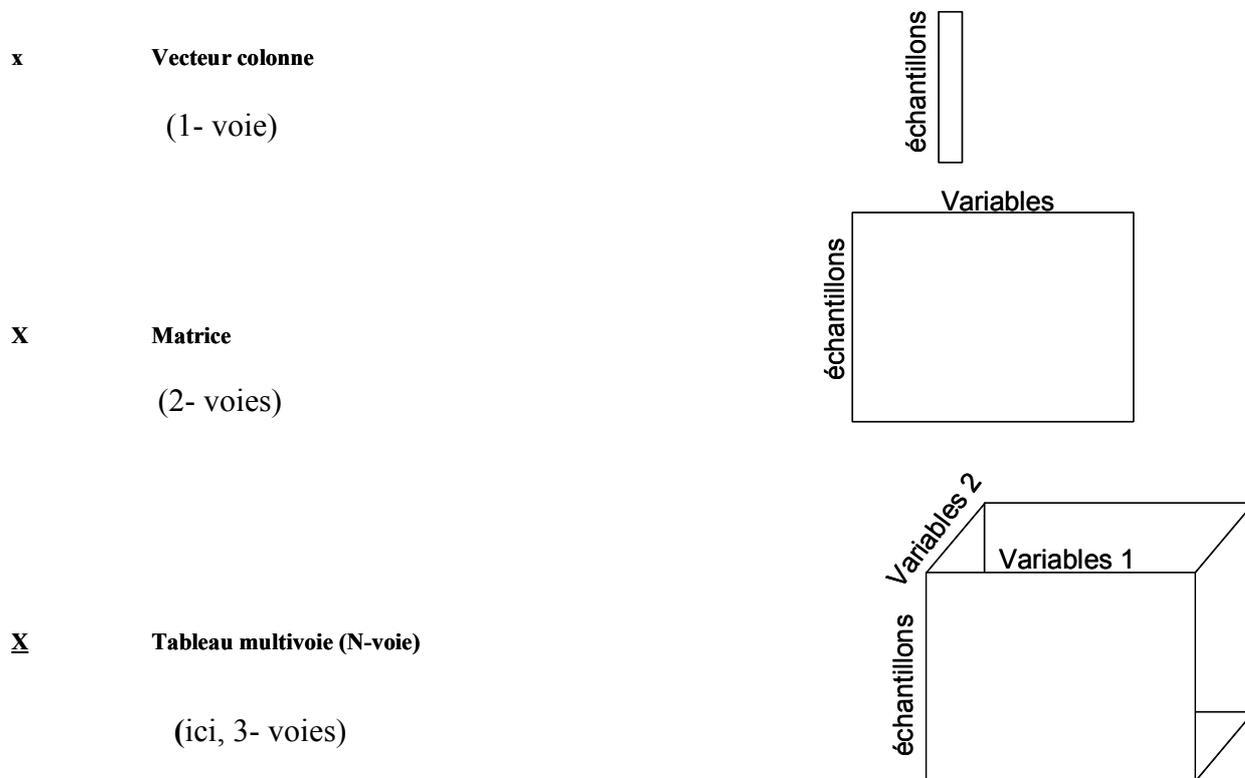
Dans ce cas-ci, pour chaque échantillon, plusieurs spectres d'émission sont acquis à différentes longueurs d'onde d'excitation. Les spectres d'émission sont regroupés dans une matrice, chaque ligne représentant une longueur d'onde d'excitation, et chaque colonne une longueur d'onde d'émission. On aboutit à une matrice d'excitation-émission (MEE) qui peut être représentée comme une surface de fluorescence, avec les longueurs d'onde d'excitation le long de l'axe des abscisses (x), l'émission le long de l'axe des ordonnées (y) et l'intensité du signal le long de l'axe z (Ingle et Crouch, 1988).

Bien que ces données soient parfois analysées par des méthodes standards multi variées telles que l'analyse en composante principale (ACP) ou la régression au sens des moindres carrés partielle (PLS) « en dépliant » chaque matrice d'excitation-émission (MEE) pour donner un vecteur, les techniques multi-voies telles que PARAFAC donnent souvent des résultats plus pertinents.

La décomposition PARAFAC peut être considérée comme une généralisation de l'analyse factorielle d'ordre deux (comme l'ACP) aux tenseurs d'ordre N ($N \geq 3$). Elle fut introduite par Harshman en 1970, qui s'est basé sur le principe des Profils Proportionnels et Parallèles (PP) proposé par Cattell en 1944. Ce principe énonce que si deux (ou plusieurs) modèles d'ordre deux sont décrits par le même ensemble de vecteurs composants, tels que seuls les poids changent d'un modèle à l'autre, ces vecteurs composants conduisent alors à un nouveau modèle unique au sens de la rotation (Bro, 1998).

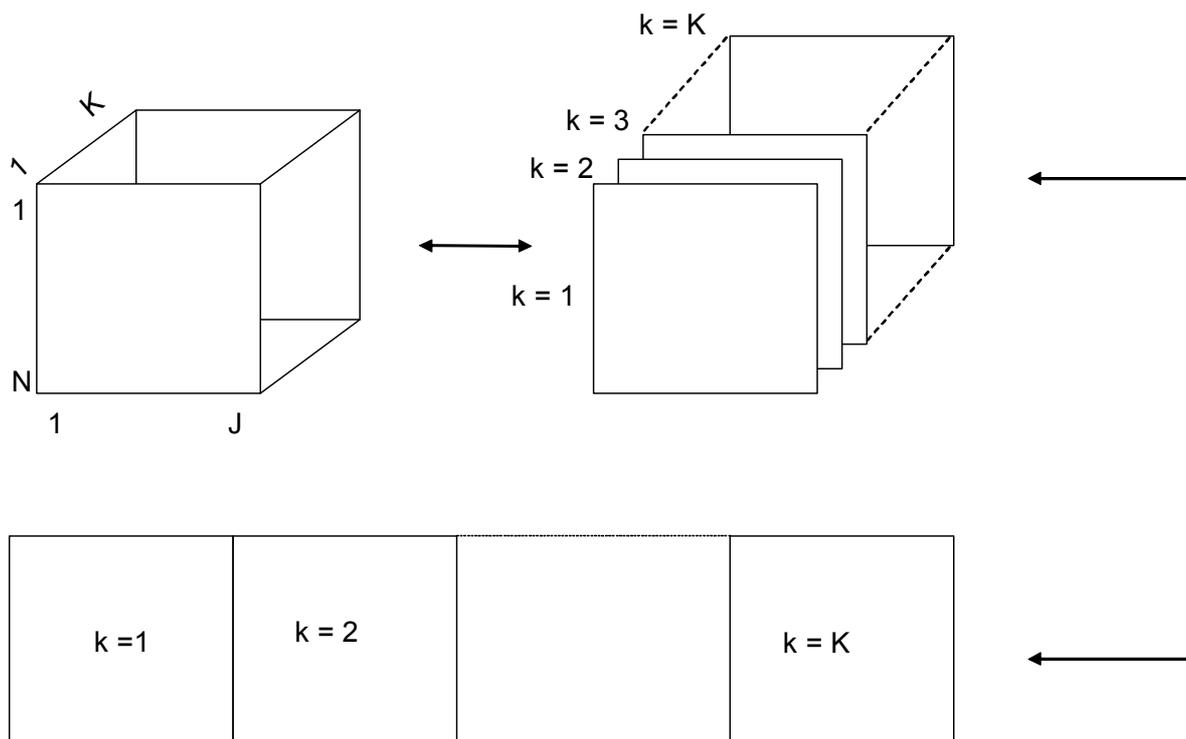
V-1-3-1 Données multi-voie

Les données sont représentées sous forme de cube selon le schéma :



Dépliage des tableaux multivoie

Les tableaux multivoie sont dépliés soit, en les regroupant les uns sous les autres en forme de cube, soit, en les concaténant par lignes.



V-1-3-2 Formulation mathématique du modèle PARAFAC

Le modèle PARAFAC consiste en une décomposition trilineaire d'un cube de données selon les trois modes suivants : individus (échantillons), longueurs d'onde d'excitation et longueur d'onde d'émission. PARAFAC s'écrit :

Données 3-voies \underline{X} (I,J,K) :

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}$$

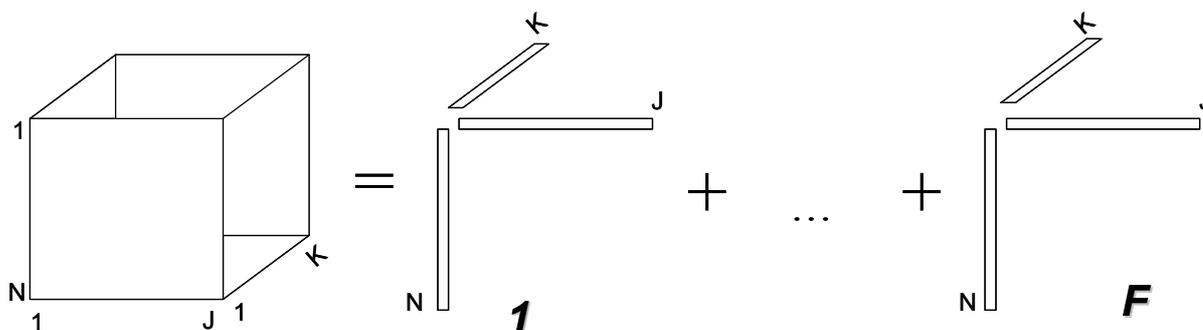
avec : a_{if} : élément des scores (échantillons)

b_{jf} : élément des longueurs d'onde d'émission

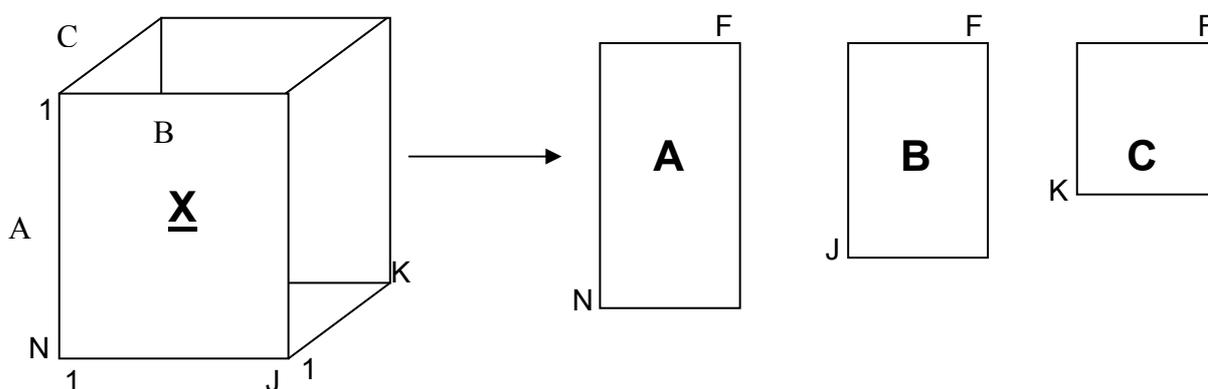
c_{kf} : élément des longueurs d'ondes d'excitation

F : nombre de facteurs utilisés dans le modèle PARAFAC.

Ce modèle minimise la somme des carrés des résidus.



Décomposition de cube « hyper-cube » avec PARAFAC



A ($N \times F$) : Matrice des « scores »

(où des « loadings » sur le premier mode)

B ($J \times F$) : Matrices des « loadings » sur le 2ème mode

C ($K \times F$) : Matrices des « loadings » sur le 3ème mode

Contrairement à l'ACP, les facteurs ne sont, en général, pas orthogonaux

V-2- Méthodes discriminantes

V-2-1- Analyse Canonique Discriminante (ACD) :

Tandis que l'ACP crée une nouvelle série de variables qui maximise la dispersion des individus (échantillons), l'Analyse Discriminante Canonique (ACD) est une méthode qui crée une nouvelle série de variables qui maximisent la dispersion des barycentres des groupes prédéfinis d'individus (Cooley et Lohnes, 1971).

L'ACD est une méthode qui permet de comparer des groupes à l'aide de plusieurs variables. Les groupes peuvent contenir un nombre différent d'individus. L'Analyse Canonique Discriminante a pour but :

- la séparation des groupes
- le classement, c'est-à-dire l'affectation des individus au groupe dont il est le plus proche.

Chaque facteur discriminant est une fonction linéaire (fonction canonique discriminante) des variables d'origine, et peut être utilisée pour calculer un ensemble de "scores" discriminants.

Le nombre de fonctions discriminantes générées est égal à $\min(T-1, N)$, où T est le nombre de groupes et N est le nombre de variables originales.

Pour chaque fonction discriminante, les corrélations entre les n observations pour chacune des N variables originales et n scores discriminants (souvent appelée la structure canonique) peuvent être utilisées pour interpréter les caractéristiques de l'ensemble de données décrites par une fonction discriminante (Matthew et al, 1994).

V-2-2- Orthogonalisation Directe (OD) :

L'Orthogonalisation Directe (Andersson, 1999) est un prétraitement multivarié qui a été proposé pour enlever de l'ensemble des données, les variations systématiques qui sont orthogonales au phénomène étudié. La méthode a été proposée pour améliorer la régression en traitant préalablement la matrice **X** avant de procéder à une régression multivariée sur un vecteur **y** ; ou pour améliorer la discrimination en enlevant des variations de **X** non liées à la matrice **Y** des groupes prédéfinis.

Le principe de l'Orthogonalisation Directe (OD) est d'établir un modèle avec des composantes orthogonales à la variable dépendante (y ou Y). L'OD assure que l'information dans X corrélée à y n'a pas été enlevée pendant le prétraitement.

V-3-Méthodes prédictives

Les méthodes de régression ont pour objectif de construire un modèle d'étalonnage qui permet de prédire au mieux des valeurs d'une ou plusieurs variables quantitatives y représentant les concentrations en analytes à partir de spectres mesurés sur de nouveaux échantillons X , à l'aide des techniques statistiques multidimensionnelles comme la régression au sens des moindres carré partiels, PLS (Partial Least Squares regression).

V-3-1-La régression PLS (*Partial Least Squares regression*) est une méthode de modélisation linéaire, qui consiste en une régression de la variable à prédire y sur des variables t_1, t_2, \dots, t_A qui sont des variables latentes (combinaisons linéaires de x_1, x_2, \dots, x_m) où m représente le nombre de colonnes de la matrice X des variables prédictives.

Les variables latentes en PLS sont construites pour maximiser la covariance entre X et y . Elles sont déterminées en tenant compte non seulement des variables prédictives mais aussi de la variable à prédire (Bertrand et al, 2000).

On peut calculer n vecteurs t , mais seuls les A premiers seront utilisés pour la régression, les autres seront éliminés. De cette façon, la variabilité sans intérêt est écartée et seule l'information utile est retenue dans le modèle.

$$y = X B$$

(B : Coefficients de régression du modèle PLS)

Les coefficients de régression sont utilisés pour prédire la valeur y_p d'un nouvel échantillon, pour lequel on a mesuré les variables x : (x = vecteur ligne)

$$y_p = x B$$

Un modèle de régression PLS est basé sur la relation entre y et un jeu de variables latentes orthogonales.

La procédure PLS basée sur l'algorithme de NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) est itérative et a donc l'avantage de permettre d'arrêter la construction du modèle lorsque le nombre de variables latentes est optimal, et donc d'éliminer du « bruit » du modèle de régression, soit par une procédure de validation croisée, soit par l'utilisation d'échantillons d'étalonnage et de validation (Vigneau et al, 2000).

L'élaboration du modèle d'étalonnage pour la prédiction des constituants correctement choisis se fait selon les étapes suivantes :

- * Sélection d'échantillons d'étalonnage et de validation;
- * Détermination des valeurs de référence associées à chacun de ces échantillons (données **y**) par la méthode de référence;
- * Enregistrement des spectres du jeu d'étalonnage (données **X**) ;
- * Calcul du modèle mathématique de prédiction ($y=f(x)$);
- * Validation du modèle de prédiction.

La validation croisée « leave-one-out » consiste à déterminer le nombre optimal de variables latentes à utiliser dans le modèle en se basant sur le seul jeu d'échantillons d'étalonnage, sans recourir à un jeu d'échantillons de validation séparé. La validation croisée est réalisée en enlevant successivement chaque échantillon du jeu d'étalonnage. Dans un premier temps, l'échantillon n°1 est écarté du jeu de taille n , et l'étalonnage est réalisé sur les $n-1$ échantillon restants et le modèle établi est testé sur l'échantillon 1 en comparant sa valeur prédite à sa valeur observée. Ensuite, l'échantillon 1 est ré-intégré et c'est au tour de l'échantillon 2 d'être écarté. De ce fait, la procédure se poursuit en écartant tour à tour chacun des échantillons de rôle de l'étalonnage, pour servir à tester le modèle (Naes et al, 2002). Une fois tous les échantillons testés, la procédure est répétée avec une variable latente de plus, et ainsi de suite jusqu'à ce que le nombre maximal de variables latentes soit atteint. La dimensionnalité optimale correspond au nombre de variables latentes donnant un minimum d'écarts entre les valeurs prédites et valeurs mesurées pour les échantillons écartés. Le critère statistique caractérisant la qualité du modèle est l'erreur quadratique de validation croisée, RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) dont la formule est :

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{iCV})^2}{n}}$$

On peut aussi travailler avec $\text{RMSECV \%} = \frac{\text{RMSECV}}{\bar{y}} \times 100$

pour avoir une idée de l'erreur relative moyenne, et regarder le coefficient de détermination calculé par validation croisée (CV) qui représente en fait le pourcentage de variance expliqué par le modèle.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_{icv} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

avec : y_i = la concentration observée.

\bar{y} = la concentration moyenne observée.

\hat{y}_{icv} = la concentration prédite par Validation Croisée pour l'échantillon retiré.

n = le nombre d'échantillons testés = le nombre d'échantillons dans le jeu d'étalonnage.

V-3-2-L'analyse discriminante par "Partial Least Squares" (PLS-DA) de la boîte à outils PLS-Toolbox a été utilisée pour établir un modèle permettant de classer au mieux les individus dans les groupes prédéfinis, basé sur leurs coordonnées sur les variables latentes (VLs). Le nombre optimal de Variables Latentes à retenir dans le modèle PLS-DA a également été déterminé par validation croisée de type "leave-one-out".

Dans le cas de PLS-DA, les variables Y ne sont plus quantitatives, mais qualitatives (variables binaires 0/1).

Les coordonnées des individus sur les Variables Latentes du modèle PLS-DA ont ensuite été utilisées pour calculer la matrice de confusion. Une matrice de confusion est un outil de visualisation typiquement utilisé dans les analyses supervisées, servant à mesurer la qualité d'une discrimination. Chaque colonne de la matrice représente les classes prédites, alors que chaque rangée représente les classes observées.

Logiciels :

Tous les calculs ont été réalisés en utilisant Matlab (MathWorks Inc., Natick, MA, Etats-Unis, 2005). En plus des programmes internes, les modèles PARAFAC ont été construits avec la toolbox Multi voies [Nway] de Andersson et Bro, (2000). L'Analyse en Composantes Indépendantes ACI a été calculée avec l'algorithme JADE (Cardoso, 1999). De plus, les données chimiques ont été traitées par Biplot "Biplot and Singular Value Decomposition Macros for Excel", 2002.

PARTIE III
RESULTATS ET
DISCUSSION

VI. Résultats des analyses chimiques

VI-1- Paramètres analytiques

Les résultats sont regroupés dans le tableau 14 suivi de l'analyse multivariée des données : ACP, ACD et OD.

Tableau 14 : Moyennes et écarts-type des critères chimiques de l'huile d'olive issue de régions oléicoles

	Acidité (%)	Indice de Peroxyde (meq O ₂ /Kg)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	ΔK	Indice d'Iode	Indice de Saponification	α Tocophérol (mg/100g)	γ Tocophérol (mg/100g)
1a/S	9.26 0.19	6.49 0.01	0.76 0.33	0.11 0.010	0.024 0.009	86.71 1.83	182.36 0.01	9.48 0.07	0.28 0.03
1b/S	3.60 0.34	0.01 0.02	0.77 0.13	0.08 0.001	0.014 0.008	84.06 2.74	196.37 0.01	15.30 0.69	0.34 0.02
1c/S	1.20 0.05	0.02 0.03	2.30 0.07	0.10 0.02	0.005 0.004	77.18 0.90	201.05 4.04	15.21 0.36	0.40 0.015
1d/S	4.76 0.15	6.19 0.01	1.50 0.17	0.16 0.007	0.028 0.004	78.86 1.28	195.21 2.02	25.12 0.34	1.02 0.005
1e/S	7.40 0.19	7.49 0.005	0.93 0.13	0.12 0.02	0.007 0.007	79.07 0.34	201.05 4.04	10.51 0.19	0.46 0.01
1f/P	7.41 0.31	8.03 0.05	1.06 0.06	0.11 0.008	0.003 0.001	80.38 1.81	192.05 3.78	14.64 0.37	0.56 0.01
1g/S	0.77 0.06	0.02 0.04	0.79 0.34	0.05 0.02	0.0005 0.00001	80.36 0.91	200.99 3.99	15.26 0.66	0.36 0.03
1h/S	3.25 0.07	11.48 0.02	2.20 0.30	0.16 0.003	0.023 0.014	80.61 1.65	196.71 5.80	14.78 0.26	0.76 0.03
2i/S	2.57 0.01	6.96 0.05	1.40 0.31	0.94 0.26	0.43 0.17	84.61 0.90	192.88 0.01	15.06 0.23	0.53 0.01
3j/S	1.75 0.005	32.83 0.57	1.77 0.43	0.17 0.01	0.029 0.019	85.61 0.05	191.74 4.01	10.30 0.07	1.23 0.04
3k/P	2.58 0.20	19.66 0.28	1.73 0.55	0.17 0.03	0.008 0.001	87.02 0.19	199.87 0.02	11.74 0.07	1.14 0.08
4l/P	1.74 0.01	7.48 0.02	0.27 0.04	0.07 0.004	0.008 0.001	85.12 0.90	194.03 2.03	17.77 0.20	1.3 0.03
5m/P	4.53 0.14	7.93 0.11	0.81 0.01	0.07 0.001	0.02 0.001	87.24 0.005	185.12 3.73	20.54 0.23	1.14 0.023
5n/P	9.23 0.06	2.03 0.05	0.96 0.13	0.19 0.04	0.07 0.002	81.74 0.18	183.03 5.57	28.00 0.22	1.31 0.01
5o/S	4.18 0.06	2.48 0.02	1.35 0.08	0.10 0.01	0.004 0.002	87.26 0.03	198.72 4.04	28.03 0.55	1.07 0.03
5p/S	3.21 0.06	13.7 0.26	1.80 0.67	0.08 0.009	0.0048 0.004	83.02 1.84	189.35 6.06	16.16 0.12	0.89 0.03

VI-1-1- Interprétation des paramètres analytiques

- *Acidité*

D'après le tableau 14, le pourcentage de l'acidité des huiles des régions 1 et 5 dépassent souvent les limites établies par le Conseil Oléicole International (COI) (2003), qui se situent entre 1 et 3,3% et sont largement les plus élevées dans 1a/S et 5n/P. Ces deux huiles sont extraites à partir des systèmes de centrifugation et de presse respectivement, et dont les olives n'ont subi aucun traitement autre que les opérations de lavage, de broyage, de décantation, de centrifugation et de filtration. Par ailleurs, l'échantillon 5m/P se caractérise par une acidité légèrement plus grande que 5o/S, et la différence est significative à 5% (0,0179).

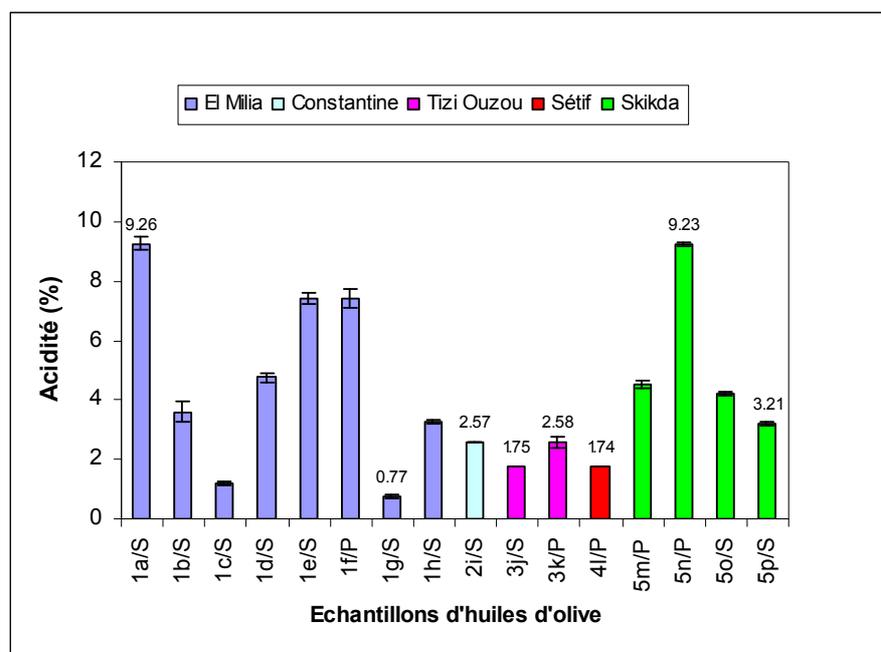


Figure 16 : Pourcentage d'acidité de l'huile d'olive selon les différentes régions

Des facteurs affectant défavorablement la qualité d'une huile d'olive peuvent être présents même aux premières étapes, par exemple, pendant la formation de l'huile dans le fruit. Des anomalies pendant le processus de la biosynthèse, des activités microbiennes et des conditions ambiantes sont toutes, liées à la formation de l'huile à une acidité élevée (Boscou, 1996). Par ailleurs, La meurtrissure du fruit, en raison de sa chute de l'arbre, crée des conditions favorables pour le contact des enzymes du fruit avec les substrats et le

développement de l'acidité lipolytique. Si les olives sont laissées pendant une longue période, des changements indésirables sont facilités.

D'autre part, des procédures d'extraction sont conçues pour obtenir le rendement le plus élevé possible d'huile. De telles pratiques produisent une gamme d'olives caractérisées par différentes acidités.

- **Indice de peroxyde**

Les huiles d'olive de la région d'El Milia (1) et de Skikda (5) présentent des teneurs en indice de peroxyde allant de 0,01 à 11,48 et de 2,03 à 13,7meqO₂/kg respectivement. En outre, l'analyse de la variance à un facteur ANOVA basée sur leur système d'extraction, révèle que les échantillons 3j/S et 3k/P renfermant respectivement des indices de peroxyde de 32,83 et de 19,66meqO₂/kg, sont significativement différents. Ces résultats sont plus élevés de ceux rapportés par Salvador et al (2003), qui ont obtenus des valeurs entre 7,8 et 12,9meqO₂/kg dans des huiles d'olive de différentes régions oléicoles au centre de l'Espagne.

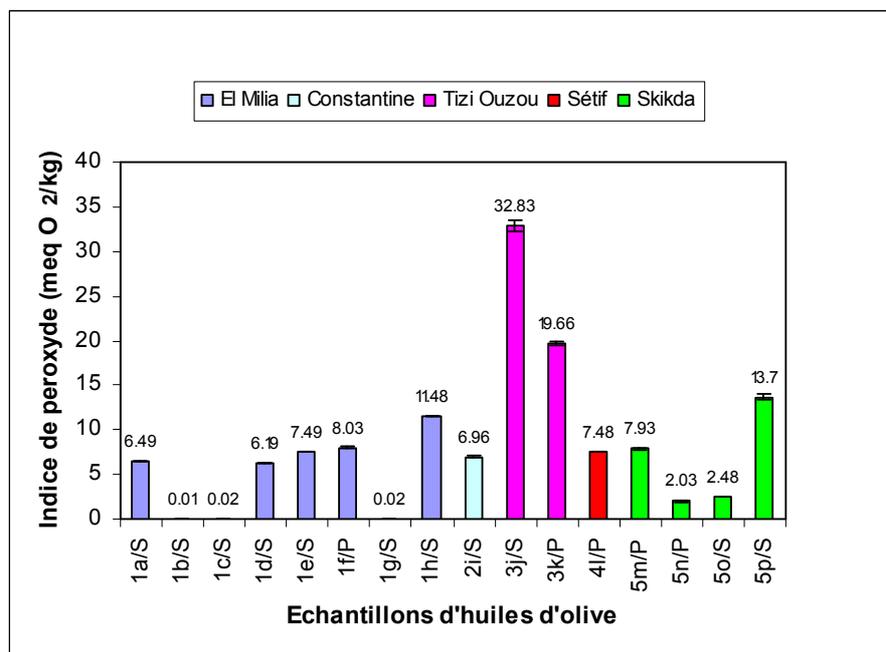


Figure 17 : Indice de peroxyde de l'huile d'olive selon les différentes régions

L'oxydation de l'huile d'olive commence après que les olives soient cueillies de l'arbre, et continue pendant le stockage des fruits et leur traitement. Dans une étude réalisée en Italie et en tenant compte de deux méthodes variées de stockage de l'huile d'olive, il a été établi que l'indice de peroxyde qui représente un des paramètres de qualité de l'huile d'olive, augmentait rapidement et au dessus de seuil toléré. A titre d'exemple, il passait en moyenne de 6meq/kg à 15,80meq/kg et jusqu'à même à 63,30meq/kg pour une variété étudiée. Par ailleurs, la même étude a révélé que les procédés technologiques adoptés durant le broyage des olives issues aussi bien d'une seule variété que d'un mélange de variétés n'avaient pas une grande influence sur l'augmentation de l'indice de peroxyde (Cecchi et al, 2006). Durant le stockage de l'huile d'olive, l'oxydation continue sous forme de mécanisme radical qui est soutenu par l'oxygène contenu dans l'espace libre des dépôts ou dissous dans l'huile. De plus, il a été démontré dans d'autres études, qu'il n'y a aucune différence entre les huiles d'olive extraites par les procédés de centrifugation et de presse (Caponino et al, 1999; Gimeno et al, 2002b; Salvador et al, 2003).

- ***Tocophérols***

La fraction de tocophérol a consisté essentiellement à l' α -tocophérol (>9mg/100g), tandis que seulement des quantités minuscules de γ -tocophérol étaient détectées. En effet, l'analyse des tocophérols indique des teneurs élevées en α -tocophérol (entre 9,48 et 28,03mg/100g) et faibles en γ -tocophérol (entre 0,28 et 1,31mg/100g); néanmoins, des différences significatives sont souvent notées entre les échantillons d'huiles. Les huiles provenant de la région de Skikda renferment les teneurs les plus élevées en α -tocophérol avec 28,03mg/100g, suivie de la région d'El Milia avec un taux de 25,12mg/100g. Par ailleurs, la région de Tizi-Ouzou se distingue par une faible quantité de 10,3 et 11,74mg/100g respectivement. En moyenne, la quantité présente en α -tocophérol dans l'huile d'olive est de 12 à 25mg/100g d'après Psomiadou et al. (2000).

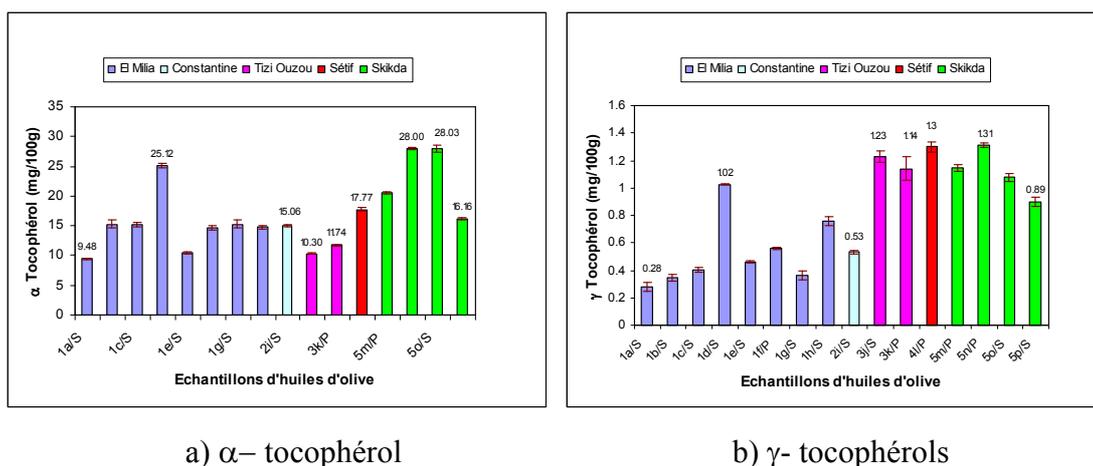


Figure 18 : Teneur des tocophérols dans l’huile d’olive selon les différentes régions

Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par Gutierrez et al (1999), qui ont trouvé des quantités importantes en α tocophérol dans l’huile d’olive qui varient entre 24 et 43mg/100g; alors que López Ortiz et al (2006) ont obtenu des teneurs en α et γ tocophérols entre 14,8 et 26,5 et entre 0 et 3,49mg/100g d’huile d’olive. Ces substances exercent le pouvoir et l'action antioxydante et viennent essentiellement de la graine de fruit (Psomiadou et Tsimidou, 1998; Ranalli et Angerosa, 1996). Selon Alasalvar et al (2003), la proportion des tocophérols est fonction de plusieurs facteurs tels que la nature de l’huile, l’origine géographique, la culture et le climat. Bien que les données scientifiques sur ce point soient relativement minces, il semble que la variété de l’olive et sa maturité ainsi que les conditions et la durée de la conservation jouent un rôle capital (Kiritsakis et Markakis, 1987; Psomiadou et al, 2000). Aparicio et Luna, 2002 ont estimé que la source majeure de variation des tocophérols est d’une part la variété dans 79% des cas et d’autre part l’interaction entre la variété et le stade de maturité dans 35%.

• **Extinction spécifique**

La mesure de l'absorbance à 232nm et à 270nm, indique que les résultats n'excèdent pas les limites fixées par le COI (2003) respectivement $\leq 2,60$ et $0,25$, à l'exception de l'échantillon 2i/S dont la valeur est $0,94$ à 270nm. Les diènes et les triènes conjugués sont proportionnels au degré d'oxydation des acides gras insaturés en particulier à ses teneurs respectives en acides oléique, linoléique et linoléinique (Gutiérrez et al, 1992 ; Sciancalepore, 1998). Ces deux paramètres fournissent des informations au sujet de la présence des diènes conjugués (K_{232}) et des triènes (K_{270}) formés pendant l'autoxydation d'huile en raison du décalage de la position des doubles liaisons. Même si la méthode est non spécifique pour les produits secondaires d'oxydation, elle donne un premier aperçu au sujet de la qualité d'huile (Caponino et al, 2005).

Ranalli et Angerosa (1996), et Kiritsakis (1998), signalent que l'origine géographique n'a aucune influence significative sur ces paramètres analytiques qui, sont fondamentalement affectés par des facteurs endommageant les fruits tels que l'attaque par les mouches, le matériel de la récolte, le transport et le stockage des olives.

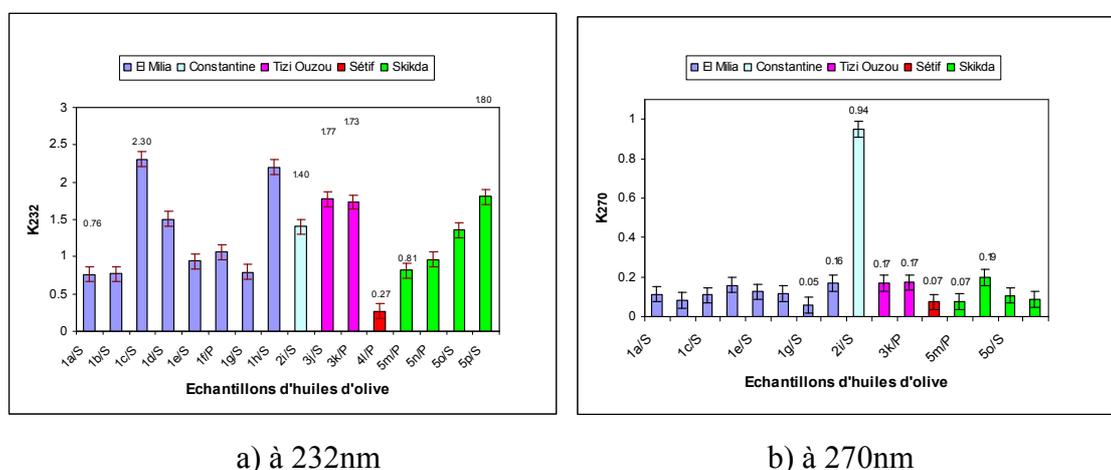


Figure 19 : Extinction spécifique de l'huile d'olive selon les différentes régions

Quant à la variation de l'extinction spécifique ΔK , nous remarquons une variabilité dans les teneurs parmi nos huiles, mais les valeurs restent comparables à celles fournies par le COI (2003). Cependant, ΔK de 2i/S est significativement plus grand ($P=0,0220$).

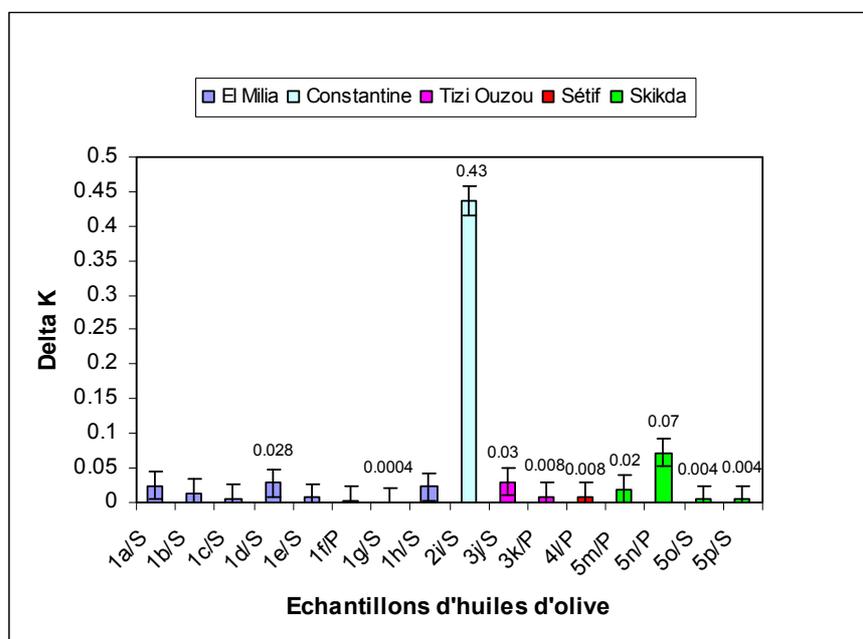


Figure 20 : Variation de l'extinction spécifique de l'huile d'olive selon les différentes régions

- **Indice d'iode**

La détermination de l'indice d'iode permet de déterminer le degré d'insaturation global des huiles. Nos résultats indiquent que la valeur moyenne de l'indice d'iode varie entre 77,18 et 86,71 dans l'huile d'olive d'El Milia, et entre 81,74 et 87,26 dans celle de Skikda et la différence est significative.

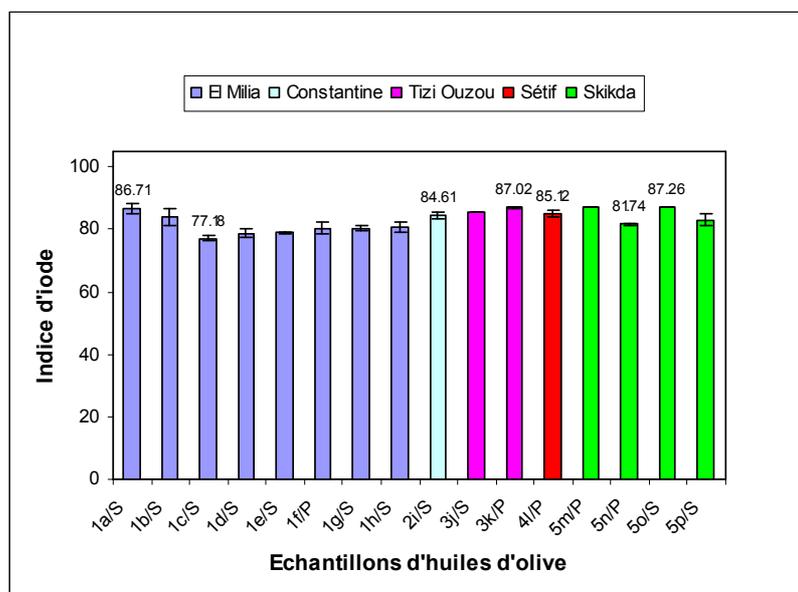


Figure 21 : Indice d'iode de l'huile d'olive selon les différentes régions

- **Indice de saponification**

La figure 22 révèle que l'indice de saponification dans nos échantillons d'huile d'olive de la région d'El Milia se situe entre 182,36 et 201,05 et la différence est significative au seuil de 5% ($P=0,0013$). Par ailleurs, les huiles d'olive de la région de Tizi Ouzou se caractérisent par un indice de saponification, significativement différents ($P=0,0247$).

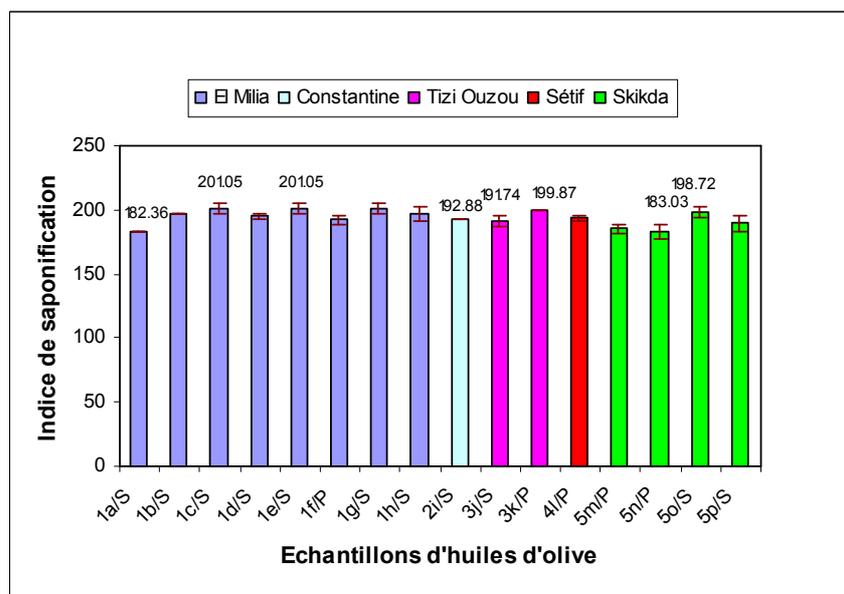


Figure 22 : Indice de saponification de l'huile d'olive selon les différentes régions

D'après Torres et Maestri (2006), les méthodes d'extraction, l'origine géographique et les facteurs climatiques influencent les caractéristiques chimiques des huiles. En revanche, Kiritsakis (1998), estiment que le lieu de culture n'a aucune influence significative sur ces paramètres analytiques (acidité, absorbances en UV et indice de peroxyde) qui sont fondamentalement affectés par des facteurs endommageant les fruits tels que l'attaque par les parasites (mouches) ou l'emploi de systèmes impropres pour la récolte ainsi que le transport et le stockage des olives. D'après Boskou (1996), les drupes blessées souffrent des actions de la lipase endogène et exogène, ainsi que des enzymes lipoxydase, qui peuvent modifier l'état d'oxydation et l'acidité des gouttelettes de l'huile. Les lipases sont la plupart du temps présentes dans la graine de fruit (et beaucoup moins dans le mésocarpe) et arrêtent leur activité à 0° C, tandis que les lipoxydases sont en activité à plus de -20° C. Les paramètres analytiques ci-dessus sont également influencés par des traitements technologiques (Ranalli et Angerosa, 1996). Vers la fin du traitement, les lipases et les lipoxydases sont presque entièrement trouvées dans l'effluent liquide (car elles sont hydrosolubles); donc, tout changement concernant ces paramètres pendant le stockage d'huile, est presque exclusivement à caractère chimique (Sciancalepore, 1998). Il a été montré que les valeurs des paramètres analytiques augmentaient de 9 à 12% après 6 mois et de 18 à 23% après 12 mois de stockage des échantillons d'huiles d'olive vierges. Quant aux données rapportées par Di Giovacchino (2000), elles indiquent que les huiles d'olive de divers procédés ne présentent pas de différence significative en acidité, en indice de peroxyde, en extinction spécifique dans la région de 270nm et dans l'évaluation organoleptique.

VI-1-2 Analyses multivariées des paramètres analytiques

• Analyse en Composante Principale (ACP)

L'interprétation des résultats de l'Analyse en Composante Principale (ACP), est basée sur la visualisation des scores et des loading, Nos données sont regroupées dans une matrice à 9 variables et à 16 individus dont les coordonnées factorielles sont centrées et réduites.

Tableau 15 : Pourcentage de variance pour chaque composante principale

CP	% Variance	Total
1	22,69	22,69
2	21,55	44,23
3	19,87	64,10
4	14,34	78,44
5	10,86	89,31
6	4,71	94,01

Selon le tableau 15, les trois premières composantes principales (CP) expliquent 64,10% de la variance totale des échantillons des cinq régions.

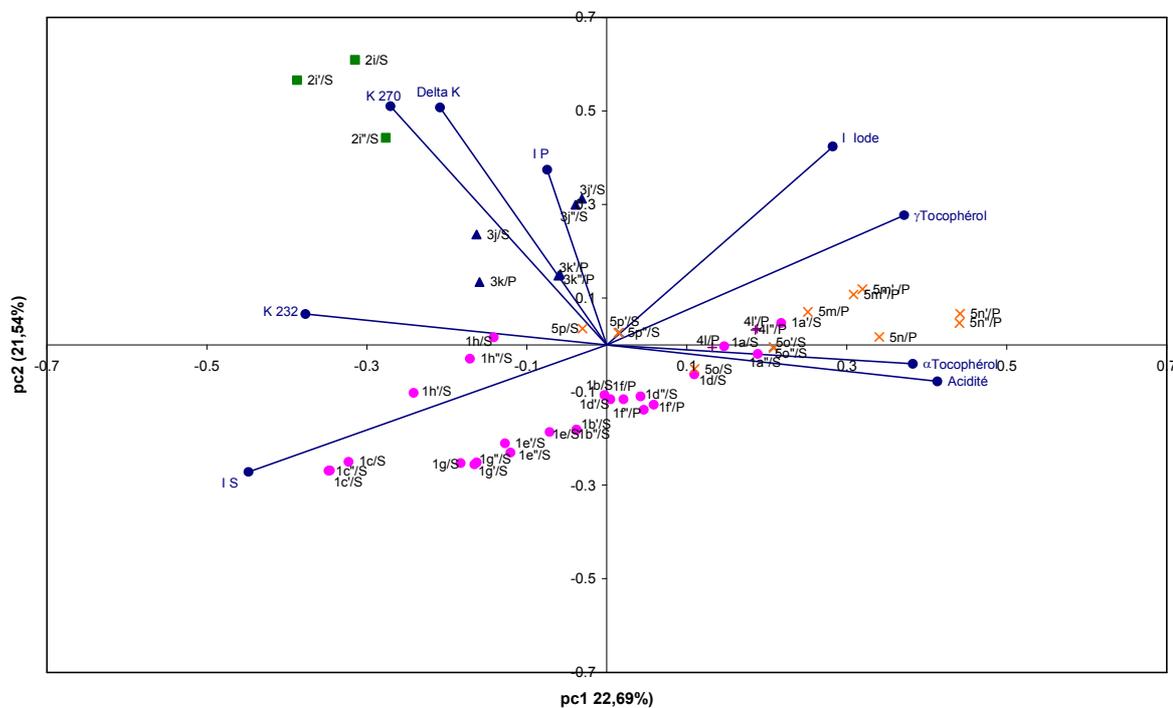


Figure 23 : Carte factorielle (Biplot) CP1 vs CP2 des huiles des différentes régions

La figure 23 présente les projections des différents échantillons sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2. Cette figure révèle 4 groupes de variables. Le premier, regroupe l'indice de peroxyde (IP), l'extinction spécifique à 270nm (K_{270}), et Delta K (ΔK); le second renferme l'acidité et α - tocophérol; le troisième, l'indice d'iode (II) et γ -tocophérol et le quatrième, l'indice de saponification (IS) et l'extinction spécifique à 232 (K_{232}).

La première composante principale CP1 qui explique 22,69% de la variabilité est dominée par les variables : acidité, α - et γ - tocophérols ainsi que l'indice d'iode (valeurs positives), et par l'indice de saponification et K_{232} (valeurs négatives).

La deuxième composante principale CP2 qui représente 21,54% de la variabilité totale traduit essentiellement l'opposition entre K_{270} , ΔK , IP et II (valeur positive) et IS (valeur négative).

Par ailleurs, cette figure, montre qu'un grand nombre d'échantillons appartenant à la région d'El Milia (1), possèdent des coordonnées factorielles négatives sur CP2 et sont positionnés le long de CP1. Ce sont des huiles extraites pour la plupart par le système de super presse à l'exception de l'huile 1f/P, qui est obtenue par le système de presse traditionnel. Nous signalons aussi que les échantillons de la région 5 possèdent des coordonnées factorielles positives sur PC1 et sont proches du zéro sur PC2. Quant aux échantillons 2i/S, ils sont bien séparés sur les deux premières composantes principales et sont associés aux variables K_{270} et ΔK dont la corrélation est de 84% (Tableau 16).

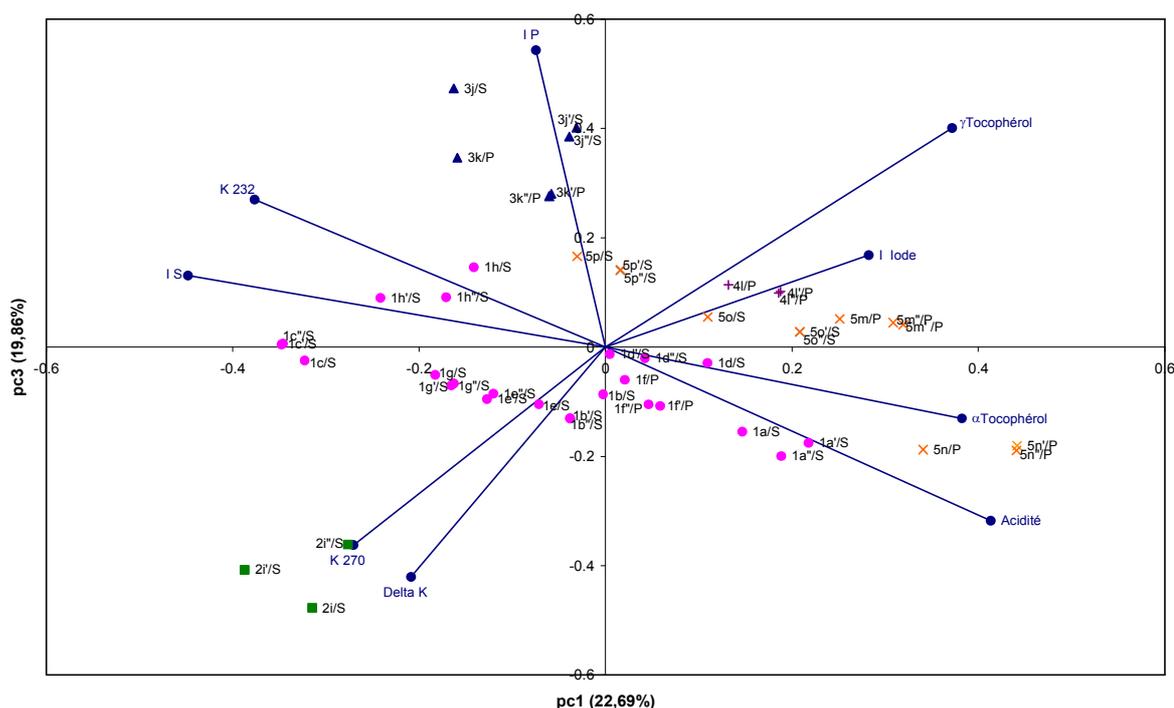


Figure 24 : Carte factorielle CP1 vs CP3 des huiles des différentes régions

Nous constatons dans la figure 24 que les échantillons 5n/P sont séparés des autres huiles de la même région 5, probablement dû à leur acidité élevée. L'observation est similaire pour les échantillons 1a/S. Ce sont des huiles qui proviennent de deux régions différentes et sont extraites à partir des systèmes de presse pour l'un et super presse pour l'autre, D'autre part, les échantillons provenant de la région de Constantine (2i/S), contribuent négativement aussi bien sur PC1 que sur PC3 et sont étroitement associés avec K_{270} et ΔK . Cependant, les huiles de la région 3 sont bien séparées et sont fortement liées à la variable IP. Ceci, est en accord avec les valeurs obtenues de ces variables et qui sont importantes.

Tableau 16 : Matrice de corrélation des paramètres chimiques

	Acidité	Indice de peroxyde	Indice d'iode	Indice de saponification	α -tocophérol	γ -tocophérol	K-232	K-270	Delta-K
Acidité	1								
Indice de peroxyde	-0.20	1							
Indice d'iode	-0.02	0.33	1						
Indice de saponification	-0.52	-0.09	-0.31	1					
α -tocophérol	0.15	-0.44	-0.01	-0.15	1				
γ -tocophérol	-0.07	0.44	0.37	-0.23	0.51	1			
K-232	-0.32	0.33	-0.28	0.18	-0.10	0.01	1		
K-270	-0.09	0.04	0.08	-0.05	-0.05	-0.10	0.14	1	
Delta-K	-0.07	-0.03	0.13	-0.12	-0.01	-0.12	0.01	0.84	1

Les résultats obtenus après analyse en composante principale effectuée sur les cinq régions, nous ont conduit à appliquer encore une fois une ACP en sélectionnant trois régions à savoir El Milia (1), Tizi Ouzou (3) et Skikda (5) afin de mieux distinguer les individus appartenant à chaque site.

Les figures qui suivent notent une distribution différentielle des huiles selon les sites quand elles sont projetées dans le nouveau plan notamment, CP1-CP2 et CP1-CP3, où 71,62% de l'information est stockée pour la région d'El Milia,

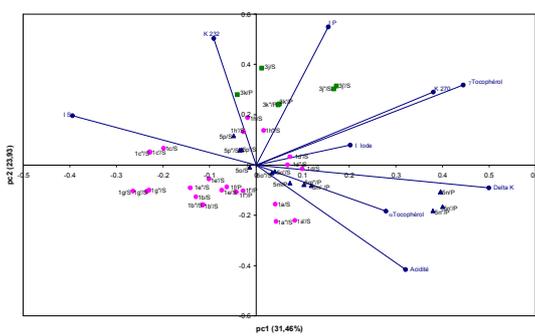


Figure 25a : Biplot CP1 vs CP2

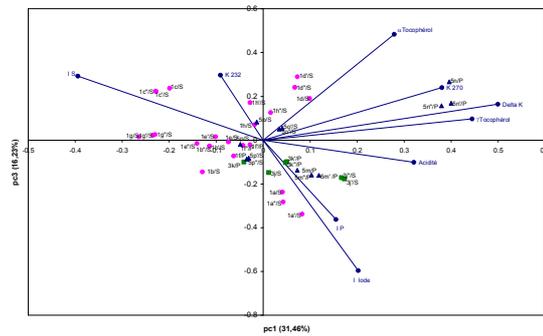


Figure 25b : Biplot CP1 vs CP3

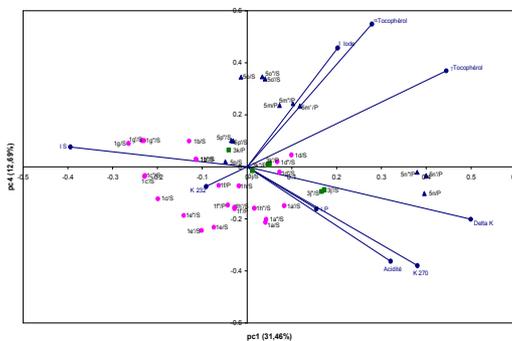


Figure 25c : Biplot CP1 vs CP4

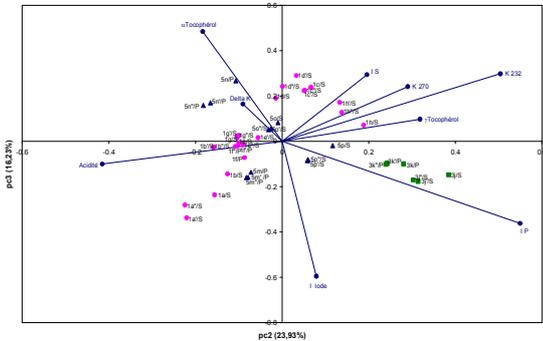


Figure 25d : Biplot CP2 vs CP3

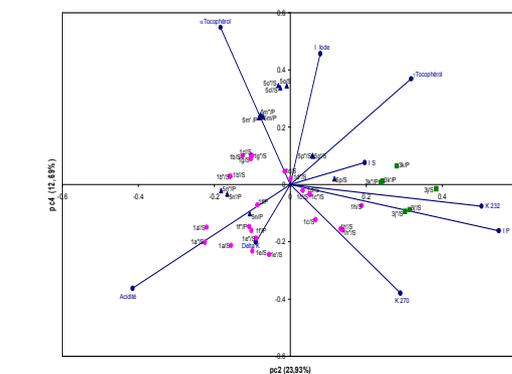


Figure 25e : Biplot CP2 vs CP4

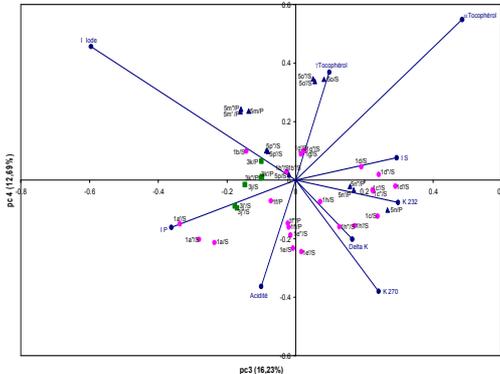


Figure 25f : Biplot CP3 vs CP4

Nous observons une distribution différentielle des échantillons selon les régions quand ils sont projetés sur CP1 notamment ceux appartenant à la région 1 d'El Milia et 5 de Skikda comme le montre les figures 25a, 25b et 25c ; ce qui nous amène à prédire que cette composante semble être fiable, Quant aux huiles provenant de la région 3 de Tizi Ouzou, elles sont mieux visualisées lorsqu'elles sont projetées sur CP2 selon les figures 25d et 25e.

• **Analyse Canonique Discriminante (ACD) :**

L'Analyse en Composante Principale montrant que les données obtenues selon l'origine géographique des huiles contiennent de l'information, une analyse discriminante multivariée des huiles a été faite par l'Analyse Canonique Discriminante (ACD). Cette méthode permet de distinguer les groupes d'huiles d'olive, décrit par des valeurs de nombreuses variables, en fonction des régions et des procédés d'extraction.

Pour cela, nous avons réalisé des représentations des individus dans un système à deux (2) dimensions selon des axes connus sous le nom d'axes canoniques comme le montre les figures suivantes.

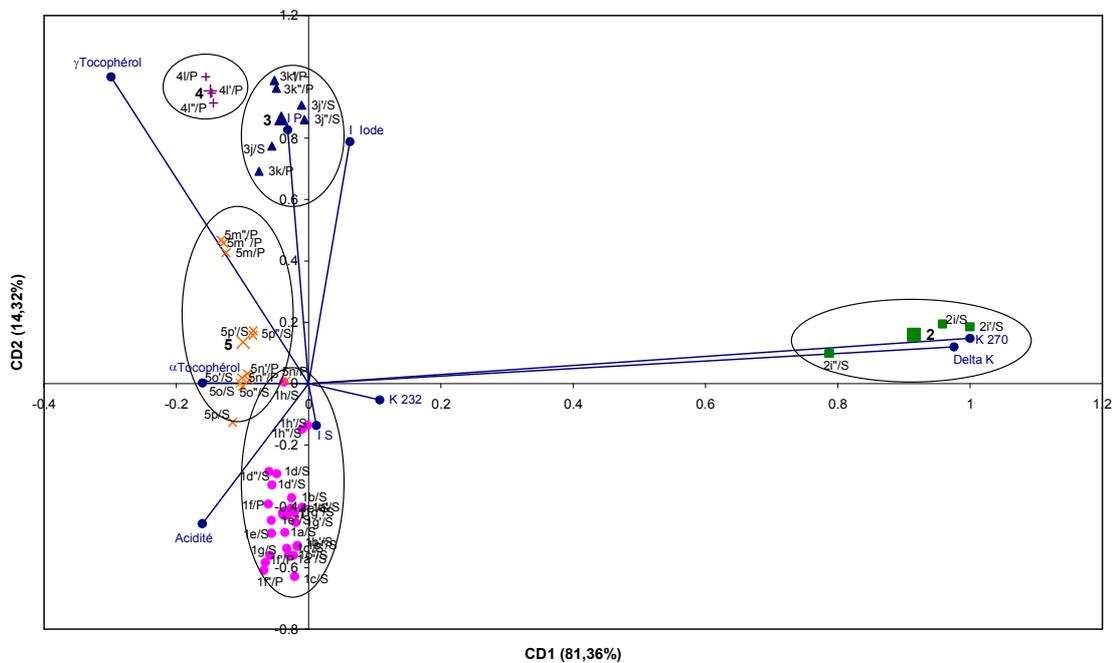


Figure 26 : Discrimination des groupes CD1 vs CD2 des huiles des différentes régions

La projection des individus et des variables sur les axes canoniques CD1-CD2, montre à la fois, une discrimination assez forte entre les variables et une différenciation assez nette entre les individus. En effet, nous observons une séparation bien distincte des groupes notamment, les huiles issues de la région 2 très proches de l'axe canonique 1 qui est expliqué par les variables K_{270} et ΔK . La seconde variable canonique (CD2), indique une discrimination des huiles appartenant aux régions 1, 3 et 4. De plus, cet axe est influencé positivement par l'indice de peroxyde, γ -tocophérol et l'indice d'iode, et négativement par l'acidité.

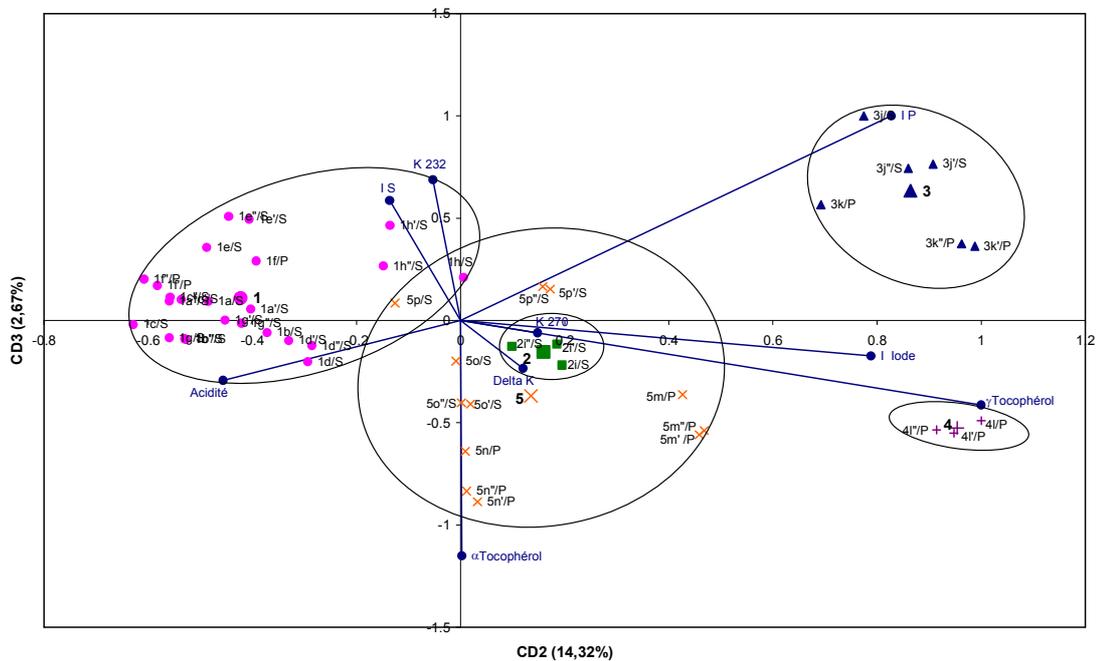


Figure 27 : Discrimination des groupes CD2 vs CD3 des huiles des différentes régions

Le plan des variables canoniques 2 et 3 (Figure 27) révèle une parfaite séparation de toutes les régions, à l'exception de la région 2 (Constantine) qui a été déjà séparée des autres par l'axe canonique 1 (CD1).

D'après les figures 26 et 27, il est clair que la région 2 est caractérisée par une extinction spécifique à 270nm (K_{270}) et une variation de l'extinction (ΔK) élevées; la région 3 par un indice de peroxyde grand ; la région 4 par des teneurs en γ -tocophérol supérieures. Quant aux régions 1 et 5, la séparation est basée beaucoup plus sur un ensemble de variables et non sur un constituant en particulier.

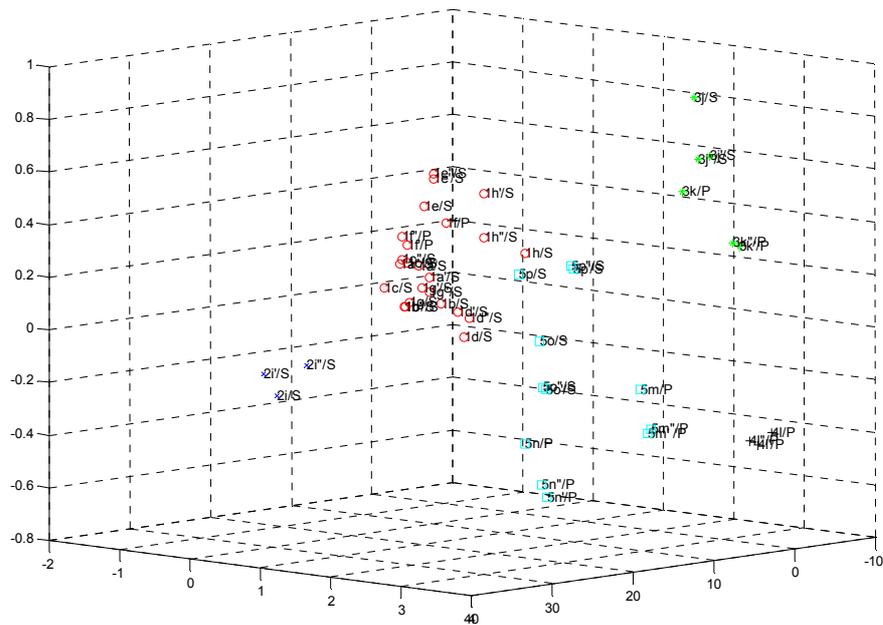


Figure 28 : Discrimination des groupes selon les régions (CD1, CD2, CD3)

- **Orthogonalisation Directe (OD) :**

La séparation du groupe, après élimination d'une composante orthogonale de la matrice **X** par Orthogonalisation directe, n'a pas amélioré de manière significative sur les résultats obtenus avec les données originales (Figure 26).

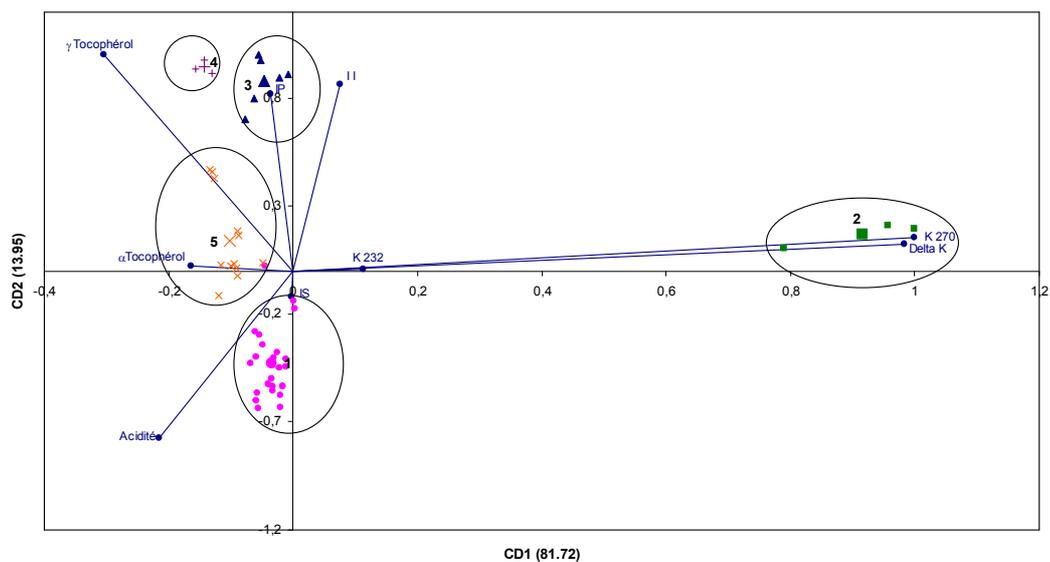


Figure 29 : Discrimination des groupes **CD1** vs **CD2** des huiles des différentes régions après Orthogonalisation Directe

Les deux premiers facteurs expliquent respectivement 81,7% et environ 14% de la variance de la matrice orthogonale (au lieu de 81,4% et 14,3%). De plus, en soustrayant plus de composantes orthogonales, on n'a pas amélioré la séparation.

- **Matrice de confusion :**

Pour déterminer les taux de bon classement des huiles des cinq régions, nous avons calculé la matrice de confusion des scores de l'Analyse Canonique Discriminante.

Une matrice de confusion est un outil de visualisation typiquement utilisé dans les analyses supervisées, elle sert à mesurer la qualité d'un système de classification. Chaque colonne de la matrice représente les classes prédites, alors que chaque rangée représente les classes observées.

Tableau 17 : Matrice de confusion des scores de l'ACD des paramètres chimiques

		Nombre d'échantillons prédits dans chaque groupe				
		groupe 1	groupe 2	groupe 3	groupe 4	groupe 5
Nombre d'échantillons originaux	groupe 1	24	0	0	0	0
	groupe 2	0	3	0	0	0
	groupe 3	0	0	6	0	0
	groupe 4	0	0	0	3	0
	groupe 5	1	0	0	0	11

D'après ce tableau, nous remarquons que 100% des échantillons appartenant aux classes 1, 2, 3 et 4 sont correctement classés, alors que 91,7% des échantillons de la classe 5 (11 sur 12) sont bien classés et 1 échantillon prédit comme appartenant au groupe 5 est classé dans le groupe 1.

VI-2- Composition en acides gras des huiles d'olive.

La figure présentée ci-dessous montre une empreinte obtenue à partir de l'injection de 1µl d'esters méthyliques d'un échantillon d'huile d'olive dans le système chromatographique. Une première analyse visuelle permet de constater que le profil général du chromatogramme est différent. Le pic le plus intense est attribuable à l'acide oléique (C18 : 1) qui constitue 66% de l'aire totale du chromatogramme, suivi par celui de l'acide palmitique (C16 : 0) qui représente 16 %, et, des acides stéarique (C18 : 0) et linoléique (C18 : 2), qui se distinguent respectivement par des pourcentages supérieurs à 3 et à 6.

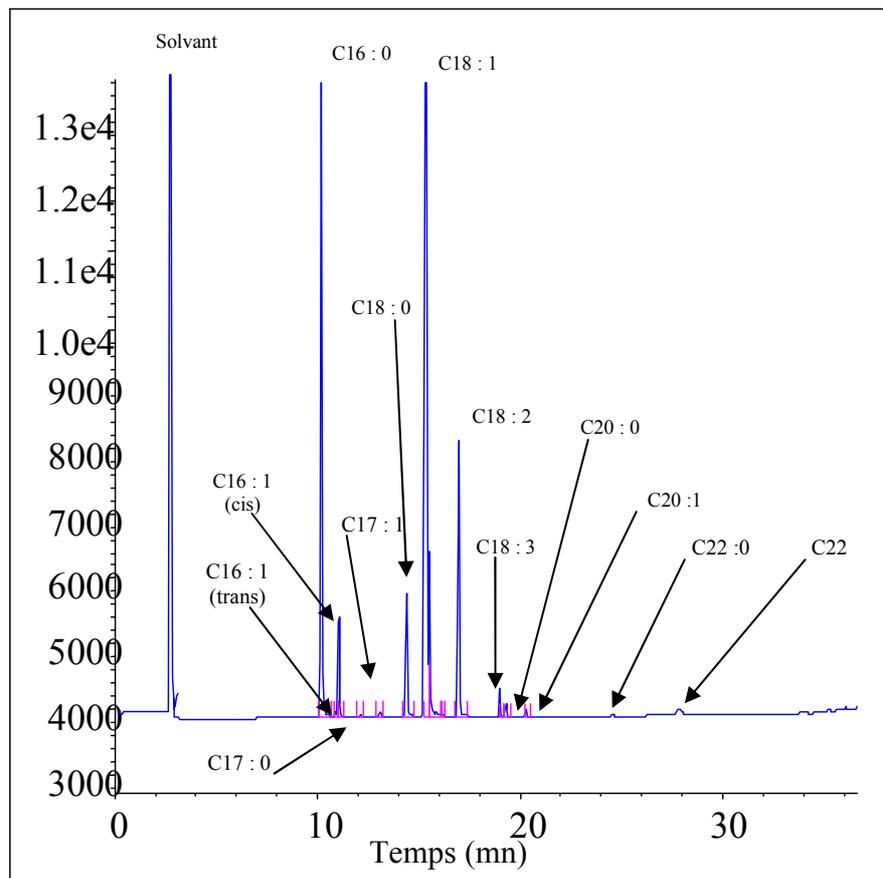


Figure 30 : Type de chromatogramme des acides gras de l'huile d'olive

Tableau 18 : Identification des chromatogrammes des acides gras

Pic	Temps de Rétention	Aire	Hauteur	Largeur type	Aire %	Acides gras
1	10.224	52303	12636	0.062	16.4100	C16 : 0
2	10.950	224	57	0.059	0.0703	C16 : 1 trans
3	11.131	6219	1525	0.062	1.9513	C16 : 1 cis
4	12.227	186	37	0.070	0.0583	C17 : 0
5	13.161	244	60	0.055	0.08	C17 : 1
6	14.489	10038	1879	0.082	3.1493	C18 : 0
7	15.488	208590	35247	0.079	65.4447	C18 : 1
8	17.066	20988	4230	0.075	6.5850	C18 : 2
9	19.098	2211	462	0.073	0.7	C18 : 3
10	19.403	1546	227	0.085	0.4850	C20 : 0
11	20.395	812	132	0.078	0.2548	C20 : 1
12	24.591	601	49	0.158	0.1885	C22 : 0
13	27.868	1500	94	0.199	0.4706	C22 : 1
14	29.792	234	22	0.154	0.0733	C24 : 0

La composition des acides gras des huiles d'olive analysées est regroupée dans les tableaux 19a et 19b.

Tableau 19a : Composition en acides gras

	C16:0	C16:1 trans	C16:1 cis	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
1a/S	16.36 0.06	0.06 0.007	1.96 0.01	0.04 0.007	0.08 0.007	3.14 0.007	65.53 0.13	6.61 0.04	0.69 0.007
1b/S	18.07 0.23	0.05 0.007	1.94 0.02	0.05 0.007	0.06 0.007	3.13 0.007	66.05 0.24	4.77 0.01	0.67 0.02
1c/S	16.98 0.014	0.05 0.007	1.73 0.007	0.06 0.01	0.07 0.007	3.33 0.02	66.89 0.21	5.40 0.007	0.59 0.01
1d/S	15.63 0.66	0.08 0.007	2.15 0.07	0.11 0.007	0.26 0.007	2.14 0.04	67.36 0.54	5.80 0.05	0.71 0.007
1e/S	15.65 0.16	0.09 0.02	1.47 0.02	0.09 0.007	0.12 0.007	3.54 0.01	66.27 0.31	7.12 0.02	0.61 0.007
1f/P	16.71 0.04	0.06 0.007	1.65 0.05	0.04 0.007	0.08 0.007	3.27 0.007	64.76 0.03	7.62 0.007	0.63 0.02
1g/S	15.83 0.11	0.05 0.01	1.54 0.03	0.05 0.01	0.07 0.02	3.48 0.02	68.13 0.13	5.31 0.05	0.59 0.007
1h/S	16.78 0.10	0.09 0.02	1.88 0.04	0.05 0.007	0.10 0.007	2.90 0.03	62.32 0.93	9.47 0.09	0.65 0.01
2i/S	13.53 0.96	0.11 0.007	0.65 0.02	0.04 0.007	0.09 0.007	3.28 0.07	70.01 0.88	7.07 0.20	0.55 0.02
3j/S	15.46 1.04	0.09 0.007	1.63 0.05	0.03 0.007	0.08 0.007	1.96 0.007	62.59 0.24	11.24 0.11	0.54 0.007
3k/P	15.87 0.10	0.13 0.04	2.06 0.04	0.04 0.007	0.09 0.007	1.90 0.007	59.8 0.12	12.93 0.02	0.58 0.007
4l/P	12.54 0.2	0.15 0.007	0.71 0.007	0.15 0.02	0.17 0.007	2.83 0.03	69.81 0.41	7.46 0.03	0.65 0.007
5m/P	16.02 0.08	0.09 0.01	1.73 0.007	0.07 0.007	0.13 0.007	2.19 0.02	63.14 0.25	9.82 0.05	0.68 0.01
5n/P	13.58 0.36	0.09 0.007	1.41 0.05	0.16 0.007	0.30 0.02	2.72 0.04	69.62 0.37	5.99 0.04	0.65 0.007
5o/S	13.73 0.50	0.09 0.01	1.02 0.01	0.07 0.007	0.12 0.007	2.64 0.07	66.84 1.71	8.97 0.39	0.60 0.007
5p/S	14.42 0.21	0.08 0.007	1.34 0.007	0.04 0.007	0.11 0.014	2.25 0.02	66.61 0.52	8.50 0.13	0.67 0.01

Tableau 19b : Composition en acides gras (suite)

	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	C24:0	AGS	AGM	AGP	(AGM+AGP)/ AGS
1a/S	0.47 0.01	0.24 0.007	0.15 0.03	0.07 0.007	0.45 0.02	20.63 0.13	67.96 0.13	7.30 0.03	3.64 0.03
1b/S	0.50 0.02	0.27 0.03	0.13 0.007	0.07 0.01	0.56 0.02	22.46 0.23	68.46 0.21	5.44 0.007	3.29 0.04
1c/S	0.47 0.007	0.25 0.03	0.13 0.007	0.07 0.02	0.55 0.007	21.53 0.007	69.08 0.3	5.99 0.007	3.48 0.01
1d/S	0.42 0.007	0.29 0.007	0.15 0.007	0.08 0.007	0.36 0.02	18.83 0.58	70.24 0.47	6.52 0.05	4.08 0.15
1^e/S	0.50 0.007	0.23 0.01	0.13 0.01	0.05 0.007	0.56 0.01	20.48 0.12	68.25 0.29	7.74 0.03	3.71 0.03
1f/P	0.47 0.02	0.23 0.007	0.17 0.05	0.06 0.007	0.45 0.08	21.12 0.06	66.86 0.07	8.26 0.03	3.55 0.01
1g/S	0.48 0.02	0.24 0.007	0.12 0.01	0.06 0.01	0.57 0.03	20.54 0.12	70.11 0.18	5.91 0.05	3.70 0.01
1h/S	0.47 0.007	0.26 0.007	0.15 0.01	0.04 0.007	0.51 0.007	20.88 0.09	64.70 1.02	10.12 0.10	3.58 0.07
2i/S	0.49 0.007	0.29 0.01	0.18 0.03	0.04 0.007	0.34 0.03	17.88 1.10	71.21 0.92	7.63 0.22	4.42 0.33
3j/S	0.41 0.03	0.34 0.01	0.16 0.04	0 0	0.62 0.11	18.65 0.86	64.75 0.21	11.78 0.12	4.10 0.20
3k/P	0.39 0.007	0.32 0.007	0.15 0.01	0.05 0.007	0.82 0.29	19.19 0.42	62.46 0.03	13.52 0.03	3.96 0.09
4l/P	0.43 0.007	0.29 0.007	0.14 0.02	0.03 0.007	0.66 0.06	16.76 0.30	71.19 0.41	8.12 0.04	4.73 0.06
5m/P	0.44 0.007	0.33 0.007	0.15 0.007	0.05 0.007	0.61 0.14	19.5 0.19	65.49 0.29	10.50 0.06	3.89 0.06
5n/P	0.49 0.01	0.28 0.01	0.17 0.01	0.05 0.01	0.40 0.05	17.53 0.24	71.77 0.29	6.64 0.05	4.47 0.07
5o/S	0.45 0.007	0.29 0.02	0.20 0.03	0.04 0.007	0.55 0.07	17.66 0.47	68.42 1.66	9.58 0.39	4.42 0.23
5p/S	0.39 0.01	0.34 0.05	0.15 0.03	0.03 0.007	0.61 0.13	17.88 0.08	68.52 0.58	9.17 0.12	4.34 0.02

Les résultats obtenus sur les 16 échantillons montrent que la composition moyenne des acides gras des huiles d'olive analysées est variable. Cependant, les pourcentages moyens de l'acide oléique (C18 : 1) et de l'acide palmitique (C16 : 0) qui se situent entre 59,8 et 70,01% et entre 12,54 et 18,07% respectivement sont prédominants, suivi des acides linoléique (C18 : 2) et stéarique (C18 : 0) à des taux de l'ordre de 4,77 à 12,93% et de 1,90 à 3,54% respectivement. Les Figures 31, 32, 35 et 36 montrent la distribution des acides gras dans nos échantillons d'huiles d'olives.

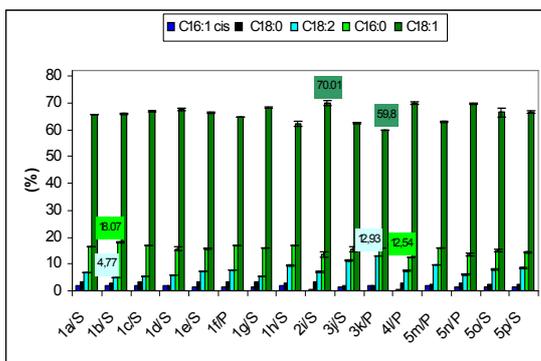


Figure 31

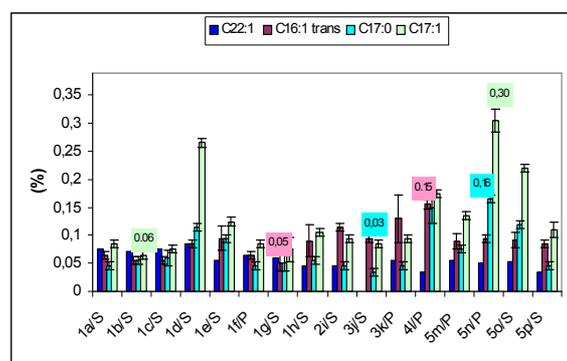


Figure 32

Le pourcentage de l'acide linoléique (C18:2) paraît plus important comparativement aux autres acides gras insaturés, ceci peut être expliqué par la présence de l'enzyme, l'Oléate desaturase qui transforme l'acide oléique (C18 : 1) en acide linoléique au cours de la maturation (Gutiérrez et al, 1999). La variation dans le contenu des acides oléique et linoléique observée dans nos huiles d'olive est probablement en relation avec les facteurs génétiques et les conditions environnementales durant le développement du fruit et la maturité (Fedeli, 1977 ; Lavee et Wodner, 1995 ; Ben Temmime et al, 2006).

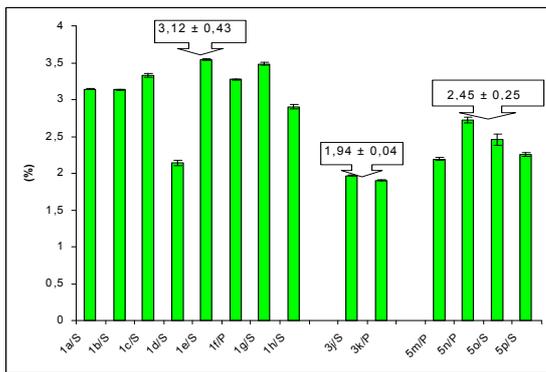


Figure 33 : Distribution de C18:0

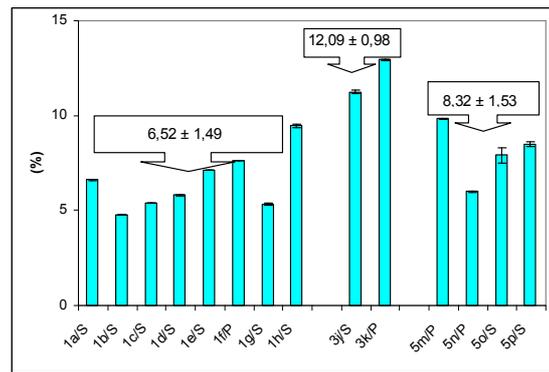


Figure 34 : Distribution de C18:2

Les huiles d'olive d'El Milia (1) se distinguent par les taux les plus élevés en acide stéarique, (C18:0) avec une probabilité <1% comme le montre la figure 33. Par ailleurs, les huiles d'olive de la région de Tizi- ouzou (3) se caractérisent par les taux les plus élevés en acide linoléique, (C18 : 2) et celles d'El Milia (1), par les plus petits (P= 0.016) (figure 34).

Les pourcentages en acide linoléique dans nos échantillons d'huile sont beaucoup moins élevés que ceux trouvés dans les huiles d'olive Tunisiennes produites dans plusieurs régions, (de 6,52% à 12,09% contre 14,3% à 20,4%); en revanche, ceux de l'acide palmitique sont les plus élevés (de 12,54% à 18,07% contre 10,6% à 12,8%). La récolte retardée favorise l'augmentation du taux des acides gras insaturés, notamment l'acide linoléique, au dépend de l'acide palmitique d'après Cimato, (1990).

D'autres acides gras sont présents en faible pourcentage dans nos échantillons d'huile d'olive toutes régions confondues et d'autres quantifiés en traces (<0,1%).

Toutes les valeurs des acides gras obtenues sont conformes à celles du Conseil Oléicole International (COI, 2003) et du Codex Alimentarius (2003).

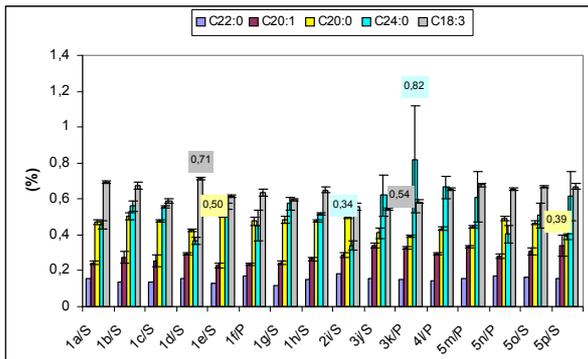


Figure 35

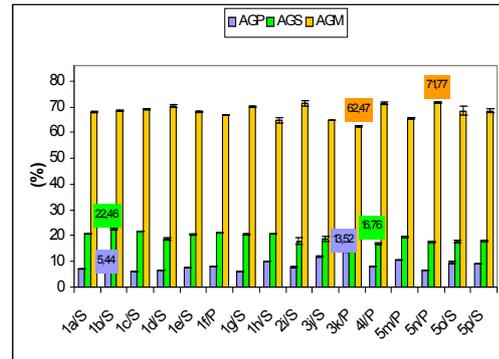


Figure 36

Les huiles d’olive de la région d’El Milia (1), sont les plus saturées avec des pourcentages allant de 18,83 à 22,46. En revanche, l’échantillon 3k/P se distingue par l’acide gras le moins mono-insaturé (62,46%).

Par ailleurs, nous constatons dans la figure 37 que l’acide gadoléique (C20 :1) varie de $0,26\% \pm 0,03$ à $0,33\% \pm 0,01$. Une différence significative a été trouvée d’une part, entre les huiles d’olive d’El Milia et de Tizi Ouzou, et entre El Milia et Skikda d’autre part ($P < 1\%$).

Les acides gras mono-insaturés ont une grande importance en raison de leurs implications nutritionnelles et leurs effets sur la stabilité oxydative des huiles (Martinez Suarez, 1973; Tous et Romero, 1994; Abaza et al, 2003).

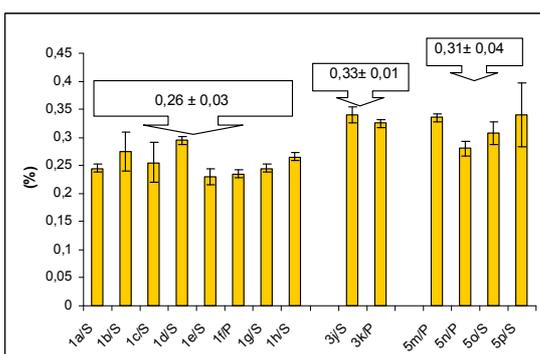


Figure 37 : Distribution de C20:1

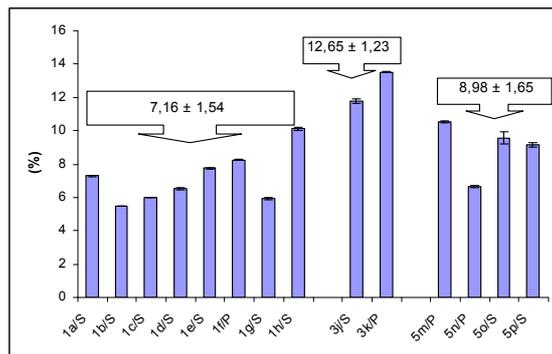


Figure 38 : Distribution de AGPI

De plus, nous remarquons que les huiles d’olive de Tizi Ouzou (3) sont plus riches en acides gras poly insaturés avec des pourcentages allant de 11,78 à 13,52. Ces pourcentages

sont largement plus élevés que celles trouvés dans des huiles d'olive de régions différentes en Italie (Ranalli et al, 2000).

Aussi, les huiles d'olive issues de la région de Skikda (5) sont les plus insaturées avec des rapports moyens (AGM + AGP)/ AGS juste en dessous de 5%. Ces valeurs sont calculées sur la base de l'équation rapportée par Ollivier et al, (2006).

Nous constatons à travers ces résultats, que la composition en acides gras varie avec l'origine de l'huile, ce qui est en accord avec ceux rapportés par Ranalli et al, (2000), Ollivier (2003), Ben Temmime et al, (2006). De plus, il a été montré que d'autres facteurs affectent la composition en acide gras et spécialement la teneur en acide oléique, ce sont la variété, l'altitude, les conditions climatiques et le stade de maturation du fruit à la récolte (Ranalli et al, 1997 ; Aparicio et Luna, 2002 ; Aranda et al, 2003). Zarrouk et al, (1996) et Abaza et al, (2003) estiment que la composition en acides gras de l'olive change en fonction des étapes de développement et de maturation. Quant à Baccouri et al, (2007), ils ont montré que le contenu des acides gras de l'huile d'olive notamment les acides oléique, palmitique et linoléique diffère selon les variétés de l'olive étudiées et le degré de maturation du fruit.

La composition en acide gras de l'olive est un paramètre important dans la durée de conservation qui est quantitativement affectée par le facteur principal tel que la variété de l'olive utilisée dans la production de l'huile.

Aussi, les acides gras insaturés sont à l'origine, presque entièrement sous la forme cis et ne montrent pas un degré significatif de double ou de triple liaisons conjuguées. Cependant, il y a des changements inévitables dus aux actions chimiques et enzymatiques, qui ont comme conséquence un effet négatif sur la qualité d'huile (Kiritsakis, 1998).

Les aspects les plus étudiés incluent le cultivar et l'origine, la maturation du fruit, la période de récolte et les conditions pédoclimatiques de la production.

VI-2-1- Analyse en Composante Principale (ACP)

L'interprétation des résultats de l'analyse en composante principale (ACP), est basée sur la visualisation des scores et des loading, Nos données sont regroupées dans une matrice à quatorze variables et à 16 individus dont les coordonnées factorielles sont centrées et réduites.

Par ailleurs, la deuxième composante principale (CP2) est dominée par l'acide héptadécanoïque C17 :0 et héptadécénoïque C17 :1 (valeurs positives) dont la corrélation est de 87%, et par l'acide palmitique C16 :0 et palmitoléique C16 :1cis (valeurs négatives) où la corrélation est de 80% (Tableau 21).

Les huiles d'olive de la région de Tizi-ouzou (3), sont positives sur CP1 et se caractérisent par des pourcentages en acides linoléique (C18:2) et gadoléique (C20:1) élevés.

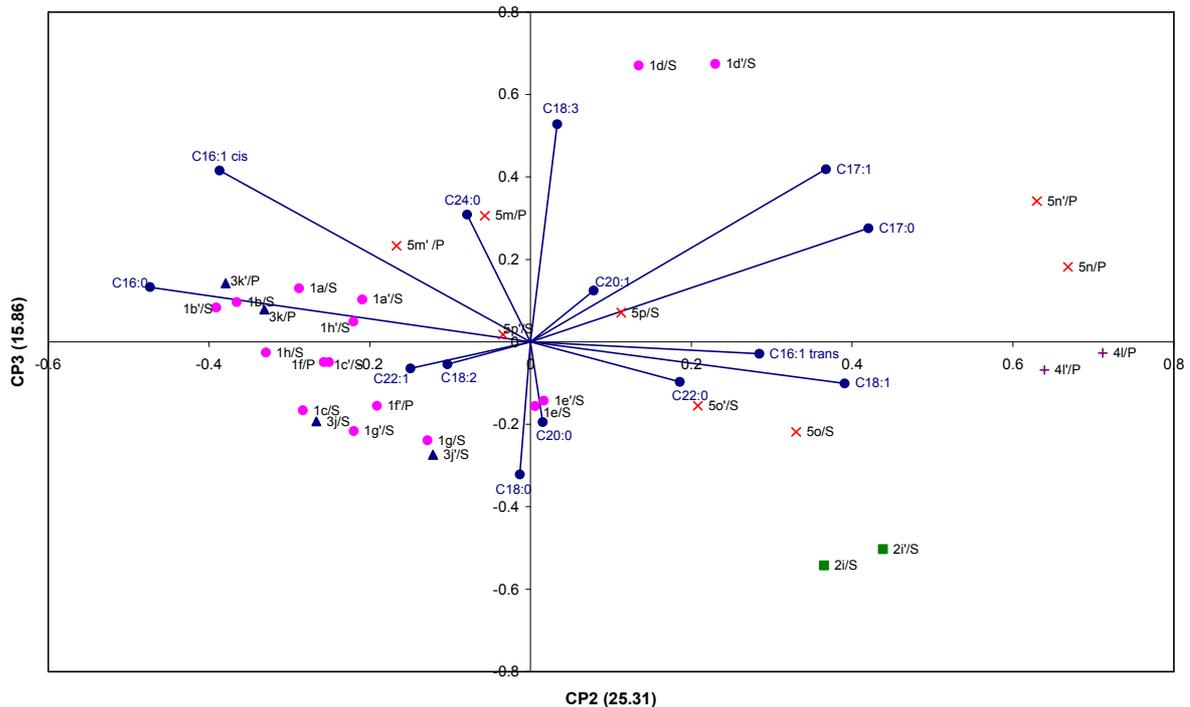


Figure 40 : Scores et loading de CP2 vs CP3 des acides gras

Les huiles issues de la région de Sétif (4) et de Skikda (5n/P) sont fortement positifs sur CP2 et renferment des pourcentages élevés de C18:1 et C17:0, tandis que celles de la région d'El Milia (1) ont des coordonnées factorielles négatives sur CP2 à l'exception des échantillons 1d/h et 1e/S, qui sont respectivement positifs sur CP3 et négatifs sur CP2.

Tableau 21 : Matrice de corrélation des acides gras

	C16-0	C16-1 Trans	C16-1 Cis	C17-0	C17-1	C18-0	C18-1	C18-2	C18-3	C20-0	C20-1	C22-0	C22-1	C24-0
C16-0	1													
C16-1 Trans	-0.62	1												
C16-1 Cis	0.80	-0.44	1											
C17-0	-0.55	0.40	-0.29	1										
C17-1	-0.46	0.30	-0.05	0.87	1									
C18-0	0.18	-0.38	-0.24	-0.03	-0.30	1								
C18-1	-0.56	0.00	-0.63	0.54	0.38	0.48	1							
C18-2	-0.11	0.50	0.06	-0.29	-0.18	-0.68	-0.74	1						
C18-3	0.15	-0.14	0.36	0.35	0.42	-0.12	0.09	-0.31	1					
C20-0	0.20	-0.41	-0.12	0.12	-0.06	0.83	0.39	-0.64	-0.01	1				
C20-1	-0.30	0.42	-0.08	-0.02	0.12	-0.82	-0.25	0.57	-0.04	-0.68	1			
C22-0	-0.37	0.15	-0.32	0.04	0.17	-0.20	0.08	0.23	-0.12	-0.09	0.25	1		
C22-1	0.38	-0.39	0.39	0.14	0.15	0.34	0.19	-0.56	0.43	0.31	-0.43	-0.17	1	
C24-0	0.04	0.31	0.09	-0.19	-0.30	-0.33	-0.48	0.51	-0.20	-0.42	0.30	-0.13	-0.29	1

VI-2-2- Analyse Canonique Discriminante (ACD)

En analyse discriminante, les combinaisons linéaires des données ou encore variables canoniques, sont non corrélées et sont obtenues en maximisant le rapport de la variance entre les groupes (concentration des nuages de points). Au maximum, trois (3) variables canoniques ont été déterminées et chaque variable canonique correspond à un axe.

Les observations peuvent être représentées graphiquement par leurs projections sur les plans engendrés par deux axes canoniques.

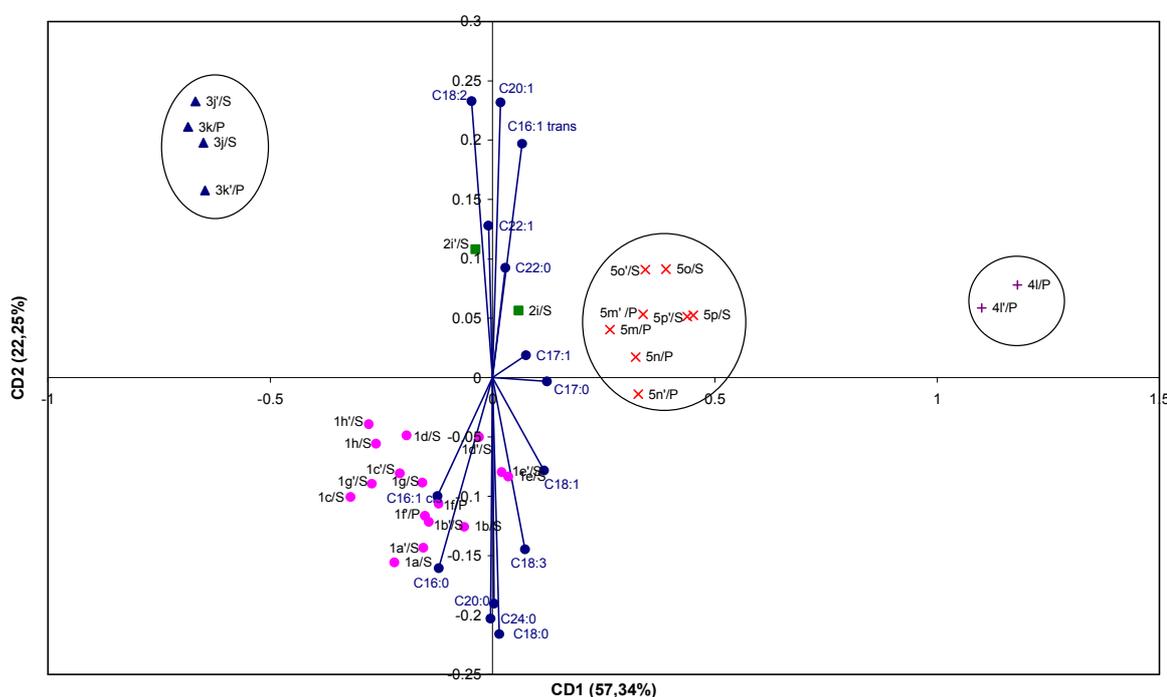


Figure 41 : Discrimination des groupes CD1 vs CD2 des acides gras toutes régions

Le plan des variables canoniques 1 et 2 (figure 41), indique une séparation bien nette des régions, principalement les huiles d'olive des régions 4 et 5 le long de l'axe canonique 1 (57,34%) et celles de la région 3 sur les deux axes canoniques. Par ailleurs, CD2 révèle une parfaite discrimination entre les variables.

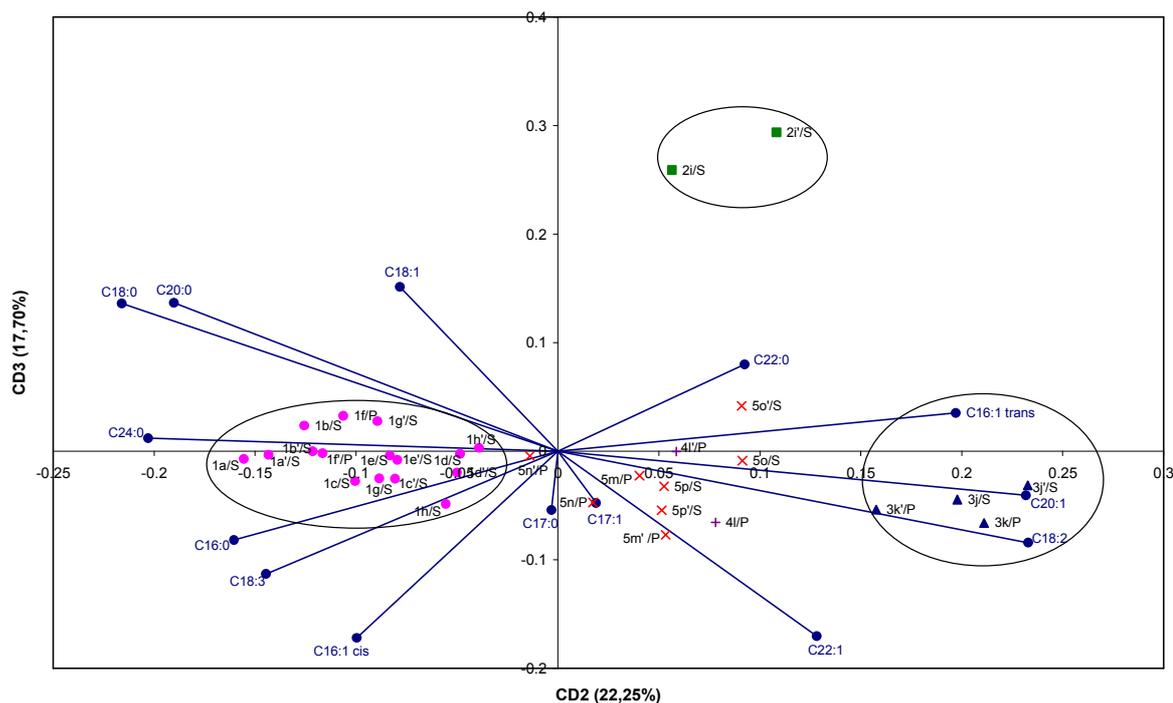


Figure 42 : Discrimination des groupes **CD2** vs **CD3** des acides gras toutes régions

La projection des individus et des variables sur les axes canoniques CD2-CD3, montre à la fois, une discrimination assez forte entre les variables et une différenciation assez nette entre les individus. Nous observons une séparation bien distincte des groupes notamment, les huiles issues de la région 2 proches de l'origine dans CD1-CD2, mais sont bien séparées par CD3. Elle (région 2) est expliquée par les variables C18 :1 et C22 :0. La seconde variable canonique (CD2) montre une parfaite séparation des régions 1 et 3 caractérisée par un ensemble de variables, notamment les acides C16 :1 trans, C18 :2 et C20 : 1 d'une part, et les acides C16 :0, C18 :0, C18 :3 et C20 :0 d'autre part.

Les 3 axes CD1 (57,3%), CD2 (22,2%) et CD3 (17,7%) permettent une parfaite discrimination des groupes d'huiles des différentes régions.

Les huiles de la région 4 (Sétif) qui recouvrent celle de 5 (Skikda) dans CD2-CD3, en sont bien séparées selon CD1.

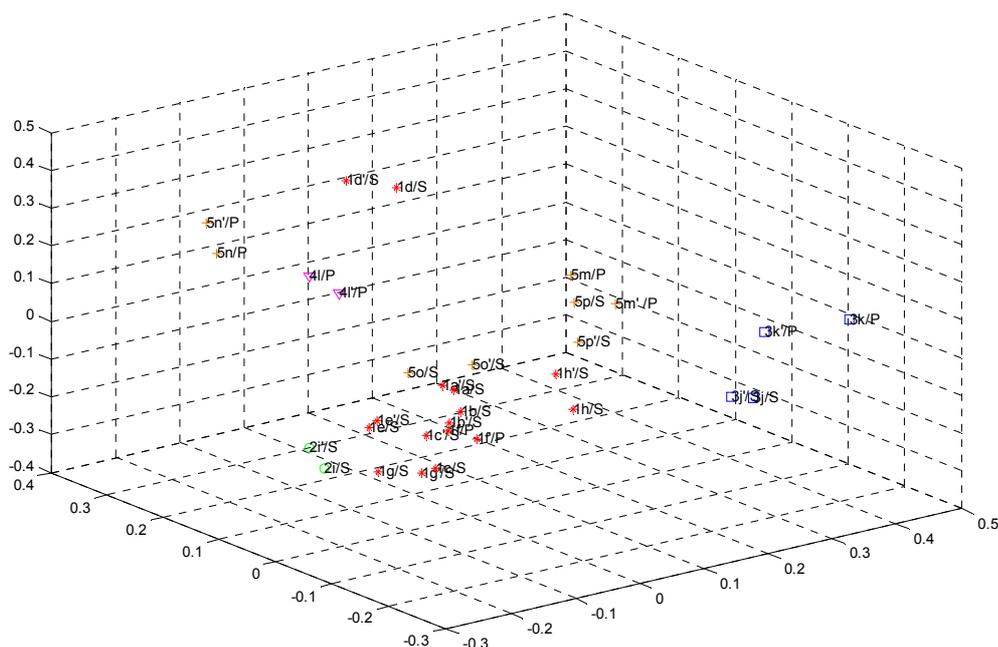


Figure 43 : Discrimination des groupes selon les régions (CD1, CD2, CD3)

VI-2-3- Matrice de confusion

Pour déterminer les taux de bon classement des huiles des cinq régions, nous avons calculé la matrice de confusion des scores de l'Analyse Canonique Discriminante relative aux acides gras.

Tableau 22 : Matrice de confusion des scores de l'ACD des acides gras

		Nombre d'échantillons prédits dans chaque groupe				
		groupe 1	groupe 2	groupe 3	groupe 4	groupe 5
Nombre d'échantillons originaux	groupe 1	16	0	0	0	0
	groupe 2	0	2	0	0	0
	groupe 3	0	0	4	0	0
	groupe 4	0	0	0	2	0
	groupe 5	0	0	0	0	8

D'après ce tableau, nous remarquons que 16 échantillons du groupe 1 sont prédits comme appartenant au groupe 1.

Cette matrice a permis de conclure que 100% des échantillons sont bien classés.

VII. Résultats de la fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à des longueurs d'onde d'excitation entre 270 et 440 nm, et d'émission entre 280 et 700 nm.

$\lambda_{exc}=270 : 2 : 440\text{nm}$ (86 variables)

$\lambda_{em}=280 : 2 : 700\text{nm}$ (211 variables)

Par conséquent, les échantillons sont regroupés dans un cube **X** de dimension $16 \times 211 \times 86$.

La matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 1 (1a/S)) et 3 (1c/S) est présentée sur la figure 44 ainsi que quelques spectres d'émission de l'échantillon 1 à différentes longueurs d'onde d'excitation. Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de cette figure :

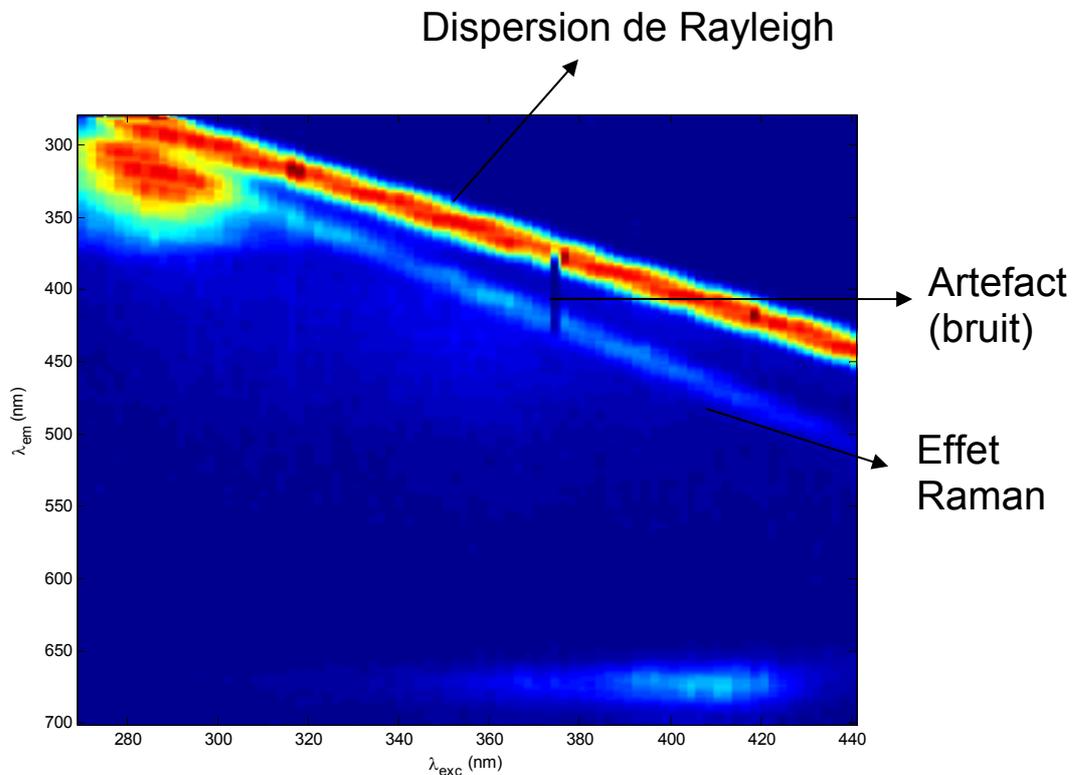


Figure 44a- Matrice de Fluorescence d'Excitation et d'Emission de l'échantillon 1 (1a/S)

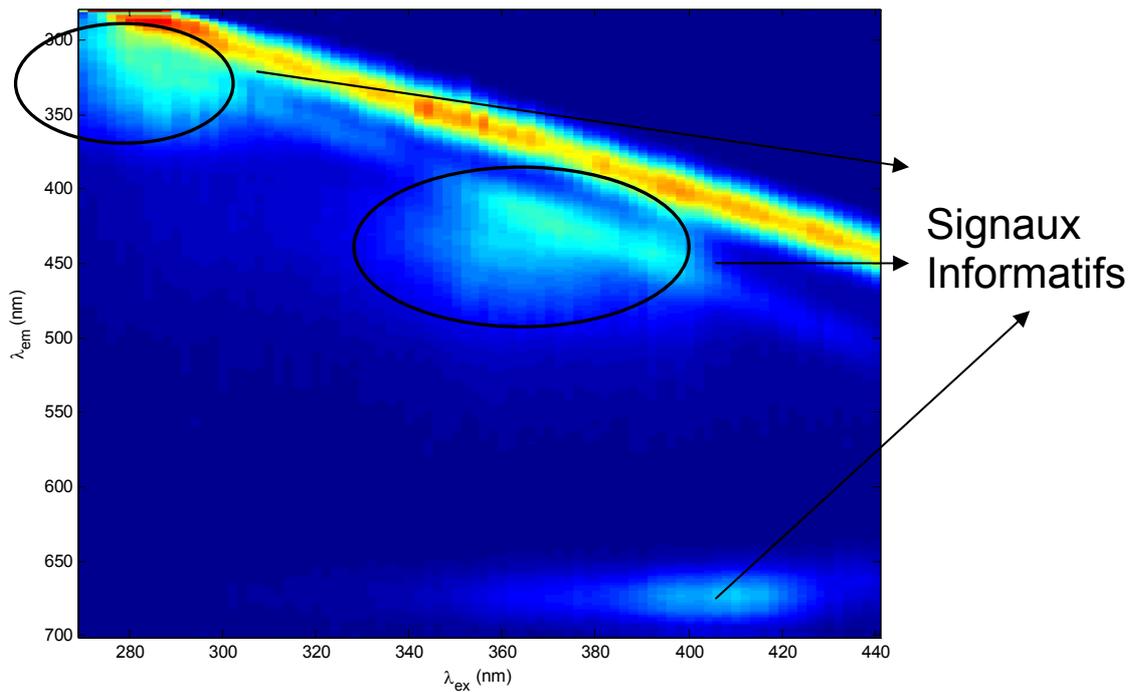


Figure 44b- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 3 (1c/S)

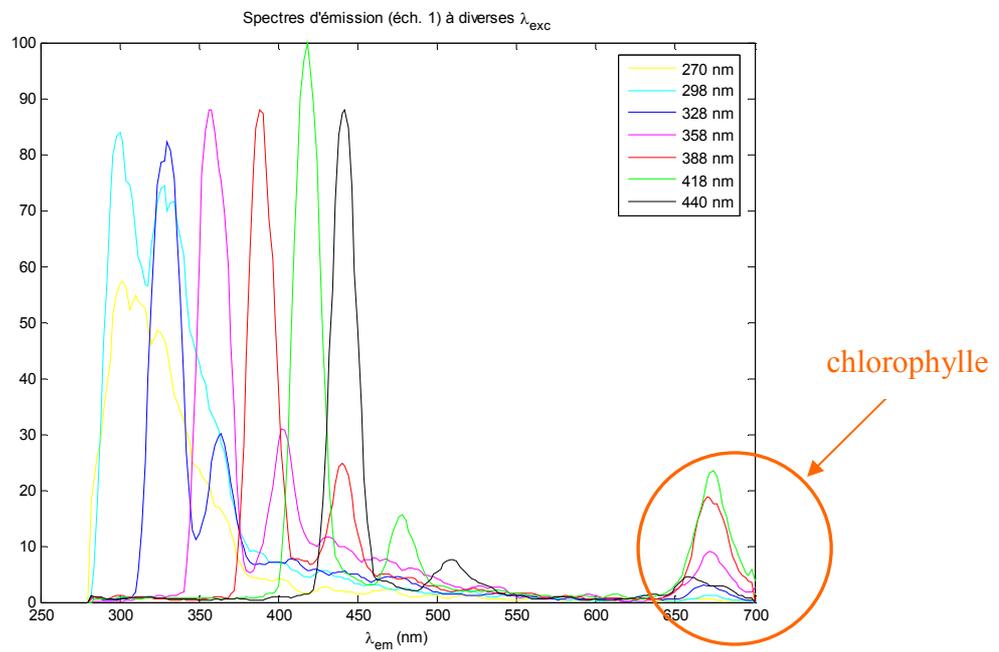


Figure 44c- Spectres d'émission de l'échantillon 1 (1a/S) à différentes longueurs d'onde d'excitation.

- Les spectres d'émission ont été mesurés à certaines longueurs d'onde d'émission inférieures ou égales aux longueurs d'onde d'excitation. Par conséquent, le Rayleigh de premier ordre dispersant (qui se produit à $\lambda_{em} = \lambda_{exc}$) ne peut pas être évité, et un grand signal est dû à cet effet de dispersion. Cependant, on n'observe aucun Rayleigh de second ordre dispersant (qui se produit à $\lambda_{em} = 2 \lambda_{exc}$). Une manière d'éviter la dispersion de Rayleigh est de travailler sur une gamme de longueurs d'onde d'émission qui commence à une longueur d'onde plus élevée que la longueur d'onde maximale d'excitation. Cependant, dans notre cas, ceci signifierait de commencer à mesurer le signal d'émission au-dessus de 440 nm, et beaucoup d'informations sur les composés fluorescents dans les huiles pourraient être perdues (Engelen et al, 2007).

- La deuxième bande étroite (et moins intense) qui peut être observée (à $\lambda_{em} > \lambda_{exc}$) correspond à la dispersion de Raman. Bien qu'elle ne comporte aucune information sur les échantillons, la matrice d'excitation-émission (MEE) d'un échantillon de notre ensemble montre qu'elle recouvre un certain signal, (à des longueurs d'onde d'excitation entre 350 et 400nm, et d'émission entre 400 et 450nm), (Figure 44b). Dans cette région, ceci pourrait être dû aux produits d'oxydation tels que les diènes et les triènes conjugués. En effet, une analyse chimique a indiqué que la mesure de diènes conjugués à 232 nm dans l'échantillon 3 (1c/S), est beaucoup plus élevée que dans d'autres échantillons.

- La fluorescence se produisant aux longueurs d'onde d'émission entre 650 et 700 nm correspond à la chlorophylle a et b présente dans l'huile d'olive. L'intensité du pic varie en fonction de λ_{exc} .

- Des pics relativement intenses se produisant à des longueur d'onde d'excitation autour de 270-310nm, et d'émission autour de 290-360nm correspondent aux tocophérols (spectre d'émission à 289 nm) et aux polyphenols (l'émission autour de 284nm). Ils sont recouverts par la dispersion de Raman

- Le pic observé dans l'échantillon 3 (1c/S) aux longueurs d'onde d'excitation entre 350 et 400 nm, et d'émission entre 400 et 450nm, correspond aux produits d'oxydation (formation des hydro- peroxydes qui sont dégradés par la suite aux aldéhydes et aux cétones, etc.). En effet, il ne peut pas être dû seulement à la chlorophylle, car il n'est pas présent dans tous les échantillons.

Tous les spectres de fluorescence des huiles enregistrées actuellement sont en fait très semblables à ceux rapportés pour les huiles d'olive vierges et raffinées dans l'isooctane par Giungato et al, (2002) et Sikorska et al, (2004). Ils ont trouvé une bande d'émission avec le maximum d'excitation entre 270-310nm et le maximum d'émission entre 300 et 350nm, pour les huiles d'olive vierges, attribué aux tocophérols, et une deuxième bande à des longueurs d'onde d'excitation 350-420nm et d'émission 660-700nm caractéristique à la fluorescence des colorants du groupe de chlorophylle, qui inclut la chlorophylle a et b.

VII-1- Application du model PARAFAC sur l'ensemble des données originales

La première analyse réalisée sur les données a consisté à appliquer PARAFAC dans le cas linéaire aux mesures des spectres de fluorescence obtenus sur nos échantillons d'huiles d'olive à l'ensemble des données ($16 \times 211 \times 86$). Ce travail a permis de décomposer ces spectres en composants fluorescents virtuels, qui peuvent être associés à des fluorophores réels.

La complexité optimale du modèle de PARAFAC a été estimée en utilisant le « Core Consistency Diagnostic » (CORCONDIA) de Bro et Kiers, (2003). Un modèle PARAFAC avec 2 facteurs semble approprié selon ce diagnostic. Le modèle obtenu explique 67.1% de variance dans les données, ce qui signifie que pas moins d'un tiers de la variation n'est expliquée. Les contributions factorielles « loadings » sur les différents modes sont présentées sur les figures 45.

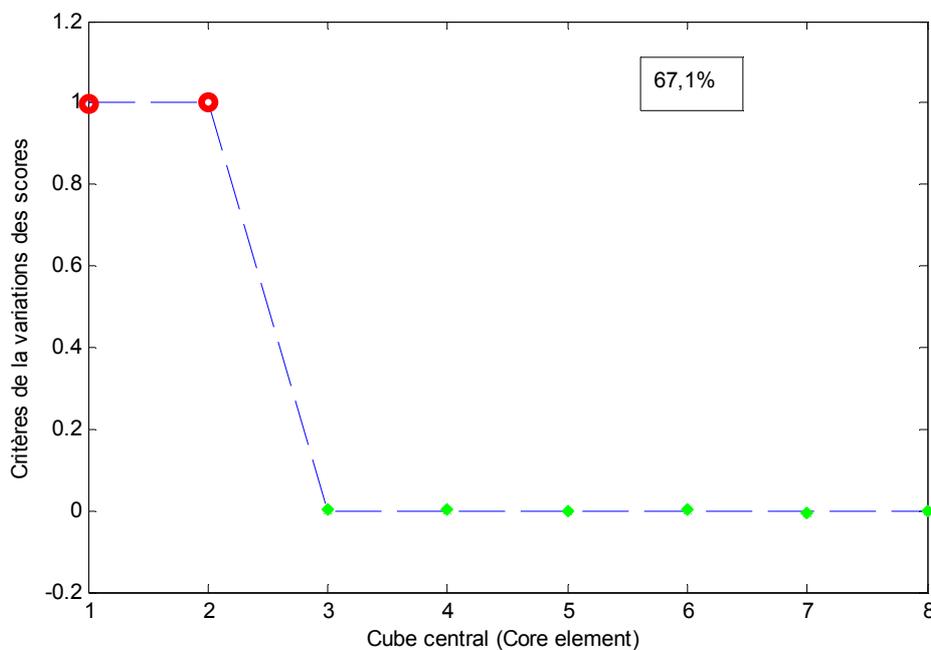


Figure 45a- « Core Consistency Diagnostic » à 2 facteurs PARAFAC

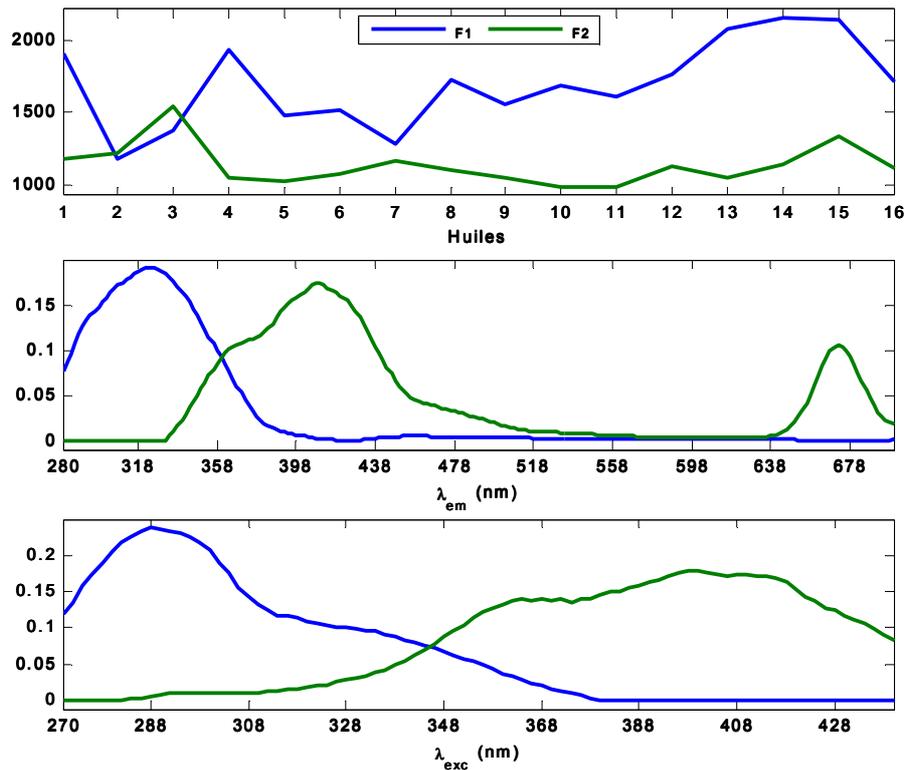


Figure 45b- « Loadings » du modèle PARAFAC à 2 facteurs construit sur tout le cube

Les contributions factorielles (loadings) sur le mode d'émission correspondent probablement aux pics d'émission de quelques composés de l'huile d'olive. Cependant, nous pensons que plus de deux composés dans les échantillons sont fluorescents (chlorophylle-a, chlorophylle-b, tocophérols, poly -phénols, etc.), ce qui devrait donner un modèle de plus de 2 composants et qui explique 74,45% de variation.

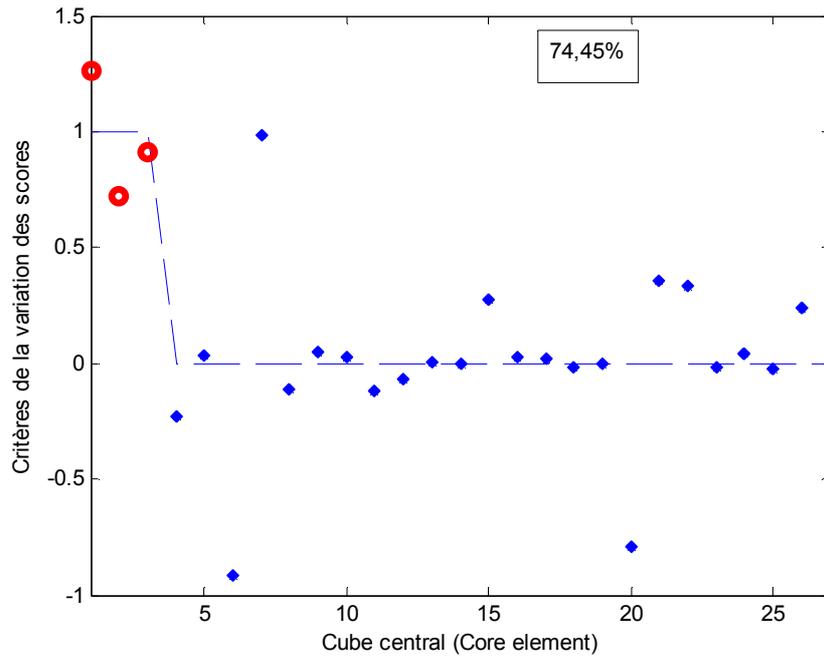


Figure 45c- « Core Consistency Diagnostic » à 3 facteurs PARAFAC

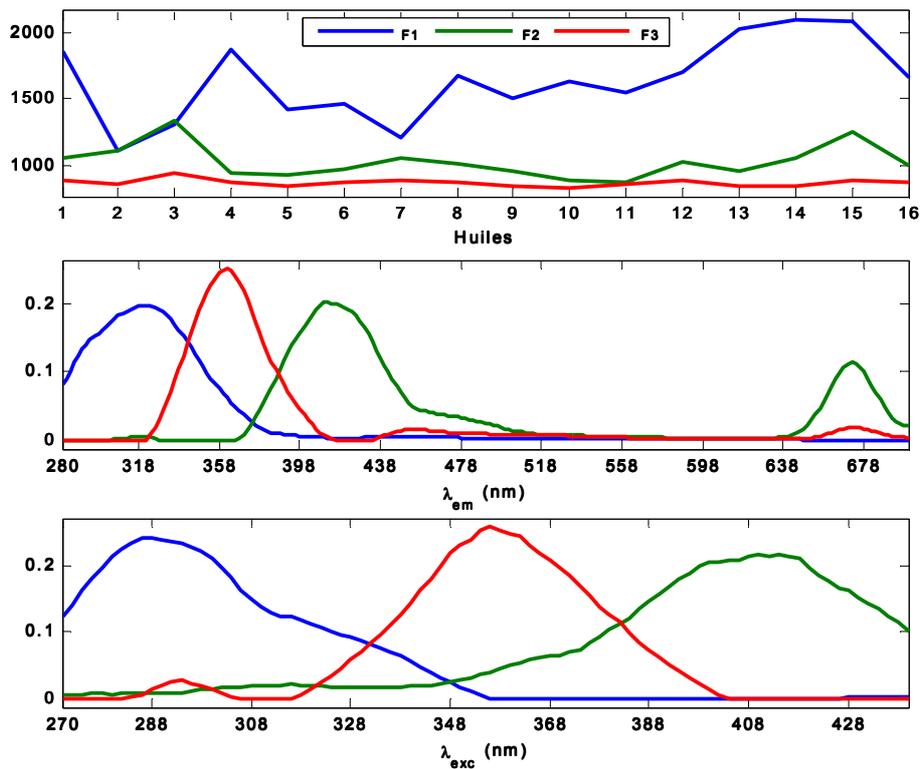


Figure 45d- « Loadings » du modèle PARAFAC à 3 facteurs construit sur tout le cube

Le facteur 1 montre des grands loadings aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission correspondant à l'effet de Raman, recouvrant probablement et également les signaux des tocophérols et des poly-phénols (deux antioxydants présents dans l'huile d'olive). Le deuxième facteur montre un signal d'émission entre 350 et 450 nm, et un autre entre 650 et 700nm, qui devraient correspondre à la chlorophylle. Il est également possible que le large pic se produisant sur la gamme 350-450 nm soit du aux produits d'oxydation.

Les figures suivantes montrent les résultats obtenus pour l'échantillon 3 (1c/S) pour chaque facteur.

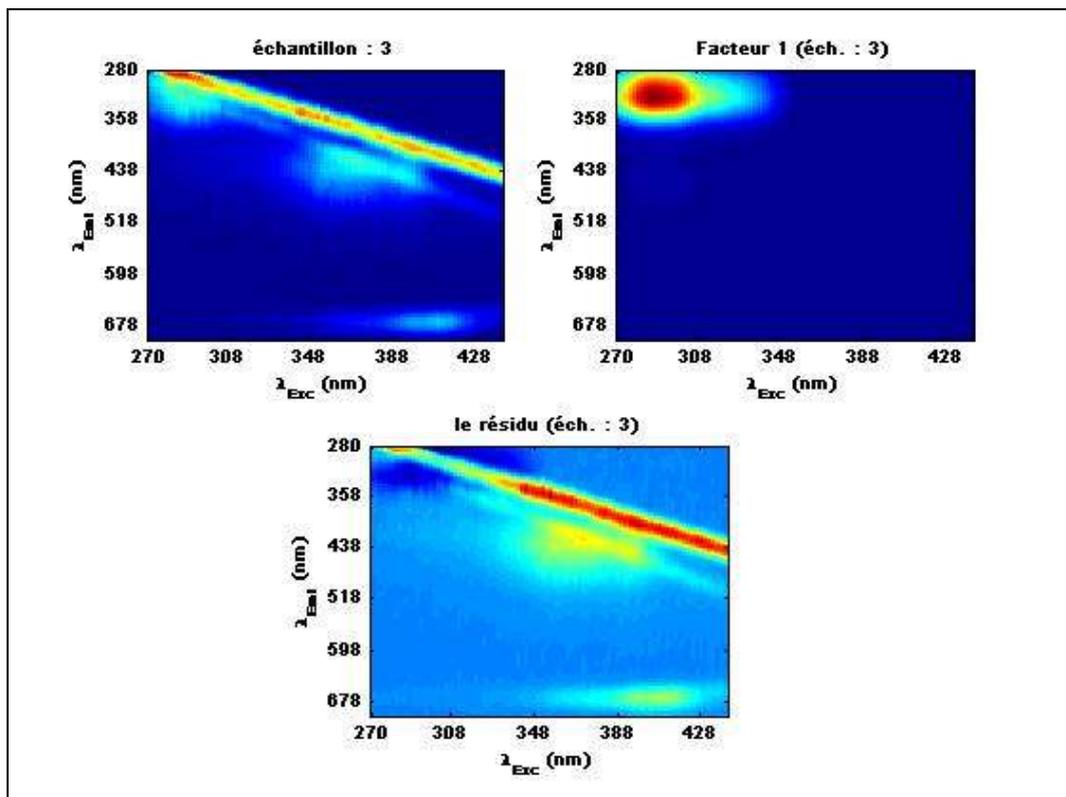


Figure 46a- Matrice de fluorescence avec facteur1

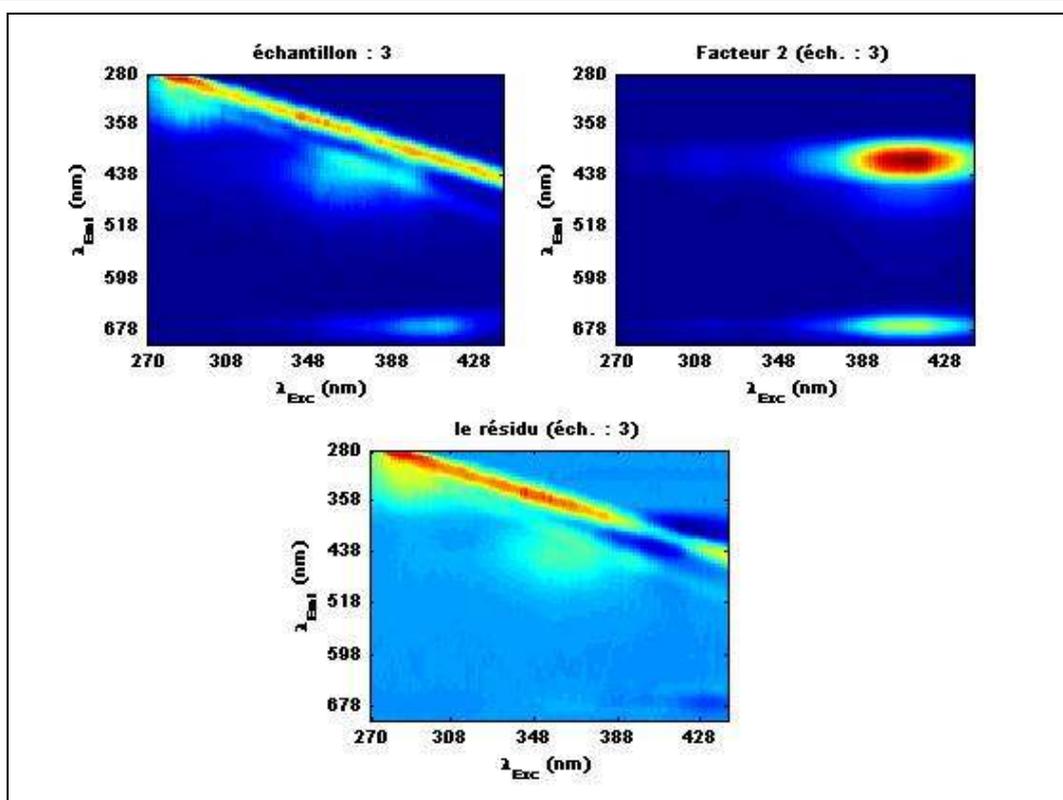


Figure 46b- Matrice de fluorescence avec facteur 2

Le profil des contributions factorielles d'émission sur le troisième facteur (3)) est caractéristique aux produits d'oxydation.

Par conséquent, les résultats de cette analyse ne sont pas satisfaisants, probablement parce que les grands signaux dus aux dispersions de Rayleigh et de Raman, affectent les variations plus petites qui sont informatives.

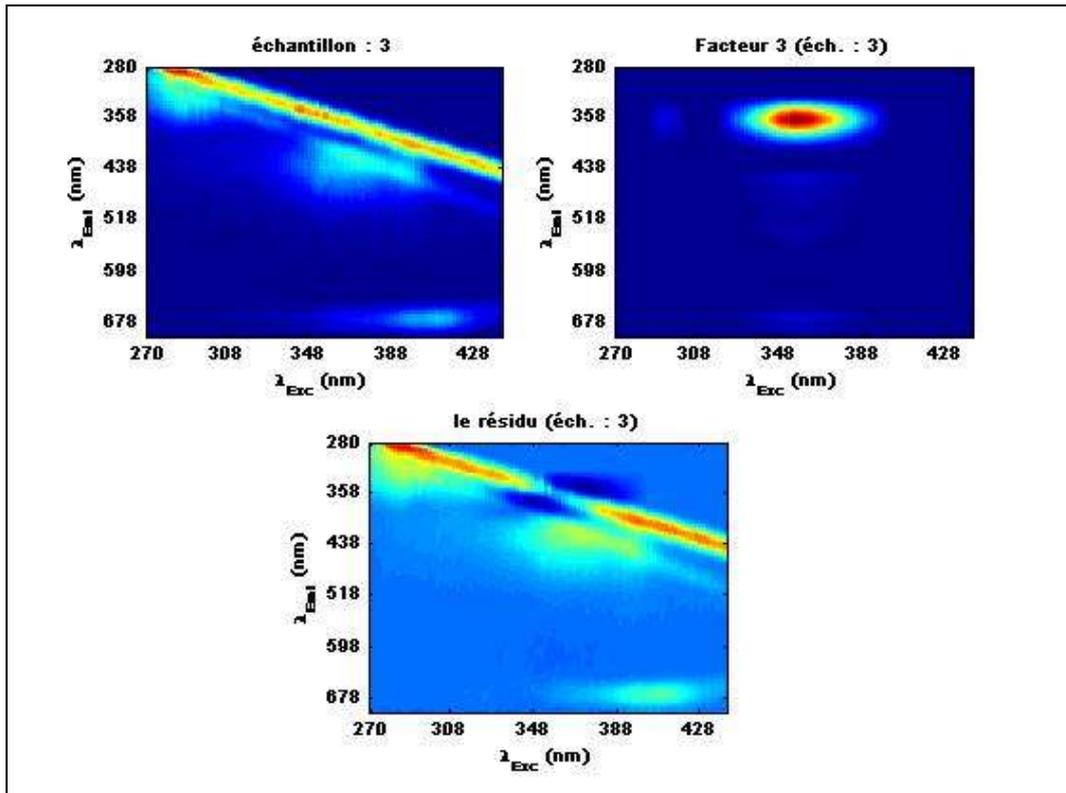


Figure 46c- Matrice de fluorescence avec facteur 3

VII-2- Application de modèle PARAFAC sur l'ensemble des données tronquées

Un modèle PARAFAC a été alors établi en remplaçant toutes les valeurs où $\lambda_{em} < \lambda_{exc}$ et sur les valeurs de la bande Rayleigh par des valeurs manquantes (NaN) (Rinnan et al, 2005). La matrice d'excitation-émission (MEE) de l'échantillon 2 (1b/S) avant et après l'insertion de ces valeurs est présentée sur la figure 47. En comparant les deux figures, puisque les gammes de longueurs d'onde d'émission et d'excitation dans 47b ont été réduites (de 312 à 440nm et de 334 à 700nm), on note que la gamme de valeurs sur l'axe z a changé, montrant une bande diagonale plus claire que la bande précédente, correspondant à la dispersion de Raman. Les signaux de fluorescence de la chlorophylle à la longueur d'onde au alentour de 600nm, sont également beaucoup plus clairs.

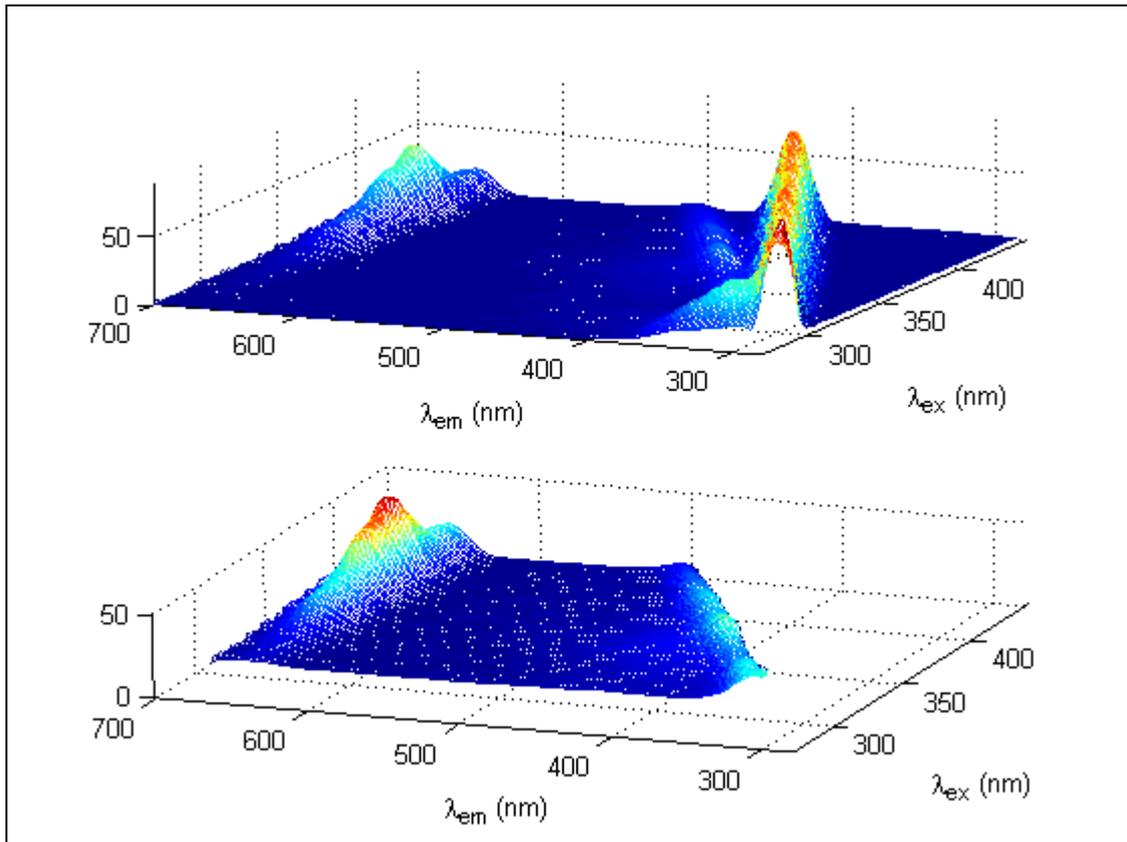


Figure 47- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 2 (1b/S)
(a) données brutes; **(b)** avec la bande de Rayleigh remplacée par des valeurs manquantes

Un modèle PARAFAC a été appliqué sur cette matrice tronquée de données, et de dimension (16x184x65), d'abord sans contraintes. Cependant, quelques loadings négatifs ont été obtenus sur chaque mode, ce qui nous a amené à appliquer une fois encore le modèle PARAFAC en imposant la non-négativité sur chaque mode.

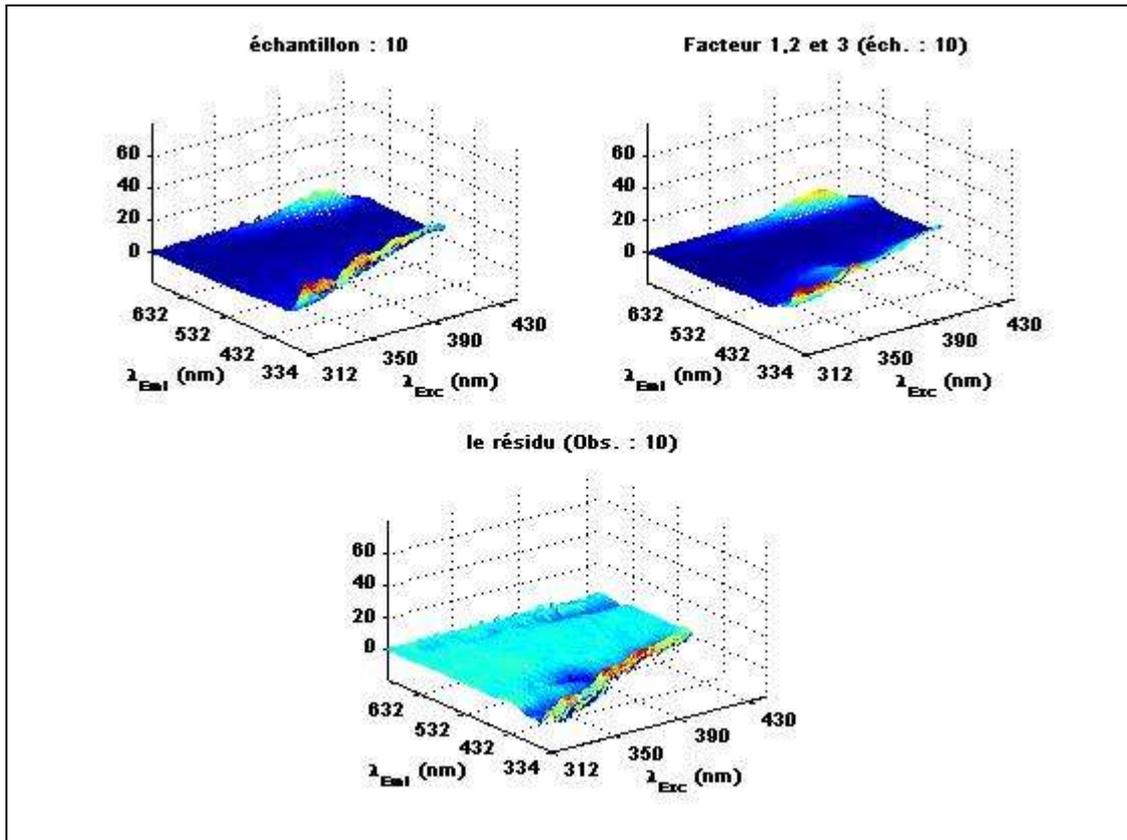


Figure 47c- Matrice tronquée de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 10 (3j/S)

Après que PARAFAC ait estimé les données manquantes, un modèle avec trois (3) facteurs non négatifs a été développé (diagnostic « CORCONDIA »), bien qu'un modèle de quatre (4) facteurs pourrait également être pertinent. Ce modèle PARAFAC à 3 facteurs explique 95.8% de la variation des données, ce qui est une grande amélioration par rapport au modèle original. Cependant, un résidu est toujours présent mais qui n'est pas important. Les loadings sur chaque mode sont présentés sur la figure 48.

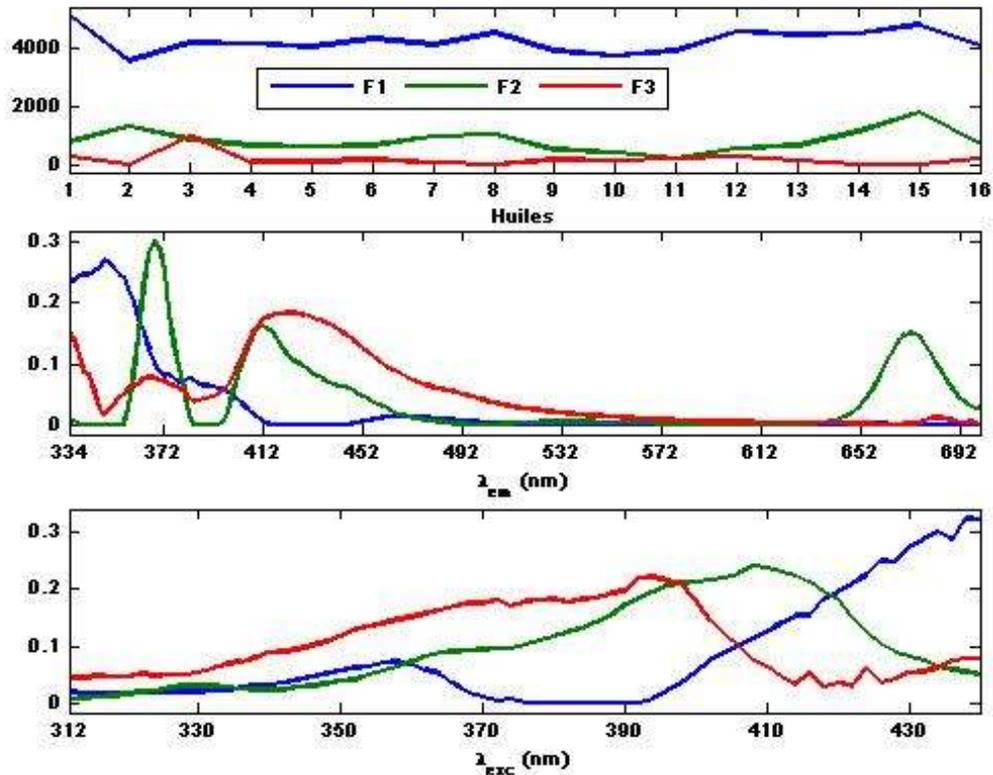


Figure 48- Modèle PARAFAC à 3 facteurs sur l'ensemble des données tronquées avec des valeurs manquantes (bleu: facteur 1; vert: facteur 2; rouge: facteur 3)

Le facteur 1 est dû à la fluorescence des tocophérols et des poly-phénols. Le composant 2 est lié à la chlorophylle, mais les valeurs des loadings autour de 370 nm et 410 nm sont dues à la présence des produits d'oxydation, de sorte que ce facteur ne représente pas un composé pur.

Le facteur 3 est influencé par l'échantillon 3 (1c/S), et les loadings d'émission et d'excitation, ont des valeurs élevées aux longueurs d'onde déjà citées dans la figure 45d.

VII-3-Application du modèle PARAFAC sur une gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée

Aucun modèle PARAFAC construit jusqu'ici n'a permis de séparer les deux pics de chlorophylle, bien qu'on s'attende à ce que les deux chlorophylles -a et -b soient présentes. Par conséquent, nous avons décidé de travailler sur une gamme de longueurs d'onde réduites d'émission, associées, au signal censé correspondre à la chlorophylle.

Un nouveau modèle PARAFAC a été construit à partir de la matrice tronquée, dans la gamme spectrale de longueurs d'onde d'émission allant de 578 à 700 nm avec un cube réduit de dimension 16 x 62 x 86.

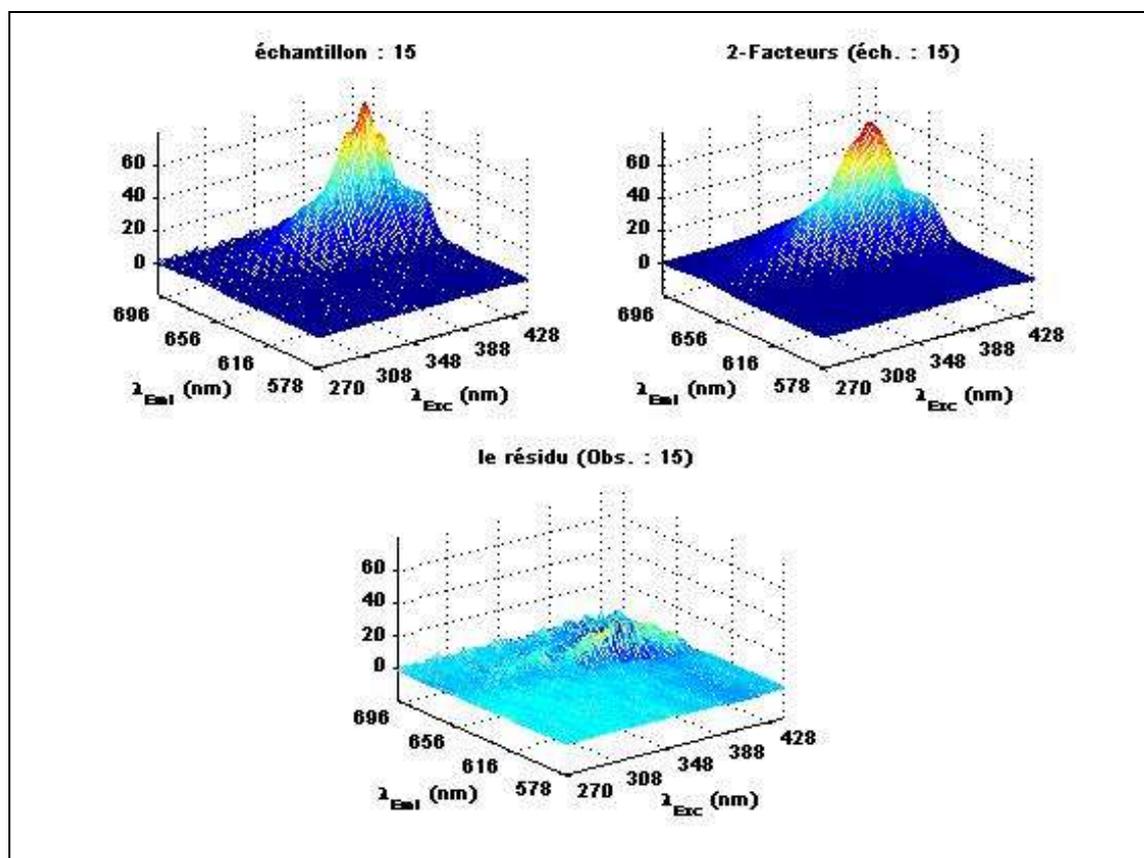


Figure 49a- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 15 (5o/P) sur la gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée

Le diagnostic CORCONDIA indique que le modèle PARAFAC avec contraintes de non négativité est optimal avec 2 facteurs (composants) où il explique 98,75% de variation ; et les contributions factorielles (loadings) obtenues à partir de ce modèle sont présentées sur la figure 49c.

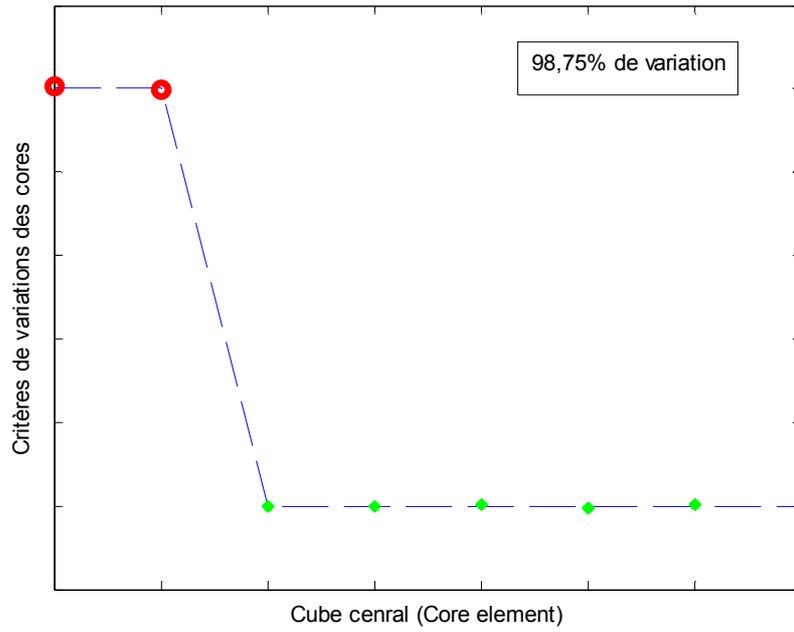


Figure 49b- « Core Consistency Diagnostic » à 2 facteurs PARAFAC

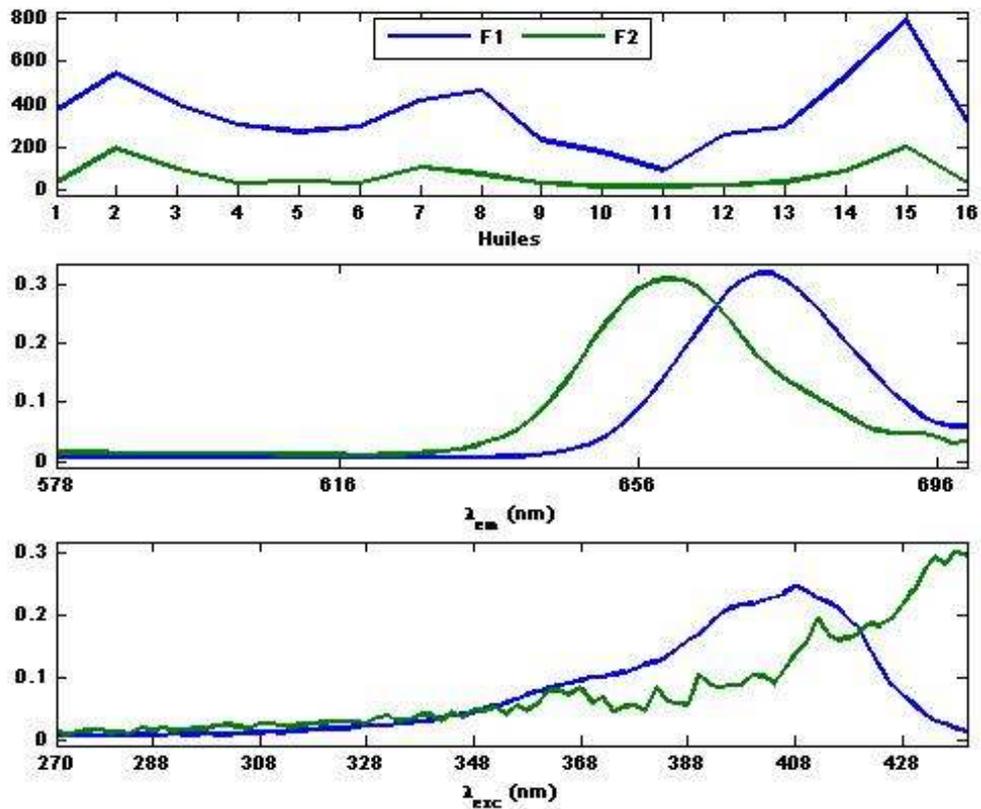


Figure 49c- Loadings du modèle PARAFAC à 2 facteurs construit sur la gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée (bleu : facteur 1 ; vert : facteur 2)

Les loadings d'émission montrent la séparation de deux signaux : le deuxième composant (pic autour 660 nm) correspond au spectre d'émission de la chlorophylle-b (facteur 2), alors que le premier composant (pic autour 672 nm) correspond au spectre d'émission de la chlorophylle-a (facteur 1). Par conséquent, il est possible de séparer les spectres des deux formes de chlorophylle avec une analyse de données appropriées appliquées sur des gammes de longueurs d'onde d'excitation et d'émission sélectionnées. PARAFAC a donc réussi à séparer les profils purs des deux types de chlorophylle qui présentaient pourtant un grand recouvrement.

VII-4- Application du modèle PARAFAC sur les signaux de fluorescence après traitement avec ACI (Analyse en Composante Indépendante): Modèle ACI-ARAFAC

Après avoir tronqué la matrice plusieurs fois de façon successive, nous avons remarqué que le problème de diffusion restait et qu'on perdait de l'information au fur et à mesure.

Pour conserver toute l'information chimique présente dans les régions recouvrant les bandes de dispersion de Rayleigh et Raman, nous avons décidé d'examiner l'efficacité de l'Analyse en Composante Indépendante (ACI) pour éliminer sélectivement ces deux effets (artefacts) afin de pouvoir appliquer PARAFAC au cube entier.

Pour cela, le cube a été déplié le long des lignes, et l'algorithme «JADE» (Cardoso, 1999) a été appliqué à la matrice obtenue.

Un modèle ACI avec 3 Composantes Indépendantes (CI1-CI3) a été utilisé.

L'Analyse en Composante Indépendante (ACI) a été déjà employée comme une méthode de traitement préparatoire afin d'éliminer l'artefacts des données (Krishnaveni et al, 2005; Mozaffar et Petr, 2002). Dans ces références, les auteurs emploient ACI afin d'éliminer des artefacts des électroencéphalogrammes. Dans notre cas, nous avons l'intention de démontrer l'utilité de l'Analyse Composante Indépendante en tant que moyens de modéliser les dispositifs spectraux de Raman et de Rayleigh de sorte qu'ils puissent être éliminés de l'ensemble de spectres de fluorescence à 3 voies, avec un minimum de perturbation de tous les spectres intéressants fondamentaux. Bien que l'utilité de cette analyse comme méthode de prétraitement soit démontrée ici pour le cas particulier d'un choix de spectres de fluorescence 3D, la méthode pourrait être appliquée à beaucoup d'autres matrices multi voies.

L'ACI permet de calculer les contributions des variables de départ à chaque Composante Indépendante (CI) et les coordonnées des individus sur chaque CI.

Il est ensuite possible de calculer pour chaque individu une approximation de son spectre d'excitation et d'émission basée sur chaque Composante Indépendante séparément.

En regardant chacune de ces matrices reconstituée, on peut voir quel Composante Indépendante contient l'information sur les artefacts de Rayleigh et Raman.

Les «matrices d'excitation-émission-CI» de l'échantillon 2 (1b/S) obtenu par repliage des Composantes Indépendantes (CIs), sont présentées sur les figures 50.

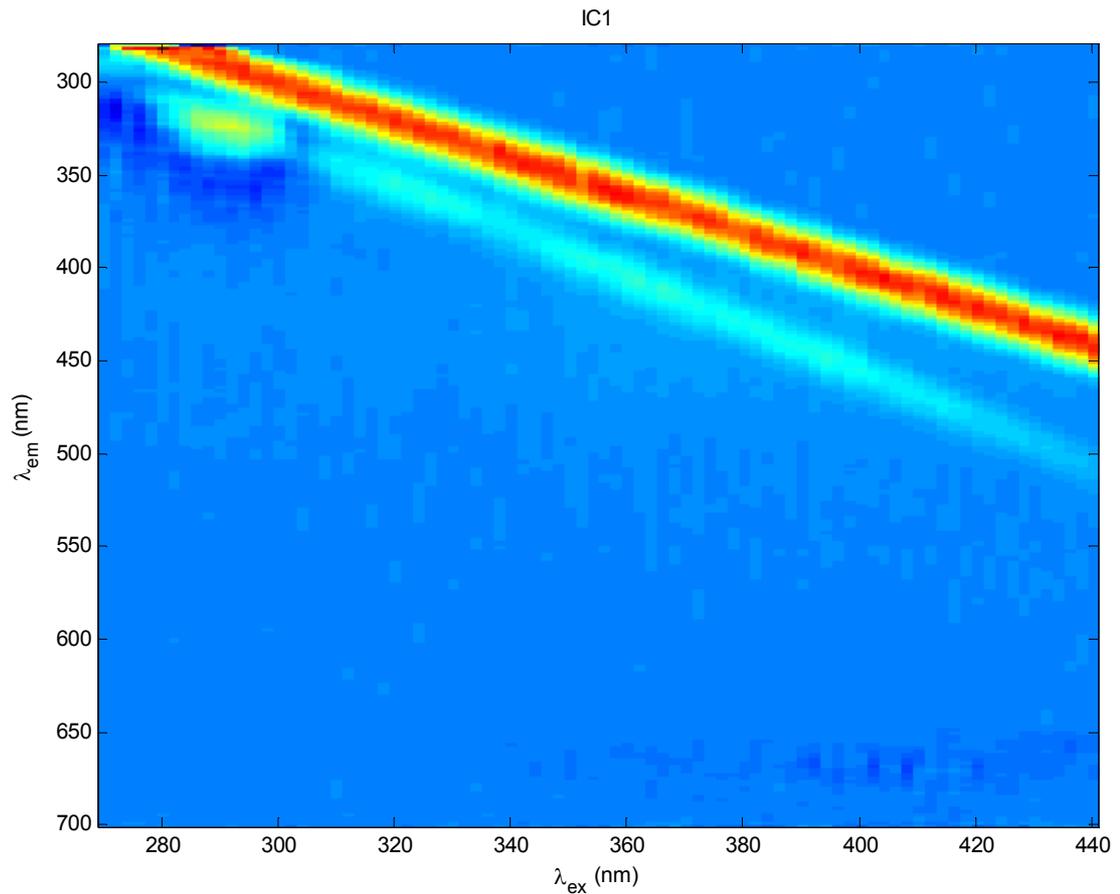


Figure 50a- MEE-CI1 de l'échantillon 2 (1bS)

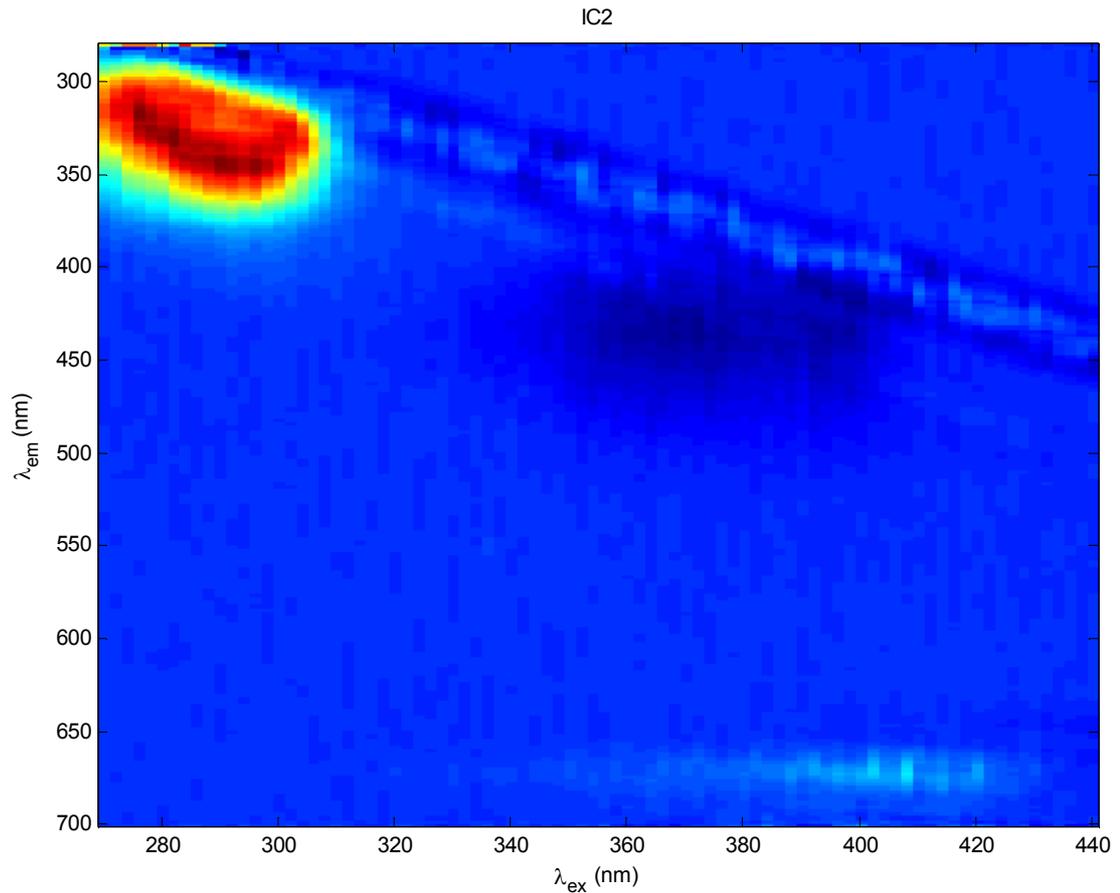


Figure 50b- MEE-CI2 de l'échantillon 2 (1bS)

La première Composante Indépendante (CI1) est clairement influencée par la bande de Rayleigh, et dans un moindre degré par l'effet Raman. La deuxième Composante Indépendante (CI2) est due majoritairement à la présence des spectres d'émission des polyphénols et des tocophérols, alors que la troisième Composante Indépendante (CI3) contient l'émission de la chlorophylle.

On peut également noter qu'une petite partie de la dispersion de Rayleigh et une plus petite partie de Raman sont encore présentes sur les deuxième et troisième Composantes Indépendantes CI2 et CI3 respectivement.

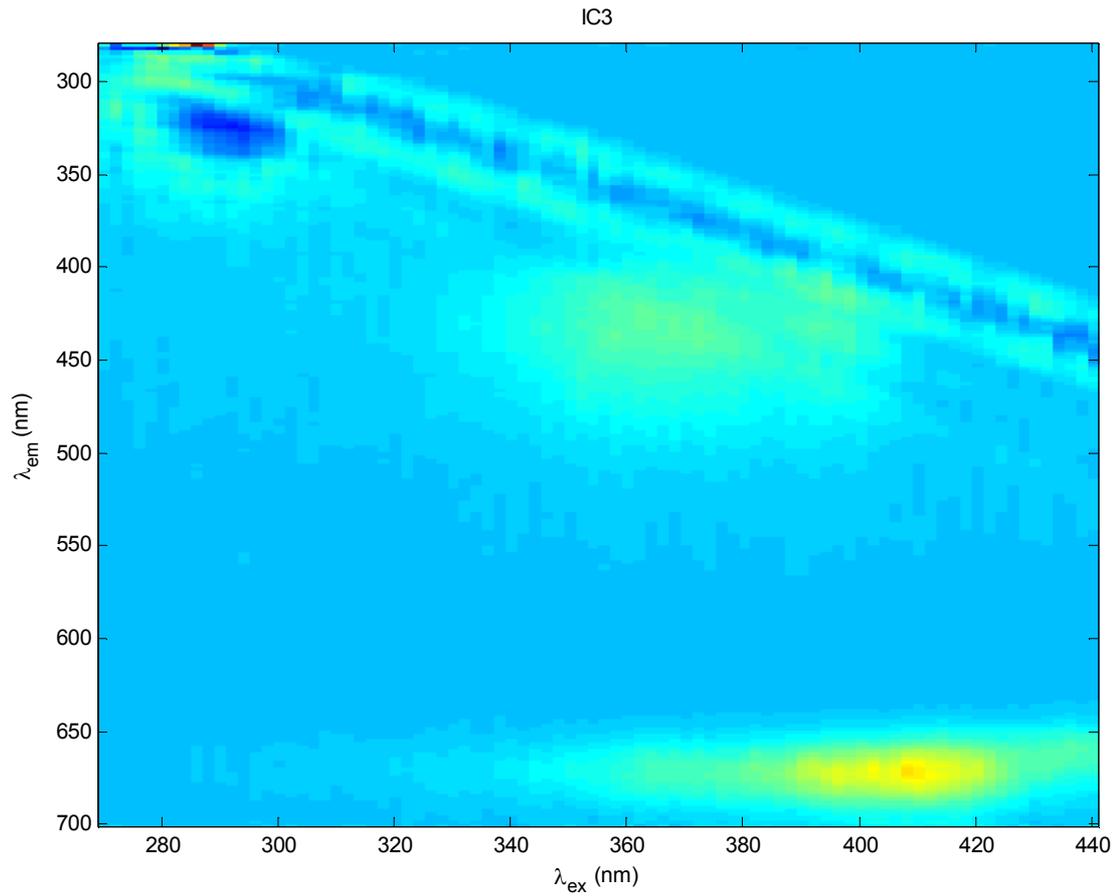


Figure 50c- MEE-CI3 de l'échantillon 2 (1bS)

Notre but étant d'éliminer, ou au moins de réduire les effets Rayleigh et Raman, le cube d'excitation-émission a été reconstruit en enlevant la contribution de la première Composante Indépendante (CI1). Des images de la matrice MEE de l'échantillon 15 (5o/S) avant et après cette reconstruction sont présentées dans la figure 51a et 51b.

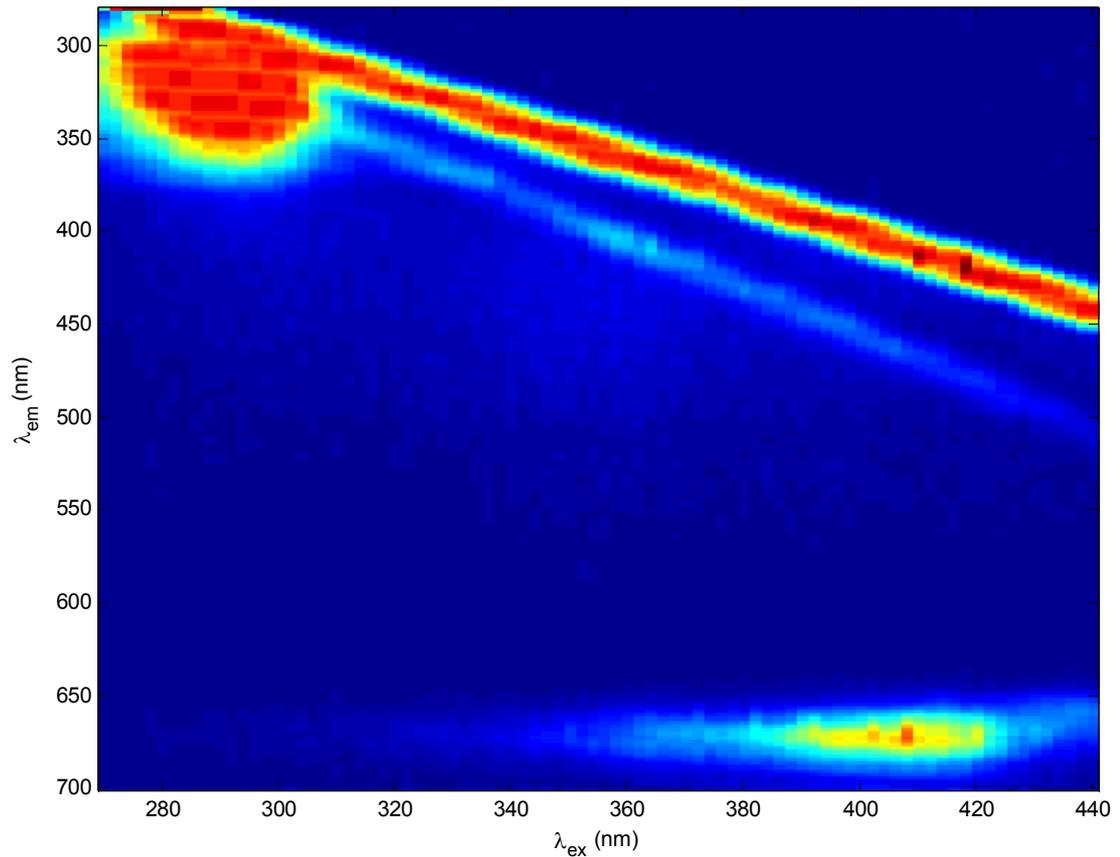


Figure 51a- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 15 (5o/S)
(données originales)

Nous remarquons que les variations les plus significatives sont dues à l'émission des tocophérols, des poly-phénols, et des chlorophylles. Par ailleurs, nous distinguons une faible contribution de la dispersion de Rayleigh ainsi qu'une contribution beaucoup plus faible de l'effet Raman.

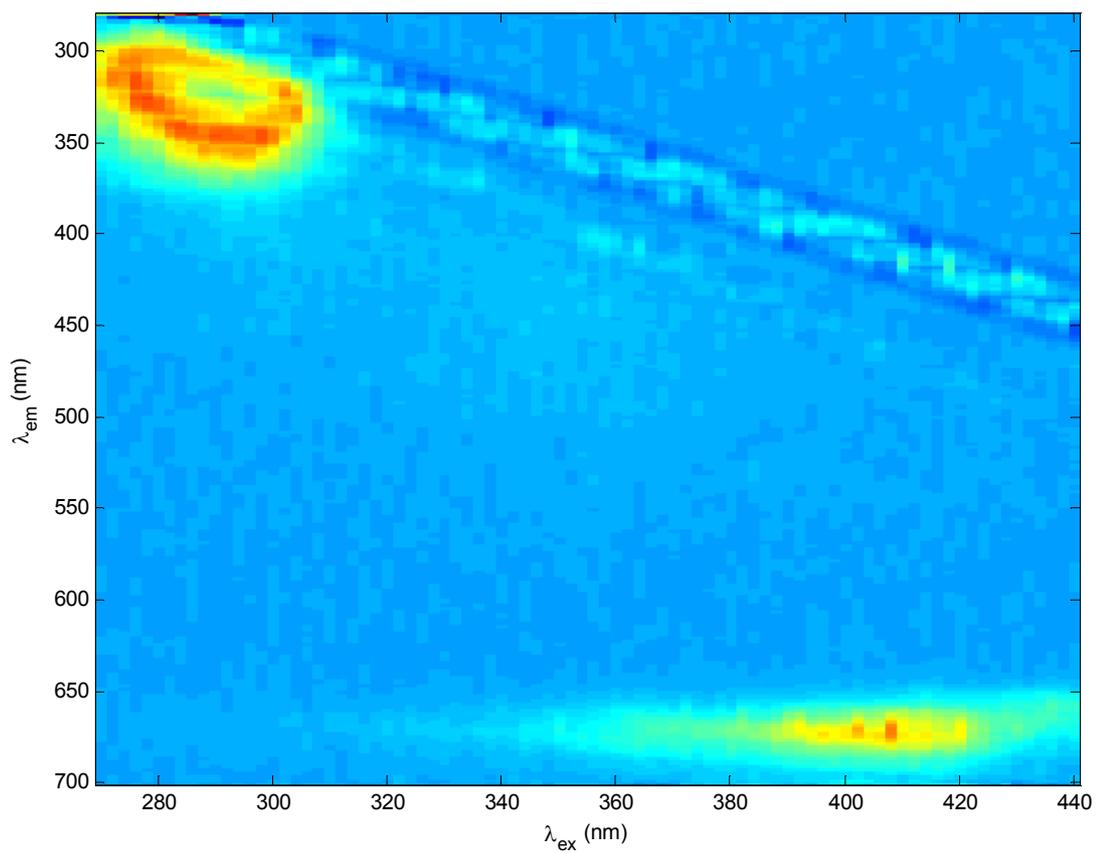


Figure 51b- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 15 (5o/S)
(Cube reconstruit sans la contribution de CII)

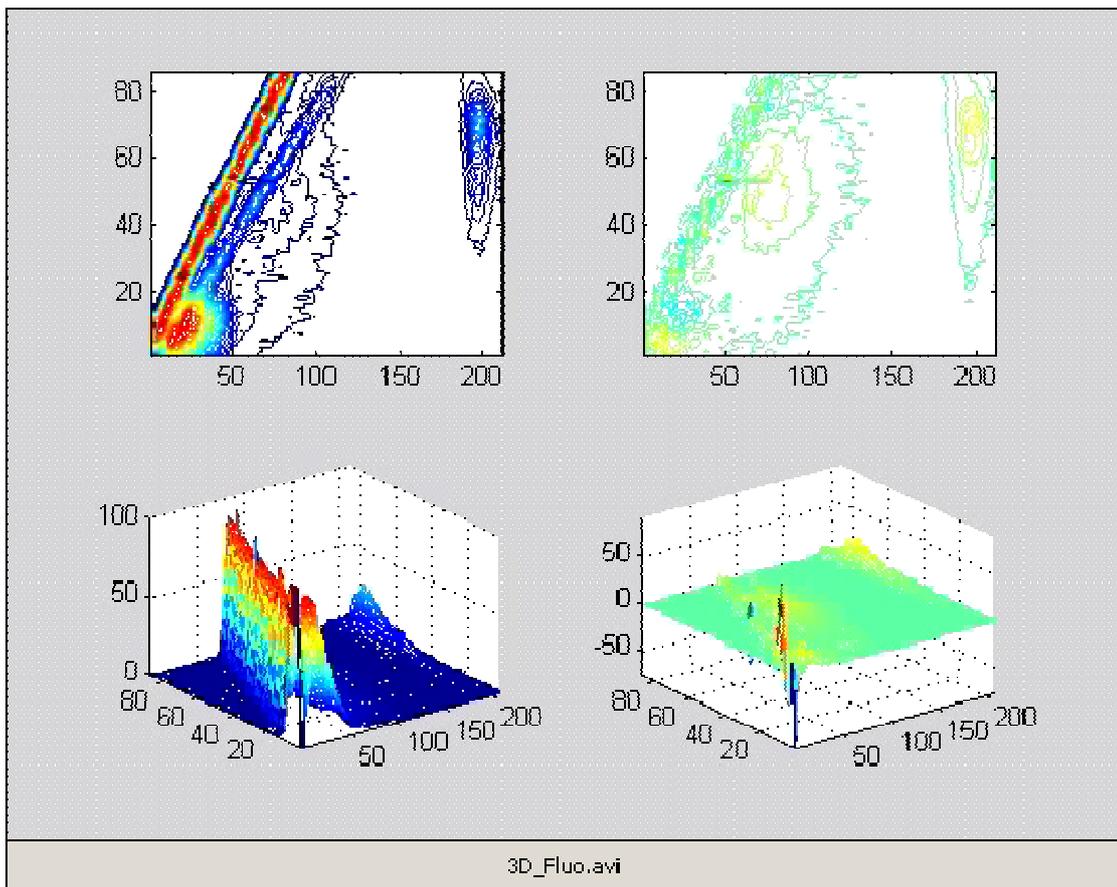


Figure 51c- Matrice de fluorescence avant et après correction par l'Analyse en Composante Indépendante

Un modèle PARAFAC avec 3 facteurs a été alors établi en utilisant le cube reconstruit sans la première Composante Indépendante (CI1). Ce modèle explique 88,18% de la variation des données. Cette valeur est beaucoup plus grande que la valeur trouvée pour le modèle original. Les loadings correspondants sont présentés sur la figure 52. Le modèle avec 3 facteurs a été gardé, bien qu'il soit semblable au modèle avec 4 facteurs, le composant supplémentaire étant dû à l'échantillon 3 (1c/S).

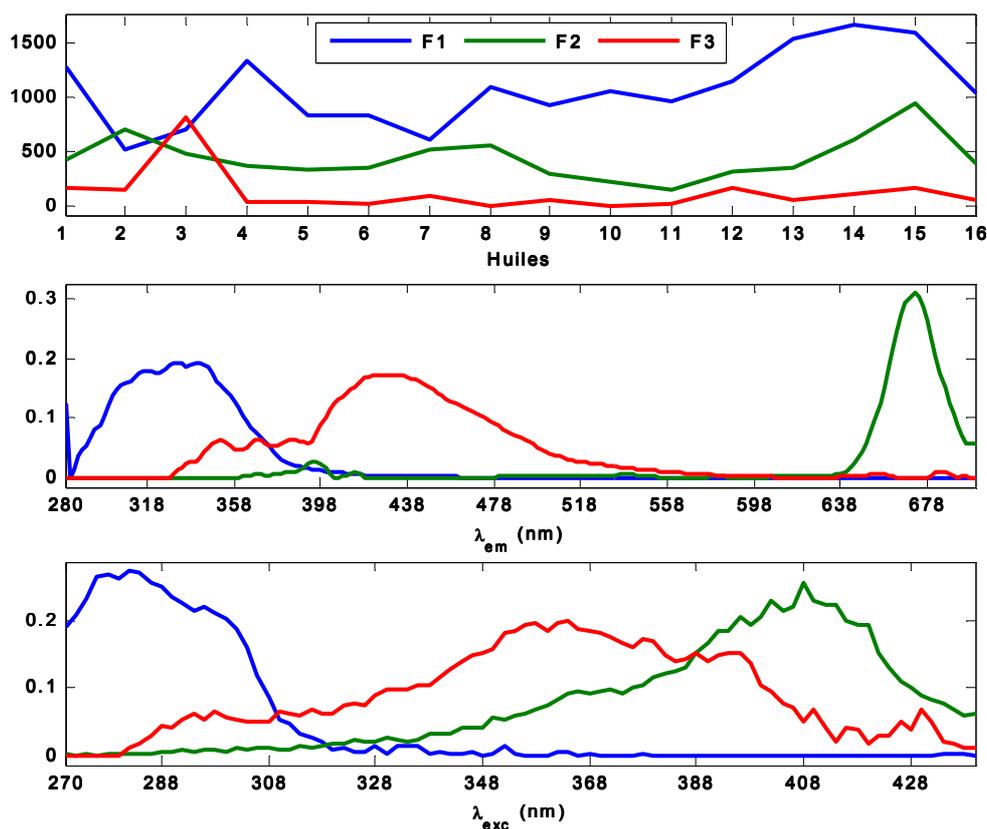


Figure 52- Les contributions factorielles des 3-facteurs du modèle ACI-PARAFAC
(bleu : facteur 1; vert : facteur 2; rouge : facteur 3)

Les contributions factorielles (loadings) des échantillons sur le facteur 3 ont des valeurs relativement faibles, excepté l'échantillon 3 (1c/S). Les loadings d'émission montrent un pic entre 400 et 500 nm, alors que les loadings d'excitation ont de plus grandes valeurs autour 360 et 400 nm. Ceci correspond au signal apparaissant au-dessus de la bande Raman sur la figure 44b, qui serait dû aux produits d'oxydation. Le facteur 2 sépare la chlorophylle, alors que le facteur 1 est lié à la fluorescence des tocophérols, des polyphénols.

Les figures suivantes montrent les résultats obtenus pour l'échantillon 3 (1c/S) après traitement avec ACI.

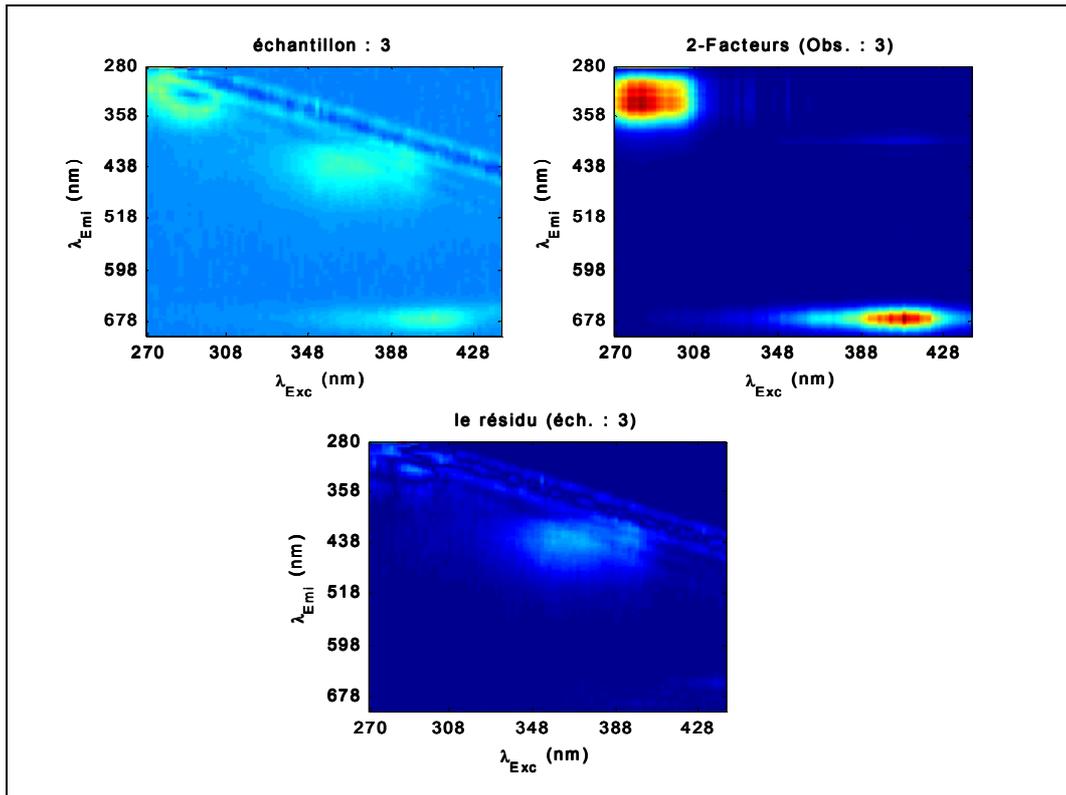


Figure 53a- Matrice de fluorescence de l'échantillon 3 (1c/S) après correction par l'ACI (facteurs 1 et 2)

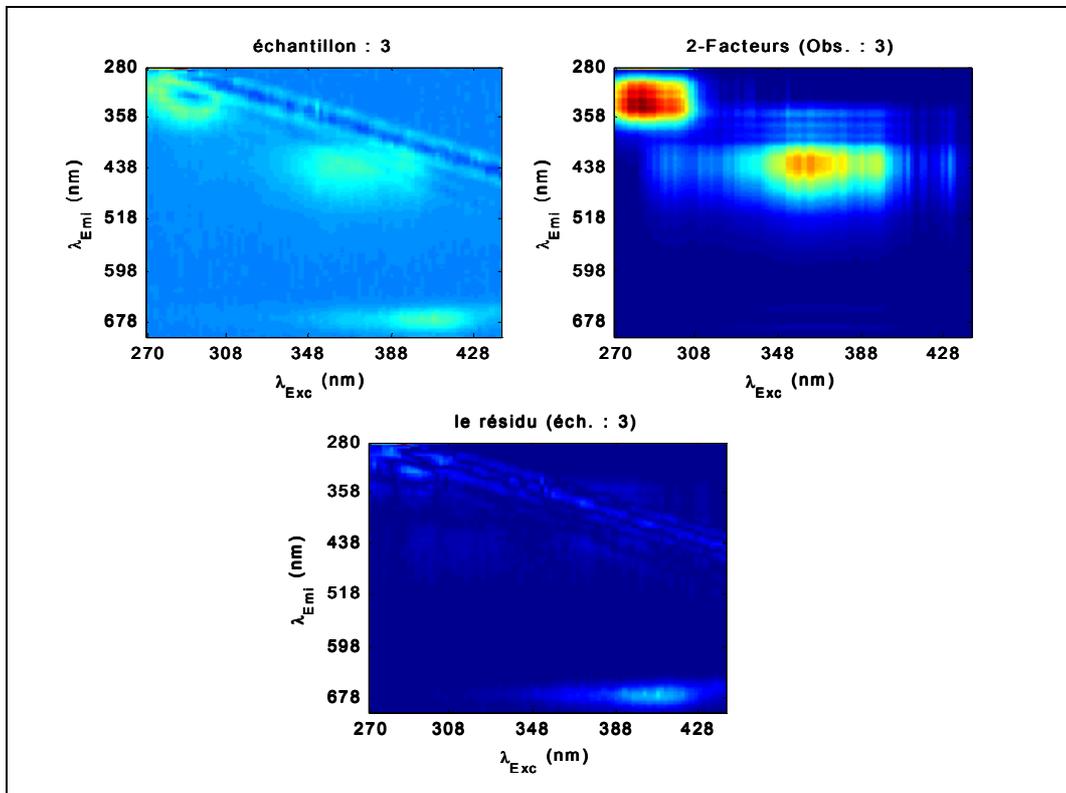


Figure 53b- Matrice de fluorescence après correction par l'ACI (avec facteurs 1 et 3)

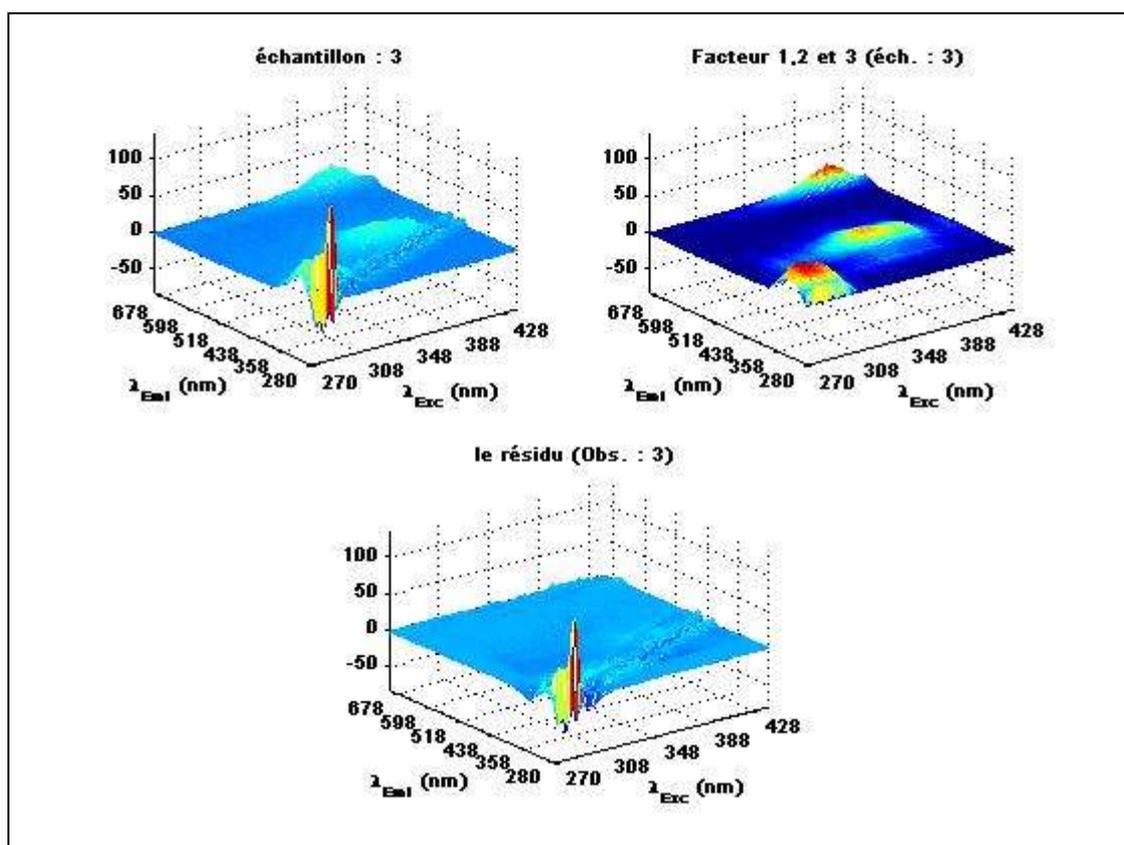


Figure 53c- Matrice de fluorescence après correction par l'ACI (avec facteurs 1, 2 et 3)

VII-5- Application du modèle PARAFAC sur les signaux de fluorescence après traitement avec ACI et sans les 4 premières longueurs d'émission

Quand on enlève la première Composante Indépendante, un résidu apparaît au début de la bande de Rayleigh. Pour cela, nous avons construit une matrice de fluorescence d'excitation et d'émission (MEE) dans laquelle nous avons enlevé les quatre (4) premières longueurs d'onde d'émission et la première Composante Indépendante.

Un modèle PARAFAC à 3 facteurs sur le cube reconstruit (16x207x86) est obtenu et explique 89,95% de la variation des données, ce qui est une légère amélioration par rapport au modèle précédent (Modèle ACI-PARAFAC). Les contributions factorielles de ce modèle sont présentées dans la figure 54a.

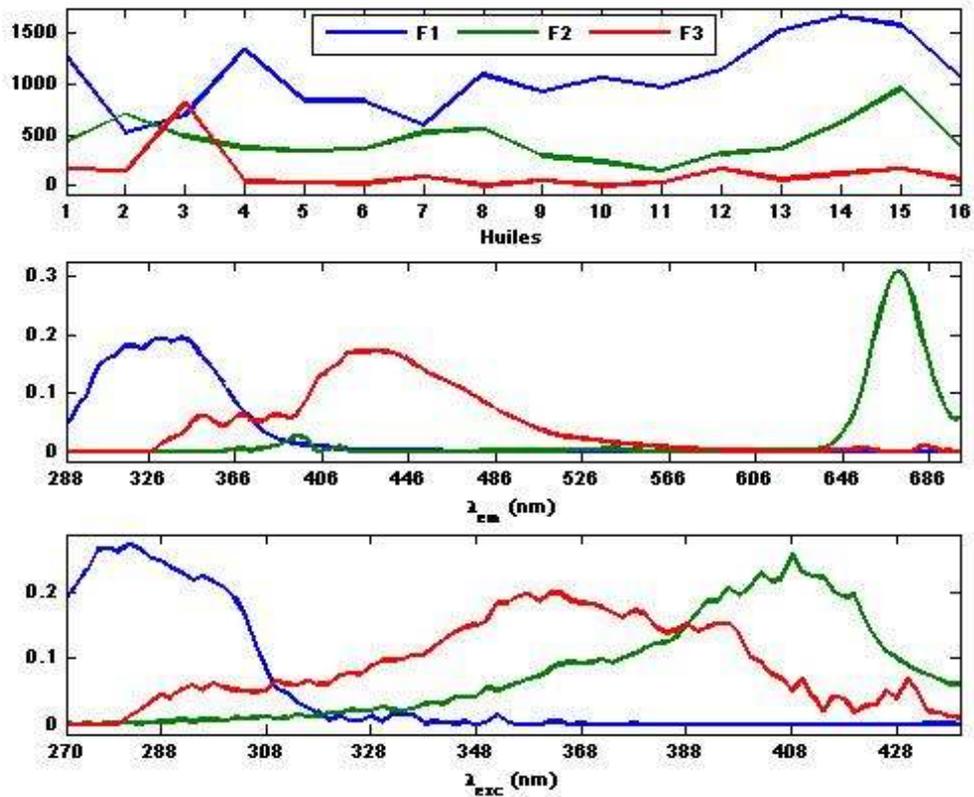


Figure 54a- Les contributions factorielles des 3-facteurs du modèle ACI-PARAFAC-4d'émission
(bleu : facteur 1; vert : facteur 2; rouge : facteur 3)

La matrice de fluorescence de l'échantillon 1c/S, sans la contribution de la Première Composante Indépendante et sans les 4 premières longueurs d'onde d'émission est indiquée dans la figure 54b

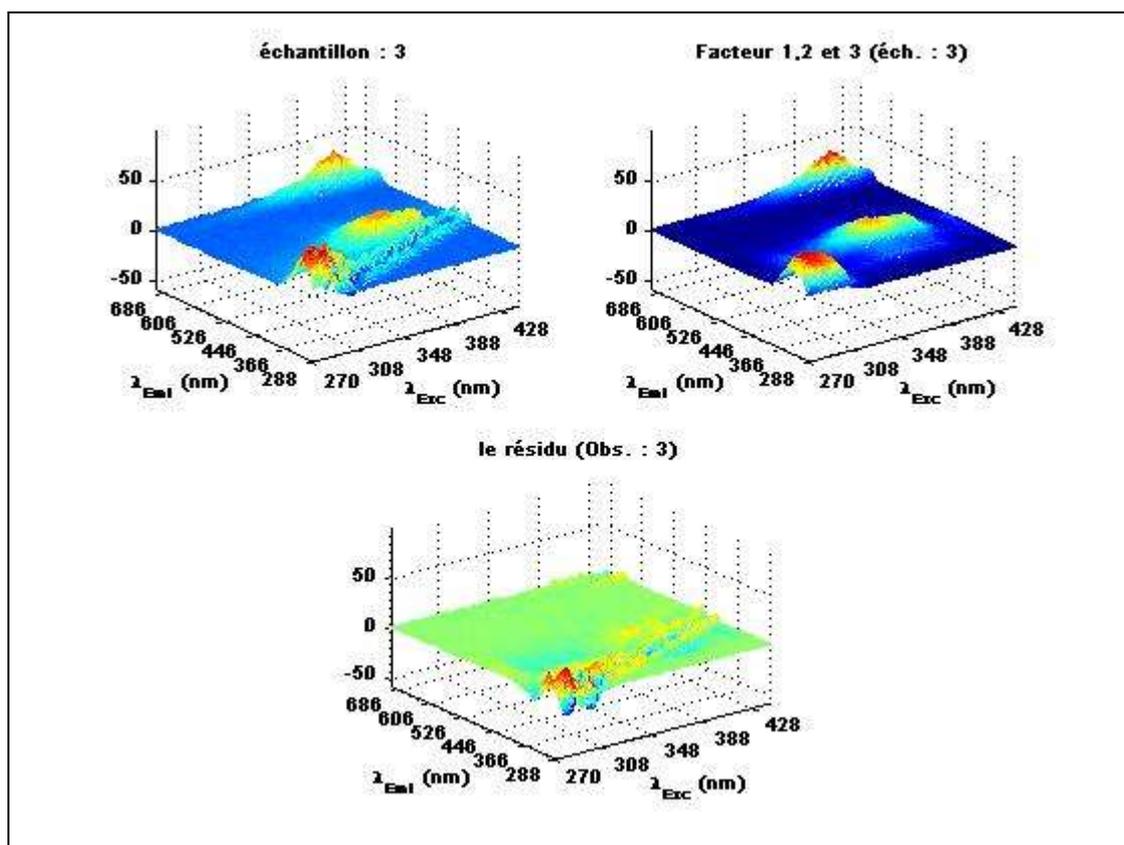


Figure 54b- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 3 (1c/S)
 (Cube reconstruit sans la contribution de CII et sans les 4 d'émission)

Nous avons remarqué que l'échantillon 1 (1a/S) pose un problème de bruit et de négativité dans la constitution des données. Pour cela, nous avons construit un cube sans cet échantillon et de dimension 15x211x86. Nous avons établi un modèle PARAFAC à 4 facteurs après traitement avec l'Analyse en Composante Indépendante. Les contributions factorielles de ce modèle sont désignées dans la figure 55.

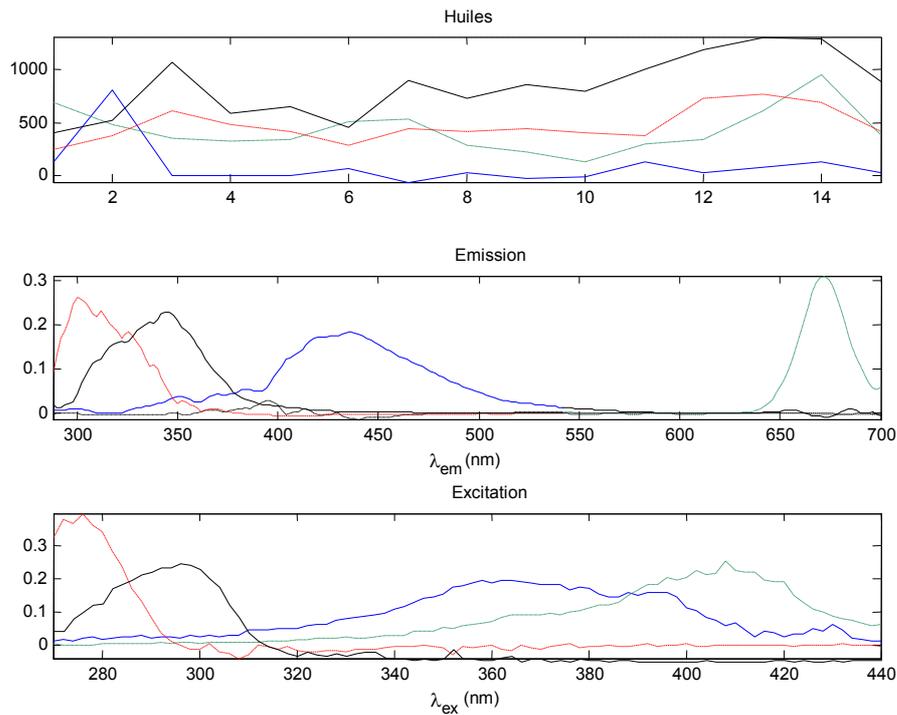


Figure 55- Les contributions factorielles des 4-facteurs du modèle ACI-PARAFAC (bleu : facteur 1; vert : facteur 2; rouge : facteur 3; noir : facteur 4)

La figure 56 représente les loadings sur le mode des échantillons (les « score plots ») pour chaque facteur du modèle PARAFAC sans l'échantillon 1. Clairement, le composant 1 tient compte seulement de l'échantillon 3 (1c/S) (en deuxième position). Les contributions des autres échantillons sur ce facteur n'ont pas des valeurs groupées par rapport à la région d'échantillon ou au procédé d'extraction, étant donné que les autres huiles appartenant à la même région et extraites à partir du même procédé n'ont pas été affectés par ce facteur.

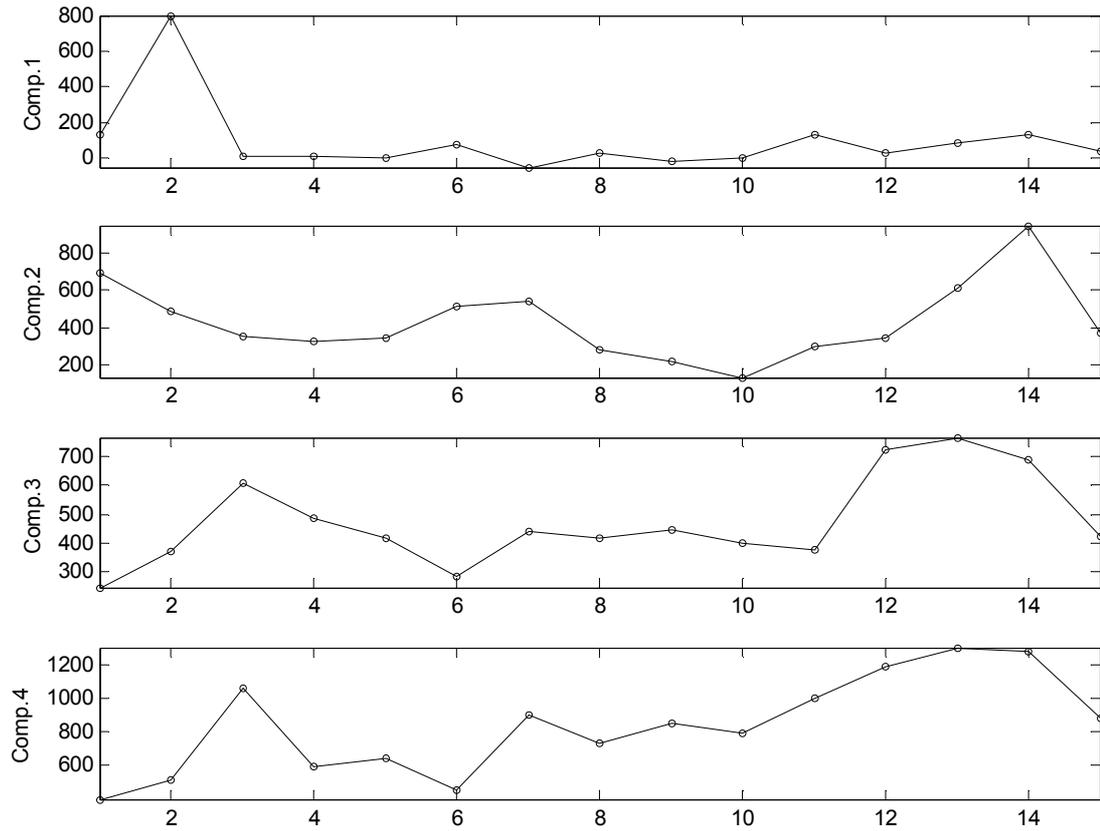


Figure 56- Les contributions factorielles sur le mode des échantillons pour le modèle ACI-PARAFAC

Les loadings sur les modes d'excitation et d'émission prouvent que le composant 2 est lié à la chlorophylle.

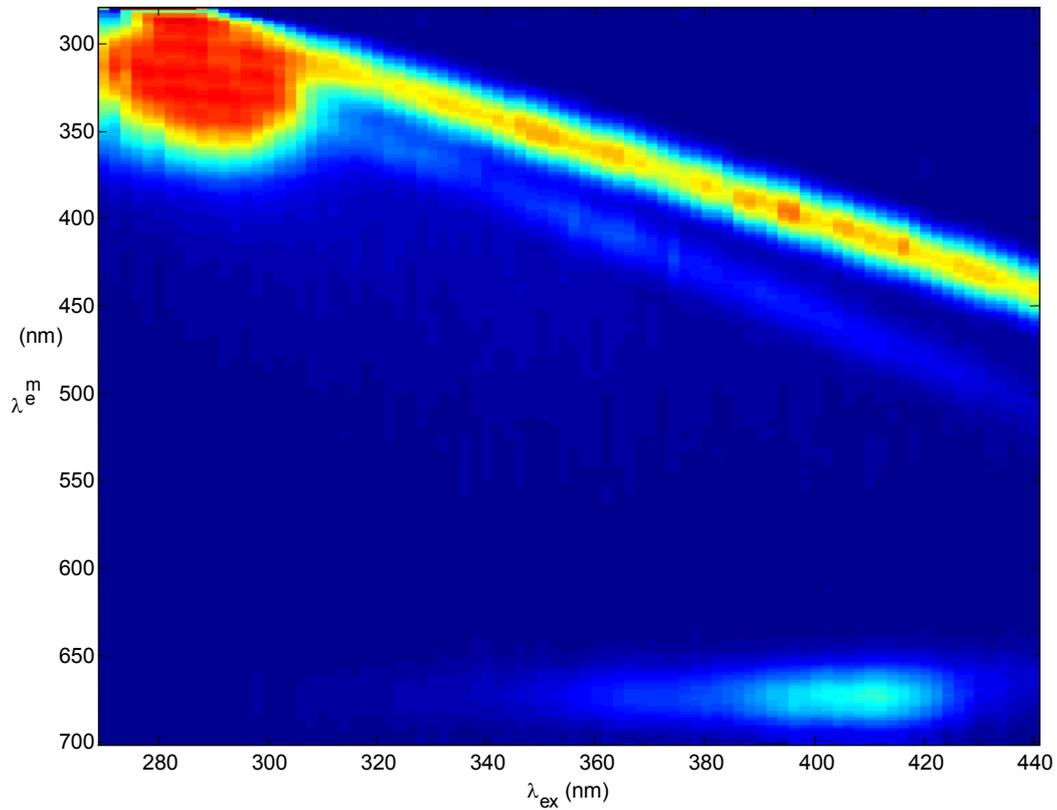
Afin d'interpréter les composants 3 et 4, les coefficients de corrélation entre chaque composant d'ACI-PARAFAC et les concentrations en tocophérol sont présentés dans le tableau 23.

Tableau 23 : Les coefficients de corrélation entre les différents modèles PARAFAC des coordonnées factorielles des échantillons et les concentrations en tocophérols

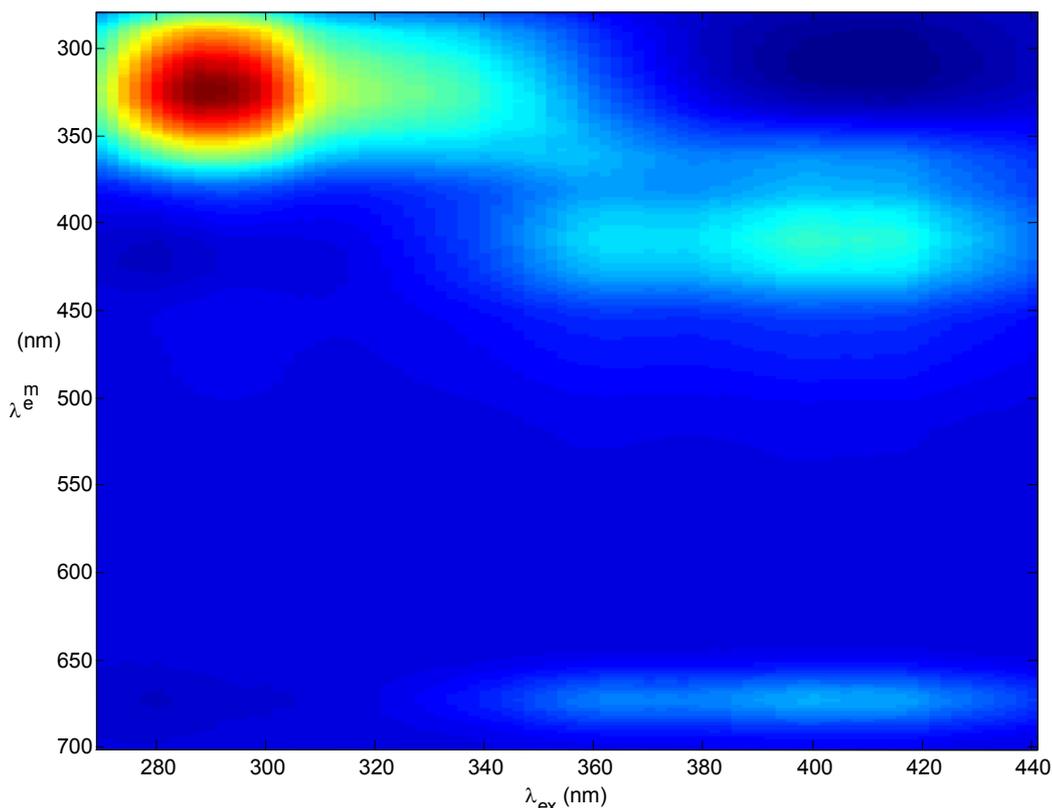
	PARAFAC Comp. 1	PARAFAC Comp. 2		
α-tocophérol (mg/100g)	0.301	0.748		
γ-tocophérol (mg/100 g)	-0.305	0.818		
α- + γ- tocophérol (mg/100g)	0.274	0.777		
	PARAFAC avec NaN Comp. 1	PARAFAC avec NaN Comp. 2	PARAFAC avec NaN Comp. 3	
α-tocophérol (mg/100g)	-0.237	0.597	0.677	
γ-tocophérol (mg/100 g)	-0.213	-0.151	0.443	
α- + γ- tocophérol (mg/100g)	-0.244	0.571	0.685	
	ACI- PARAFAC Comp. 1	ACI- PARAFAC Comp. 2	ACI- PARAFAC Comp. 3	ACI- PARAFAC Comp. 4
α-tocophérol (mg/100g)	0.045	0.598	0.748	0.750
γ-tocophérol (mg/100 g)	-0.304	-0.157	0.617	0.852
α + γ-tocophérol (mg/100g)	0.025	0.572	0.765	0.782

Le composant 3 montre une corrélation relative avec l' α -tocophérol (R=0,748). Cependant, le composant 4 présente une corrélation relativement grande avec α - et γ - tocophérols (R étant égal à 0.75 et 0.85 respectivement). Ces deux derniers composants montrent donc une corrélation relativement grande avec la concentration totale en tocophérols. Ces coefficients sont plus élevés que ceux obtenus à partir du modèle PARAFAC calculé sur des données avec des valeurs manquantes (NaN). Cependant, les coefficients de corrélation entre le composant 2 du modèle PARAFAC original (sur les données non traitées) et le tocophérol, ont le même ordre de grandeur que la corrélation entre le composant 4 du modèle d'ACI-PARAFAC et les concentrations en tocophérols.

Sur les figures 57, la matrice d'excitation et d'émission (MEE) originale de l'échantillon 14 (5n/P) est présentée, et comparée à la MEE de l'échantillon 14 (5n/P) prédit dans le modèle PARAFAC original (à 2 facteurs), et à la MEE de l'échantillon 14 (5n/P) prédit par le modèle ACI-PARAFAC (à 4 facteurs).



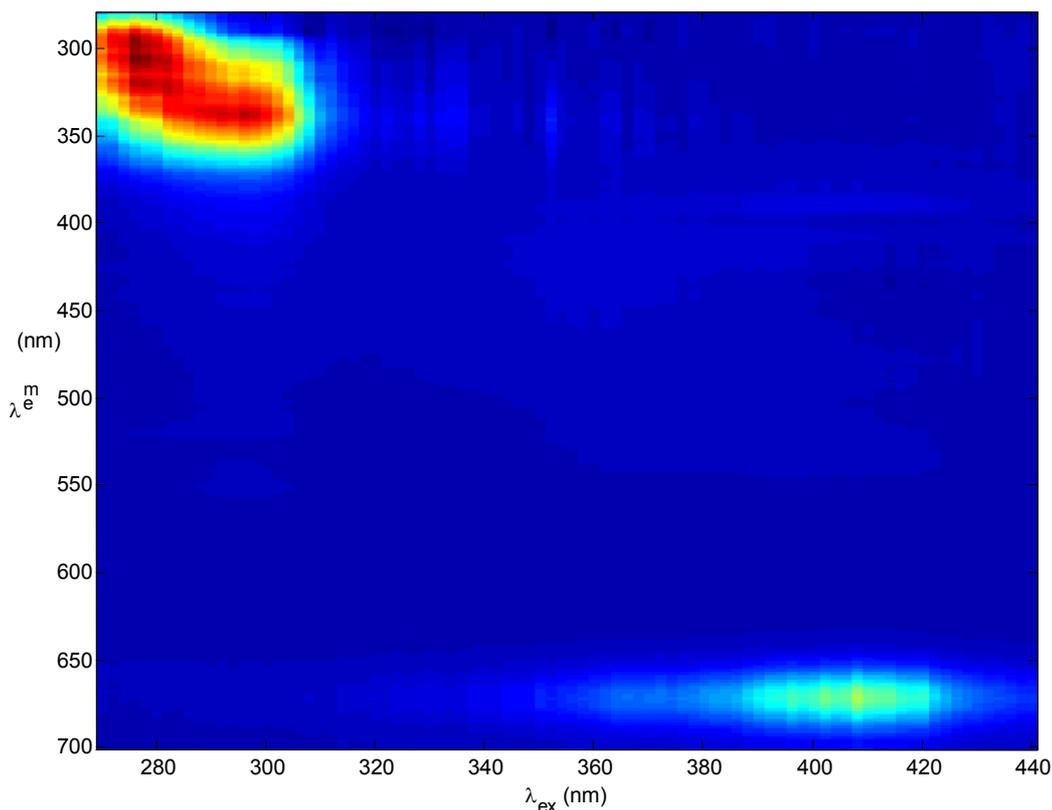
**Figure 57a- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 14 (5n/P)
(données originales sans prétraitement)**



**Figure 57b- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 14 (5n/P)
(prédite avec le modèle PARAFAC original à 2 facteurs)**

Nous avons vu plus tôt que l'échantillon 3 (1c/S) montre un pic dans la région des produits d'oxydation (λ_{ex} entre 400 et 450 nm, et λ_{em} entre 400 et 450nm). Avec le modèle PARAFAC original, tous les échantillons sont prédits avec un pic dans cette région, bien que leur signal original ne montre pas un tel pic. Ce n'est pas le cas pour le modèle ACI-PARAFAC, avec lequel seule la prédiction de l'échantillon 3 (1c/S) montre un pic dans cette région (non montrée ici), ce qui est conforme au signal original de cet échantillon. Par conséquent, en évitant de présenter des perturbations secondaires dues aux signaux de Rayleigh et de Raman, le modèle ACI-PARAFAC modélise mieux les données que le modèle PARAFAC.

Ainsi, en considérant l'interprétation des modèles des loadings, le pourcentage de la variance expliqué par les modèles, et les matrices d'excitation et d'émission (MEE_s) prédites, on peut conclure que le modèle ACI-PARAFAC s'adapte le mieux aux données. Les composants d'ACI-PARAFAC sont corrélés avec les constituants actuels dans les échantillons d'huile d'olive, mais ils ne correspondent pas aux composants purs.



**Figure 57c- Matrice de fluorescence d'excitation et d'émission de l'échantillon 14 (5n/P)
(prédite avec le modèle ACI-PARAFAC à 4 facteurs)**

VII-6- Développement des modèles de prédiction : Régression au sens des moindres carrés partiels (PLS)

Tous les modèles sont des NPLS, validés par leave-one-out cross-validation (LOOCV). La modélisation des courbes a été réalisée avec la N-way. Toolbox, pour Matlab (Anderson et Bro, 2000).

Les modèles d'étalonnages ont été établis avec des spectres des échantillons d'huile d'olive d'un côté et les dosages chimiques des molécules d'intérêt correspondants d'un autre côté.

VII-6-1-Validation pour la détermination des chlorophylles a- et b-

La régression NPLS a été appliquée sur tout le cube (16x211x86), le modèle optimal par LOOCV obtenu avec 1 variable latente est très mauvais (RMSECV=48,9%) aussi bien avec la chlorophylle a que b.

Nous avons essayé de modéliser sur le cube reconstruit sans la première Composante Indépendante CI1 (15x207x86), fait à partir de ACI-PARAFAC (sans l'échantillon 1 et sur la zone d'émission correspondant uniquement à la chlorophylle. Le modèle obtenu avec 1 variable latente (RMSECV=50,4%) n'est pas satisfaisant. Ceci peut être expliqué par le fait que l'analyse de la chlorophylle par la méthode de référence n'a pas été faite en même temps que l'analyse spectrale.

VII-6-2-Validation pour la détermination de la concentration totale en chlorophylle (a+b)

Comme pour la chlorophylle a et b, le modèle d'étalonnage NPLS pour la chlorophylle totale (a+b), a été développé en utilisant le cube reconstruit sans échantillon 1 (1a/S) et sans CI1. La courbe obtenue avec 1 variable latente n'est pas assez robuste d'après le coefficient caractérisant la qualité du modèle représenté par l'erreur quadratique de validation croisée RMSECV = 70,4% et un coefficient de corrélation $R^2_{cv} = 0,72$ (Figure 58).

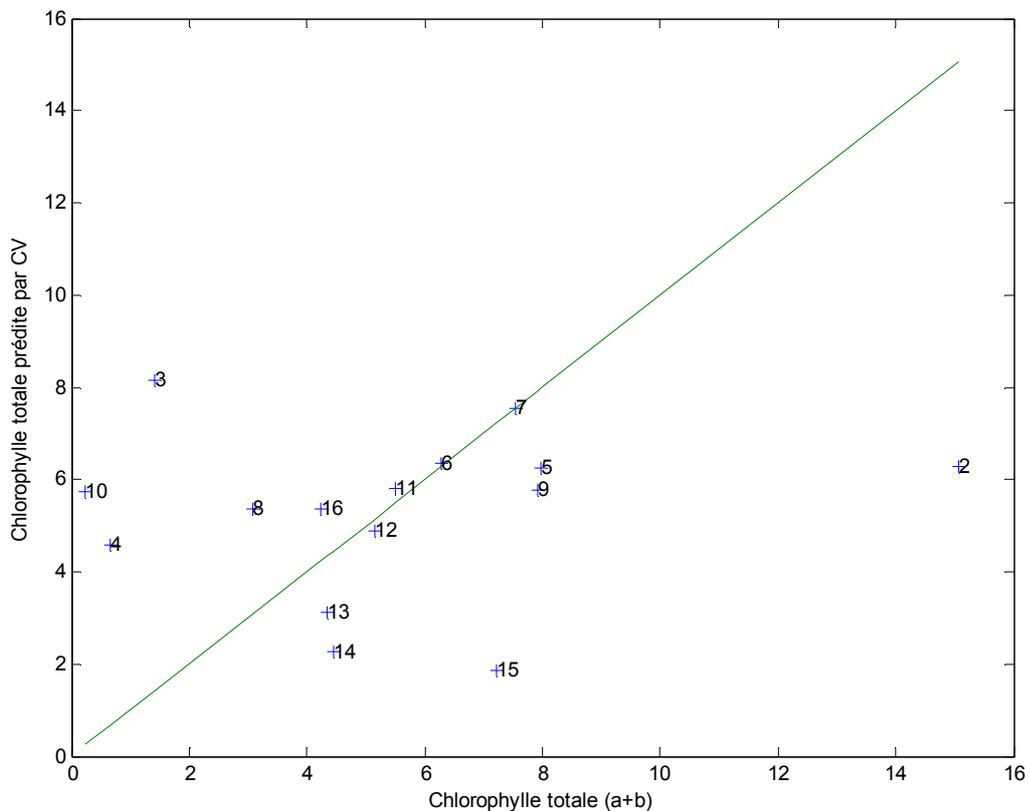


Figure 58- Modèle NPLS avec 1VL reconstruit sans CI1 et sans l'échantillon 1

Ces résultats n'ont pas permis de parvenir à un bon étalonnage.

VII-6-3-Validation pour la détermination de l' α -tocophérol (vitamine E)

La régression NPLS a été appliquée sur le cube reconstruit sans la Première Composante Indépendante (CI1) (sans Rayleigh et Raman) et en enlevant l'échantillon 1. La courbe de régression avec 2 variables latentes montre un RMSECV = 17% et un coefficient de corrélation de 0,72.

Mais l'échantillon 4 (original) a un grand résidu, on l'enlève également. La régression NPLS a été appliquée sur le cube de dimensions 14x207x86, et a conduit à un meilleur modèle (RMSECV = 13.96%, $R^2_{cv} = 0,81$) avec 2 variables latentes.

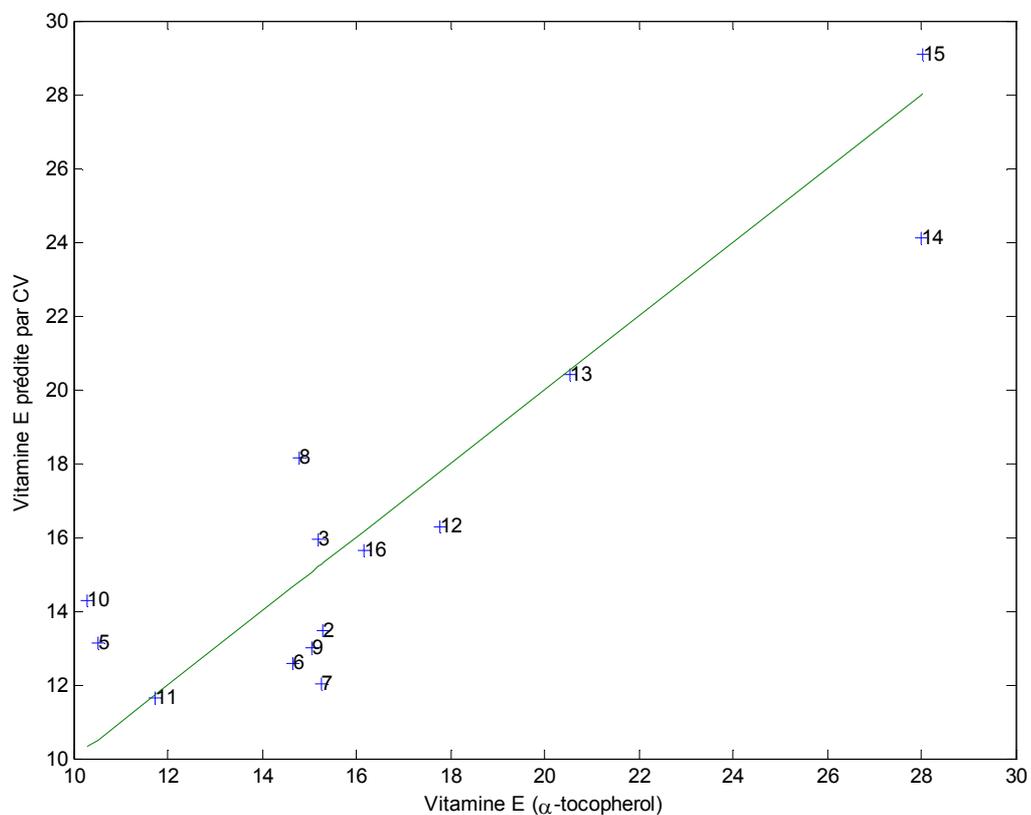


Figure 59- Modèle NPLS avec 2VL_s reconstruit sans CI1 et sans les échantillons 1 et 4

VII-6-4-Validation pour la détermination de la γ -tocophérol

Sur le cube reconstruit sans CI1 (sans Rayleigh et Raman) et sans l'échantillon 1, la régression NPLS a été appliquée avec 4 variables latentes. Le modèle donne un RMSECV=20.14% et un $R^2_{cv} = 0,77$, ce qui amène à conclure qu'avec nos données, on n'arrive pas à modéliser la γ - tocophérol.

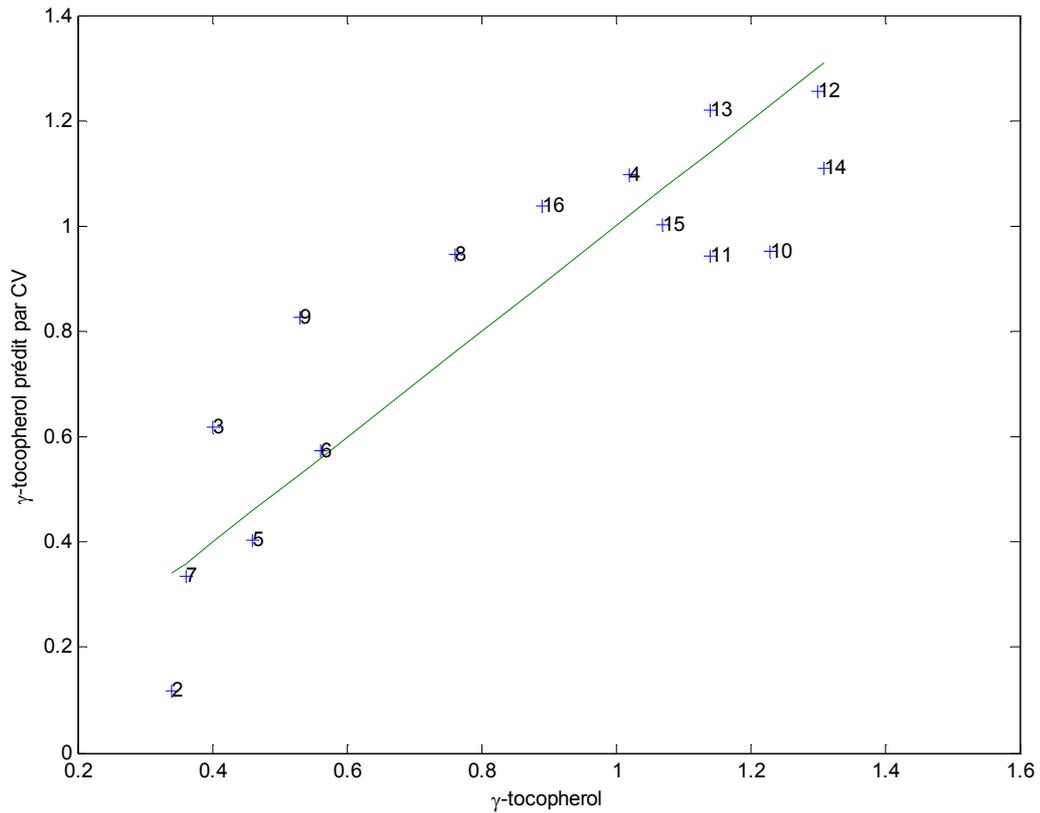


Figure 60- Modèle NPLS avec 4VL_s reconstruit sans CI1 et sans les échantillons 1

VII-6-5-Validation pour la détermination de l'indice de peroxyde

La régression NPLS pour la détermination de l'indice de peroxyde a été développée et optimisée sur le cube reconstruit sans CI1 et sans l'échantillon 1. Le modèle retenu correspondant montre que l'échantillon 10 est très mal prédit. La corrélation pour les échantillons donne un RMSECV = 85.04% et un coefficient de corrélation R^2 de 0,28 avec 1 variable latente.

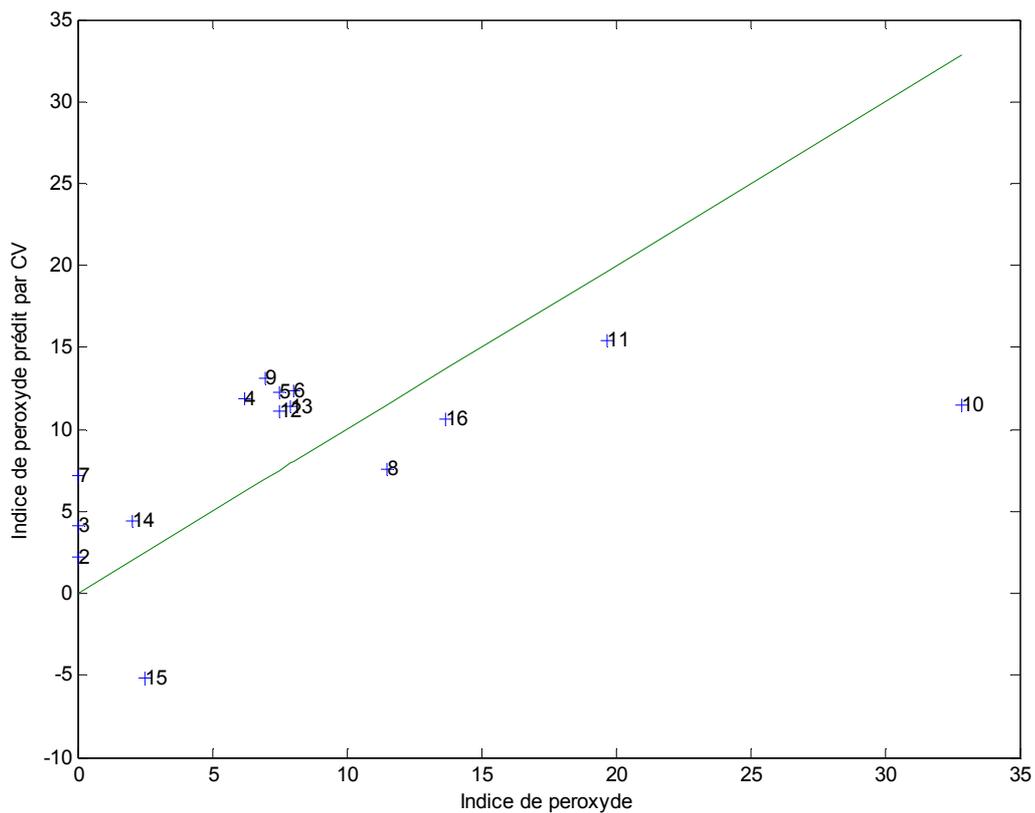


Figure 61- Modèle NPLS avec 1VL reconstruit sans CI1 et sans l'échantillon 1

VII-6-6-Validation pour la détermination des polyphénols totaux

La régression NPLS a été appliquée sur le cube reconstruit sans la première Composante Indépendante pour construire un modèle de régression reliant d'un côté, les concentrations des polyphénols totaux obtenus par méthode colorimétrique et, de l'autre côté, les spectres de fluorescence. Nous constatons que tous les modèles obtenus ont des valeurs de RMSECV % peu satisfaisantes (RMSECV = 59.13%, $R^2 = 0,18$ avec 6 variables latentes) et de grands résidus.

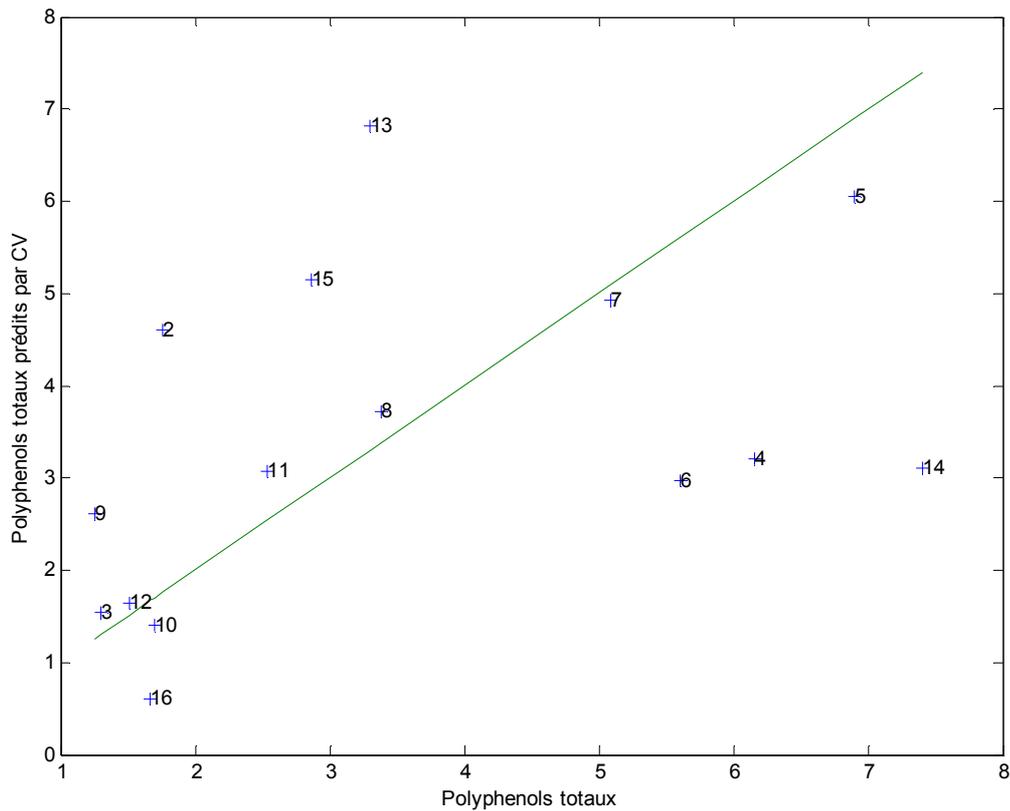


Figure 62- Modèle NPLS avec 6VL reconstruit sans CI1

La méthode de validation croisée avec (leave-one-out) utilisée pour choisir le nombre optimal de variables latentes (VL) et associée au minimum de l'erreur quadratique moyenne de validation croisée RMSECV (Root Mean Square Error of Cross-Validation est résumée dans le tableau 24

Tableau : 24 Caractéristiques des modèles de calibration par la régression NPLS

	VLs	RMSECV (%)	R²
Chlorophylle (a+b)	1	70,4	0,72
α Tocophérol (Vit E)	2	17	0,72
γ Tocophérol	4	20,14	0,77
Indice de Peroxyde	1	85,04	0,28
Indice de Peroxyde	2	56,79	0,44
Polyphénols	6	59.13	0,18

Après une régression NPLS effectuée sur le cube reconstruit de dimension 15x207x86 sans la première Composante Indépendante (CI1), on aboutit à un meilleur modèle en utilisant 2 variables latentes (VLs) qui correspond à la vitamine E qui donne des valeurs de RMSECV=17% et $R^2 = 0,72$, suivie de γ tocophérol avec 4 variables latentes (RMSECV=20,14%, $R^2 = 0,77$).

CONCLUSION
GENERALE

L'objectif de cette étude était de caractériser au moyen de méthodes chimiques et de la spectroscopie de fluorescence des huiles d'olive algériennes d'origines différentes.

Les premiers résultats de l'étude indiquent que la composition chimique des huiles d'olive de différentes régions d'Algérie est assez variable.

Ainsi, l'acidité est significativement plus élevée dans les huiles provenant de Skikda (5) et d'El Milia (1) extraites respectivement par pression et par centrifugation.

Les échantillons d'huile d'olive de la région de Tizi Ouzou (3j/S et 3k/P) se caractérisent par des valeurs en indice de peroxyde grandes et la différence est significative.

Les huiles provenant de la région de Skikda renferment les teneurs les plus élevées en α -tocophérol avec 28,03mg/100g, suivie de la région d'El Milia avec un taux de 25,12mg/100g.

L'huile d'olive d'El Milia (1h/S) a une teneur en extinction spécifique K_{232} plus élevée que toutes les autres huiles. Quant à la variation de l'extinction spécifique ΔK , l'huile d'olive de la région de Sétif (2i/S) se distingue par une teneur significativement plus grande.

L'Analyse en Composantes Principales (ACP), a été utilisée pour une première analyse exploratoire des données. Les trois premières variables latentes expliquent 64,10% de la variance totale des échantillons des cinq régions.

Ensuite, une Analyse Canonique Discriminante (ACD) a montré que les variables de plus grand pouvoir discriminant sont K_{270} et Delta K pour des échantillons de l'huile issues de la région de Constantine (2), l'indice de peroxyde et γ -tocophérol pour les échantillons des régions de Tizi Ouzou (3) et de Sétif (4) respectivement.

Il n'y a pas de discrimination significative entre les deux systèmes d'extraction S et P en utilisant l'ACP. La même observation a été confirmée par l'ACD.

L'Orthogonalisation Directe (OD) a révélé qu'il n'y avait pas une variabilité systématique des données indépendamment de l'origine géographique.

Les résultats des analyses multivariés révèlent que les paramètres chimiques des huiles d'olive contiennent suffisamment d'informations pour distinguer les régions de production des huiles algériennes étudiées.

La composition en acides gras des 16 huiles d'olive algérienne est variable, mais les valeurs sont largement en conformité avec celles du Conseil Oleicol International.

L'Analyse Canonique Discriminante a permis d'obtenir un très bon taux de classement des échantillons d'huile en fonction de leur région d'origine et a fait ressortir les différences de composition en acide gras responsables de cette séparation.

Les huiles des différentes régions se distinguent en particulier par le contenu en acides stéarique, linoléique et gadoléique.

Les activités menées au cours de cette étude nous ont permis également de présenter les méthodes, les hypothèses et les propriétés de techniques de traitement applicables aux spectres de fluorescence. En effet, comme ces spectres contiennent un très grand nombre de variables, les informations fournies ne peuvent pas être extraites directement sans traitement préalable bien adapté.

Nous avons montré que les techniques spectroscopiques couplées aux outils chimiométriques permettent de développer des méthodes rapides, non destructives et peu coûteuses de caractérisation des huiles.

Nous avons vu que les spectres de fluorescence des huiles des cinq régions présentent un maximum localisé au voisinage de 670nm et qui correspond à la chlorophylle.

Des pics relativement intenses correspondent aux tocophérols (spectre d'émission à 289 nm) et aux polyphénols (l'émission autour de 284nm). Ils sont recouverts par la dispersion de Raman.

Par ailleurs, il est déduit que quand la dispersion de Rayleigh et de Raman est présente dans des matrices de fluorescence d'excitation et d'émission, les variations dues à leur présence peuvent perturber le modèle PARAFAC. Ceci a une influence sur les modèles des coordonnées factorielles, mais également sur les prédictions, car le modèle intègre la spécificité d'un (des) échantillon(s) particulier(s), et l'introduit dans chaque autre échantillon. Afin d'éviter ces artefacts, on peut remplacer les valeurs spectrales dans les zones où les dispersions de Rayleigh et de Raman se produisent par des valeurs manquantes, mais ceci n'aide pas toujours, car ces régions peuvent également contenir de l'information importante. Une solution pour éliminer les artefacts interférant avec l'information appropriée peut être réalisée en appliquant l'Analyse en Composantes Indépendantes sur la matrice dépliée par rangée. Nous avons pu montrer l'intérêt de l'ICA pour effectuer une séparation correcte des signaux et pour éliminer ces artefacts.

Un modèle PARAFAC peut alors être établi sur le cube reconstruit sans les composantes indépendantes liées à l'artefact. Dans les signaux reconstruits, une partie des dispersions de

Rayleigh et de Raman est encore présente, mais elle est suffisamment petite pour que ces effets ne soient pas inclus dans le modèle PARAFAC et sont rejetés dans les résidus.

Les composantes PARAFAC ainsi obtenues peuvent alors être interprétées en les reliant à certains composés présents dans les échantillons analysés, entre autre, les tocophérols, les polyphénols et les chlorophylles a et b.

Ce travail nous a montré que la technique de fluorescence est un outil très prometteur. Il faut cependant accumuler de nombreuses données expérimentales pour construire des modèles robustes de prédiction de la qualité des huiles d'olive algériennes.

De nombreuses perspectives sont envisageables pour la poursuite du sujet. L'étude pourrait s'orienter sur :

- la caractérisation encore plus fine des huiles d'olive de différentes origines en employant d'autres méthodes spectroscopiques, comme le moyen et le proche infra rouge, et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN);
- l'étude de l'évolution de la qualité des huiles d'olive au cours du chauffage par l'emploi de différentes méthodes analytiques et spectroscopiques, dans le but d'étudier leur effet sur la prévention sanitaire ;
- le développement d'autres outils chimiométriques pour le traitement d'un mélange de composés, qui pourrait s'avérer très intéressant.

Dans des travaux futurs, nous essayerons de compléter cette caractérisation par l'étude de l'influence d'autres paramètres tels que les variétés botanique, les conditions environnementales de culture, les procédés d'extraction sur la composition en arôme et sa qualité sensorielle. Aussi, par l'analyse des caractéristiques organoleptiques représentatives de différents terroirs, dans la recherche d'une authenticité et dans l'accroissement de la qualité, en établissant des procédures pour la mise en place des panels de dégustation. Enfin, par la mise en place d'un système de valorisation et de protection des dénominations géographiques et des spécialités traditionnelles des huiles d'olive. Cette appellation désigne la dénomination du produit dont la production, la transformation et l'élaboration doivent avoir lieu dans une aire géographique déterminée et reconnue.

Les résultats de cette thèse ont fait l'objet de 2 publications originales et de 3 autres dans des proceedings.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Abaza, L. Ben Temime, S. M'Sallem, M. Daoud, D. Zarrouk, M. et Cherif, A. (2003)
Etude comparative de la lipogenèse chez quelques variétés d'oliviers cultivées en Tunisie.
Riv. Ital. Dell Sost. Gr., 80: 297-306.

Abbey, M. Belling, GB. et Noakes, M. (1993)
Oxidation of low-density lipoproteins : intraindividual variability and the effect of dietary linoleate supplementation. *Am J Clin Nutr*, 57: 391-398.

AFNOR (Association Française de Normalisation), (1984).
Corps gras –graines oléagineuses- produits dérivés, 4^{ème} édition, Paris, P : 459.

AFNOR (Association Française de Normalisation), (1987).
Echantillonnage et contrôle en agro-alimentaire. Recueil de normes françaises, 3^{ème} édition. 23-49.

Alasalvar, C. Shahidi, F. Ohshima, T. Wanasundara, U. Yurttas, H.C. Liyanapathirana, C.M. et Rodrigues, F.B. (2003)
Turkish Tumbul Hazelnut. 2. Lipid characteristics and oxidative stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 3797-3805.

Alba, J. (1997).
Características de los aceites de oliva y subproductos de los sistemas de elaboración en España. *Grasa y Accites*, 48(5): 338-343.

Albani, J.R. (2001)
Absorption et Fluorescence – principes et applications. Editions Tec et Doc, Lavoisier. Paris, p248.

Andersson , C.A. (1999)
Direct Orthogonalization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 47: 51–63.

Andersson, C.A. et Bro, R. (2000)
The n-way toolbox for matlab. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 52 (1) 1-4.

Angerosa, F. et Di Giovacchino, L. (1996).

Natural antioxidants of virgin olive oil obtained by two and three-phase centrifugal decanters. *Grasas y Aceites*, 47(4): 247-254.

Angerosa, F. (2002)

Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of lipid Science and technology*, 104 (9-10): 639-660.

Aparicio, R. Albi, T. Lanzon, A. et Navas, M.A. (1987)

Sexia, un sistema experto para la identificación de aceites : base de datos de zonas olivareras. *Grasas y Aceites*, 38 (1) : 9-14.

Aparicio, R. Ferrero, L. et Alonso, V. (1994)

Effect of climatic on the chemical composition of virgin olive oil. *Anal. Chem. Acta*, 292: 235-241.

Aparicio, R. Roda, L. Albi, M.A. et Gutiérrez, F. (1999)

Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 4150-4155.

Aparicio, R. et Luna, G. (2002)

Characterization of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 614-627.

Aranda, F. Gómez-Alonso, S. Rivera del Álamo, R.M. Salvador, M.D. et Fregapane, G. (2003)

Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars. *Food Chemistry*, 86: 485-492.

Aubourg, S.P. (1999)

Recent advances in assessment of marine lipid oxidation by using fluorescence. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76: 409-419.

Aubourg, S.P. (2000)

Assessment of antioxidant effectiveness on thermally treated marine lipids by fluorescence detection, *Eur. Food Res. Technol.*, 211(5): 310-315.

Awad, AB. Von Holtz, RL. Cone, JP. Fink, CS. et Chen, YC. (1998)

Beta-Sitosterol inhibits growth of HT-29 human colon cancer cells by activating the sphingomyelin cycle. *Anticancer Res*, 18: 471-473.

Awad, AB. Downie, AC. et Fink, CS. (2000)

Inhibition of growth and stimulation of apoptosis by beta-sitosterol treatment of MDA-MB-231 human breast cancer cells in culture. *Int J Mol Med*, 5: 541-545.

Baccouri, B. Ben Temime, S. Taamalli, W. Daoud, D. M'Sallem, M. et Zarrouk, M. (2007)

Analytical characteristics of virgin olive oils from two new varieties obtained by controlled crossing on *Meski* variety. *Journal of Food Lipids*, 14: 19-34.

Baunsgaard, D. (2000)

Analysis of color impurities in sugar processing using fluorescence spectroscopy and chemometrics. Ph.D. thesis, The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark.

Beckwith-Hall, B.M. Brindle, J.T. Barton, R.H. Coen, M. Holmes, E. Nicholson, J.K. et Antti, H. (2002)

Application of orthogonal signal correction to minimise the effects of physical and biological variation in high resolution ¹H NMR spectra of biofluids. *Analyst*, 127: 1283–1288.

Ben Temmim, S. Taamalli, W. Baccouri, B. Abaza, L. Daoud, D. et Zarrouk, M. (2006)

Changes in olive oil quality of Chétoui variety according to origin of plantation. *Journal of Food Lipid*, 13 : 88-99.

Bertrand, D. Courcoux, P. et Qannari El, M. (2000)

« Méthodes exploratoires » dans « la spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques », coordonnateurs Bertrand D. et Dufour E., Tec & Doc, Lavoisier. Paris, 261-266.

Bertsch, M. Mayfield, H.T. et Thomason, M.M. (1981)

Proceedings of the fourth international symposium on capillary chromatography, Hindelang, FRG (p. 313). Heidelberg, Germany : Hüthing.

Bianchi, G. et Pozzi, N. (1994)

3, 4-Dihydroxyphenylglycol, a major C6-C2 phenolic in *Olea Europea* fruits. *Phytochemistry*, 35: 1335-1337.

Birlouez-Aragon, I. Girard, F. Ravelontseho, L. Bourgeois, C. Belliot, J.P. et Abitbol, G. (1995)

Comparison of two levels of vitamin C supplementation on antioxidant vitamin status in elderly institutionalized subjects. *Int. J. Vit. Nutr. Res*, 65 (4), 261-266.

Birlouez-Aragon, I. Nicolas, M. Metais, A. Marchond, N. Grenier, J. et Calvo, D. (1998)

A rapid fluorimetric method to estimate the heat treatment of liquid milk. *International Dairy Journal*, 8: 771-777.

Birlouez-Aragon, I. Leclere, J. Quedraogo, C.L. Birlouez, E. et Grongnet, J.F. (2001)

The FAST method, a rapid approach of the nutritional quality of heat-treated foods. *Nahrung*, 45: 201-205.

Blekas, G. Psomiadou, E. Tsimidou, M. et Boskou, D. (2002)

On the importance of total polar phenols to monitor the stability of greek virgin olive oil. *European Journal of lipid Science and technology*, 104(6): 340-346.

Bonanome, A. Pagnan, A. et Biffanti, S. (1992)

Effect of dietary monounsaturated fatty acids on the susceptibility of plasma low density lipoproteins to oxidative modification. *Arterioscler Throm*, 12: 529-533.

Boscou, D. (1996)

Olive Oil Composition. In *Olive Oil : Chemistry and Technology*. AOACS Press, USA, 52-83, 85-127.

Botía, J. M. Ortuño, A. Benavente-García, O. Báidez, A.G. Frías, J. Marcos, D. et Del Río, J. A. (2001)

Modulation of the biosynthesis of some phenolic compounds in *Olea europaea* L. fruits : Their influence on olive oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 : 355-358.

Boudour, N. (1998)

Etude comparative de la composition de deux variétés d'huile d'olive issues des régions de Guelma et de Tadmait. Thèse de Magister en technologie Alimentaire, 138p.

Bouroche, J.M. et Saporta, G. (2002)

L'analyse des données. Presses Universitaires de France. Paris, 17

Brenes, M. Garcia, A. Garcia, P. Rios, JJ. et Garrido, A. (1999)

Phenolic compounds in Spanish olive oil. *J Agri. Food Chem*, 47 : 3535-40.

Bro, R. (1997)

PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 38: 149.

Bro, R. (1998)

Multi-way Analysis in the Food Industry : Models, Algorithms, and Applications. PhD thesis, University of Amsterdam, Amsterdam.

Bro, R. et Kiers, H.A.L. (2003)

A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *J. Chemometrics*, 17 (5): 274–286.

Bruni, U. Cortesi, N. et Fiorino, P. (1994)

Influence of agricultural techniques, cultivation and origin area on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components. *Olivae*, 53 : 28-34.

Camps, G. et Faber, H. (1953)

«L'olivier et huile dans l'agri que romaine» Ed : imprimerie officielle, Alger.

Caponino, F., Allogio, V. et Gomes, T. (1999)

Phenolic compounds of virgin olive oil: influence of paste preparation techniques. *Food Chemistry*, 64 : 203-209.

Caponino, F., Bilancia, M.T. Pasqualone, A. Sikorska, E. et Gomes, T. (2005)

Influence of exposure to light of extra virgin olive oil quality during storage. *Eur. Food. Res. Technol.* 221, 92-98.

Cardoso, J.F. (1999)

High Order Contrast for Independent Component Analysis. *Neural Computation*, 11(1): 157-192.

Cattell, R. B. (1944)

Parallel proportional profiles and other principles for determining the choice of factors by rotation. *Psychometrika*, Vol 9: 267–283.

Cecchi, T. De Marco, C. Passamonti, P. et Pucciarelli, F. (2006)

Analytical definition of the quality of extra-virgin olive oil stored in polyethylene terephthalate bottles. *Journal of Food Lipid*, 13 : 251-258.

Charles, A. et Den G. (1997)

Abrégé de Biochimie alimentaire. 4eme Edition : Masson, Paris, 225-232.

Cheikhousman, R. (2006)

Etude de l'influence du traitement thermique sur la qualité et la composition des huiles végétales : les apports des méthodes chimiométriques. Thèse de Doctorat, INA-PG, Paris, 246p.

Chimi, H. (2001)

Qualité des huiles d'olive au Maroc : enquête nationale et analyse au laboratoire. Bulletin Mensuel d'information du programme National de Transfert de Technologie en Agriculture (*PNTTA*), 79, 1-3.

Cimato, A. (1990)

Effect of agronomic factors virgin olive oil quality. *Olivae*, 31: 21-28.

Cinquanta, L. Esti, M. et Notte, E L. (1997)

Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *J. Am Oil Chem Soc*, 10 : 1259-1264.

Codex Alimentarius. (1993)

Norme Révisée pour les Huiles d'Olive, CL 1993/15-FO.

Codex Alimentarius. (2003)

Food and Agriculture Organization of the United Nations. World Health Organisation. Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italy.

Commission of the European Communities, (1991)

Regulation No. 2568/91 of 11 July and later modifications on the characteristics of Olive Oil and Olive-residue Oil and on the relevant Methods of Analysis. *Official Journal of the European Communities*, No L248, 1-82.

Communauté Européenne (CEE), (2002)

Le secteur de l'huile d'olive dans l'Union européenne. Commission européenne. Direction générale de l'Agriculture.

Conseil Oléicole International (COI), (1990)

Activités de coopération Technique. *Olivea* 38.

Conseil Oléicole International, (1996)

Trade standard applying to olive oil and olive-pomace oil. International Olive Oil Council, COT / T.15 n°2, Madrid, Spain.

Conseil Oléicole International, (2001).

Le marché mondial des huiles d'olive : pour augmenter la consommation d'un soutien promotionnel est nécessaire. *Olivae*, 87: 22-24.

Conseil Oléicole International, (2003)

Trad Standard Applying to olive oils and olive-pomace oils. COI/T.15/NC No.3. 25 June 2003.

Conseil Oléicole International (COI), (2005)

Trad Standard Applying to olive oils and olive-pomace oils. COI/T.15/NC no.3/Rev.1

Cooley, W.W. et Lohnes, P.R. (1971)

Multivariate data analysis. 96-128, John Wiley and Sons, New York.

Cossut, J. Defrenne, B. Desmedt, C. Ferroul, S. Garnet, S. Humbert, S. Roelstraete, L. Vanexeem, M. et Vidal, D. (2002)

Les corps gras : Entre Tradition et Modernité. Projet en Gestion de la qualité Nutritionnelle et Marketing des produits alimentaires. 139p.

Criado, M.N. Morelló, J.R. Motilva, M.J. et Romero, M.P. (2004)

Effect of growing area on pigment and phenolic fractions of virgin olive oils of the Arbequina variety in Spain. *Journal of American Oil Chemists Society*, 81: 633-640.

Criado, M.N. Motilva, M.J. Goni, M. et Romero, M.P. (2007)

Comparative study of the effect of the maturation process of the olive fruit on the chlorophyll and carotenoid fractions of drupes and virgin oils from *Arbequina* and *Farga* cultivars. *Food chemistry*, 100: 748-755.

Decker, EA. (1995)

The role of phenolics, conjugated linoleic acid, carnosine, and pyrroloquinoline quinone as non essential dietary antioxidants. *Nutr Rev*, 53 : 49-58.

De Felice, M. Gomes, T. et Catalano, M. (1979)

Oil Extraction from olives by Continuous Industrial Processing. *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 56 : 361.

Delplanque, B. Jusselin, I. Le Roy, B. et Motta, C. (1999)

Intérêt nutritionnel des huiles d'olive. *Oléagineux corps gras lipids*, 6: 86-93.

Devaraj, S. et Jialal, I. (1999)

Alpha-tocopherol decreases interleukin-1 beta release from activated human monocytes by inhibition of 5-lipoxygenase. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol*, 19: 1125-33.

Dhifi, W., Angerosa, F., Serraiocco, A., Oumar, I. Hamrouni, I. et Marzouk, B. (2005)

Virgin olive oil aroma : Characterization of some Tunisian cultivars. *Food Chemistry*, 93: 697-701.

Di Giovacchino, M., Mascolo, L. Solinas, M. et Angeroica, F. (1980)

Incediza dei Sistemi di Lavorazione della Oliva sui taluni parametri indicativi della Qualita dell'Olio d'Oliva. In : Proceedings of the 3rd Congr. Biological Value of Olive Oil, Crete, 683-688.

Di Giovacchino, L. (2000)

Technological Aspects. In : Handbook of olive oil : Analysis and properties . Harwood, J. et Aparicio, R. Edition : An Aspen Publication, USA, 17-59.

Di Giovacchino, L. Sestili, S. et Di Vincenzo, D. (2002)

Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104 : 587-601

Douzane, M. et Bellal, M.M. (2004)

Etude des caractéristiques physico-chimiques des huiles de quelques variétés de populations d'olive de la région de Béjaïa. *Science et Technologie C*, N° 22, 86-93.

Dufour, É. et Frencia, J.P. (2001)

Une empreinte digitale de la viande, *Viandes Prod. Carnés*, 22, 1, 9-14.

Dunteman, G. H. (1989)

Principal Components Analysis. Sage Publications, City

Engelsen, S.B. (1997)

Explorative spectrometric evaluations of frying oil deterioration. *J Am oil Chem Soc*, Volume 74: 1495-1508.

Engelen, S. Frosch Møller, S. et Hubert, M. (2007)

Automatically identifying scatter in fluorescence data using robust techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 86 : 35-51.

Esti, M. Cinquanta, L. et La Notte, E. (1998)

Phenolic compounds in different olive varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46 : 32-35.

Fedeli, E. (1977)

Lipids of olives. In *Progress Chemistry of Fats and Other Lipids*, edited by R.T. Hilman, Academic Press, Oxford. 15: 57-74.

Ferreiro, L. et Aparicio, R. (1992)

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

Fiorina, M. et Nizzi, F. (1991)

The spread of olive farming. *Olivae*, 44 : 9.

Freedman, JE. Farhat, J.H. Loscalzo, J. et Keaney, JF. (1996)

Alpha-tocopherol inhibits aggregation of human platelets by a protein kinase C-dependent mechanism. *Circulation*, 94 : 2434-2440.

Galeano Díaz, T. Durán Merás, I. Correa, C.A. Roldán, B. et Rodríguez Cáceres, M.I. (2003) Simultaneous fluorometric determination of chlorophylls *a* and *b* and pheophytins *a* and *b* in olive oil by partial least-squares calibration. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 6934-6940.

Galeano Diaz, T. Durán Merás, I. Sanchez Casas, J. et Alexandre Franco, M.F. (2005)

Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods. *Food Control*, 16 : 339-347.

Galli, C. et Visioli, F. (1999)

Antioxidant and other properties of phenolics in olives/olive oil, typical compounds of the Mediterranean diet. *Lipids*, 34: S23-S26.

Gandul-Rojas, B. et Mínguez-Mosquera, M.I. (1996)

Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72 : 31-39.

Garcia, J.M. Yousfi, K. Mateos, R. Olmo, M. et Cert, A. (2001)

Reduction of oil bitterness by heating of olive (*Olea europaea* fruits). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 : 4231-4235.

Gigliotti, C. D'Agghetta, A. et Sidoli, A. (1993)

Indagine conoscitiva sul contenuto trigliceridico di oli extra vergini di oliva di varia provenienza. *Rivista Italiane dell Sostanza Grasse*, LXX : 483-489.

Gimeno, E., Fitó, M., Lamuela-Raventós, R.M., Castellote, A.I., Covas, M., et Farré, M. (2002a)

Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition. *European Journal of Clinical Nutrition*, 56 : 114-120.

Gimeno, E., Castellote, A.I., Lamuela-Raventós, R.M., De la Torre, M.C., et López-Sabater, M.C. (2002b)

The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, a-tocopherol, and b-carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry*, 78 : 207-211.

Giungato, P. Notarnicola, L. et Colucci, L. (2002)

Evaluation of fluorescence spectroscopy potential in edible oil analysis. In R. Zielinski (Ed.), *Current trends in commodity science* (pp. 513–518). Poznań: Poznań University of Economics Press.

Gould, W.A. (1992)

Total quality management for the food industries. Baltimore. USA: CTI Publications Inc.

Guilland, J.C. (2003)

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

Gutiérrez, F. Perdiguero, S. Garcia, J.M. et Castellano, J.M. (1992)

Quality of oils from olives stored under controlled atmosphere. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69: 1215-1218.

Gutiérrez, F. Jimenez, B. Ruiz, A. et Albi, MA. (1999)

Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. *J. Agric. Food. Chem.*, 47 : 121-127.

Gutteridge, J.M.C. Heys, A.D. et Lunec, J. (1977)

Fluorescent malondialdehyde polymers from hydrolysed 1,1, 3, 3-tetramethoxypropane, *Anal. Chim. Acta*, 94(1): 209-211.

Harris, P.L. et Embree, N.D. (1963)

Quantitative consideration of the effect of polyunsaturated fatty acid content of the diet upon the requirements for vitamin E. *Am J Clin Nutr*, 13 : 385-392.

Harshman, R. A. (1970)

Foundations of the Parafac procedure: Models and conditions for an explanatory multimodal factor analysis, *UCLA Working Papers in Phonetics*, 16: 1-84.

Hartmut, K. et Lichtnetharler, (1987)

Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of photosynthetic. Biomembranes. N° 148.

Harwood, J. et Aparicio, R. (2000)

Handbook of olive oil – Analysis and properties, An Aspen publication, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland, 1-513.

Heinonen, OP. Albanes, D. et Virtamo, J. (1998)

Prostate cancer and supplementation with alpha-tocopherol and beta-carotene : incidence and mortality in a controlled trial. *J Natl. Cancer Inst*, 90: 440-446.

Hertog, M.G.L. Kromhout, D. et Aravanis, C. (1995)

Flavonoid intake and long-term risk of coronary heart disease and cancer in the Seven Countries Study. *Arch Intern Med*, 155: 381-386.

Horwitt, M.K. (1960)

Vitamin E and lipid metabolism in man. *Am J Clin Nutr*, 8 : 451-461.

Hyvärinen, A. Karhunen, J. et Oja, E. (2001)

Independent component analysis, Wiley & Sons, 112.

Ingle, J.D.Jr. et Crouch, S.R. (1988)

Spectrochemical Analysis, Prentice Hall, New Jersey, 590 pages, p. 462-463.

Instituto Federale di Credito Agrario per la Toscana, (1991)

La Caratterazione dele Oli Extravergine di Oliva "Tipico Toscano" CROEVOTT, Firenze.

Issaoui, M. Dabbou, S. Echbili, A. Rjiba, I. Gazzah, N. Trigui, A. et Hammami, M. (2007)

Biochemical characterisation of some Tunisia virgin olive oils obtained from different cultivars growing in Sfax National Collection. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 5 (1): 17-21.

Jablonski, A. (1935)

Über den Mechanisms des Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren, *Z Phys*, 94 : 38-46.

Jialal, I. et Devaraj, S. (1996)

Low-density lipoprotein oxidation, antioxidants, and atherosclerosis : a clinical biochemistry perspective. *Clin Chem*, 42: 498-506.

Jung, M. et Min, D. (1990)

Effects of α , γ and δ tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci*, 55: 1464-1465.

Kalua, C.M. Allen, M.S. Bedgood Jr, D.R. Bishop, A.G. Prenzler, P.D. et Robards, K. (2007)

Olive oil volatile compounds, flavour development and quality : A critical review. *Food Chemistry*, 100: 273-286.

Kellner, R. Mermet, J.M. Otto, M. et Widmer, H.M. (1998)

Analytical chemistry. Weinheim : Wiley-VCH.

Kerboua, M. (2003)

La production et la consommation d'huile d'olive à l'horizon 2010 en Algérie. *Olivea*, 99 : 56-58.

Kiritsakis, A. et Markakis, P. (1987)

Olive oil: a review. *Adv. Food Res*, 31: 453-482.

Kiritsakis, A.K. (1998)

Composition of olive oil. In Olive Oil from the tree to the table. Second Edition. Food and Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, 006611, USA. pp. 113-154.

Kiritsakis, A.K. et Christie, W.W. (2000)

Analysis of Edible Oils. In: Handbook of Olive Oil – Analysis and Properties – An Aspen Publication, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland, USA, 129-158.

Kler, J. (1992)

«Histoire des corps gras» In «Manuel des corps gras» KARLESKIND.A. Tome 1, Edition : Lavoisier, Paris, 10-11.

Kochhar, S.P. (1993)

Deterioration of edible oils, fats, and foodstuffs. In: Atmospheric oxidation and antioxidants Vol II. Scott G. (Ed), Elsevier Science Publishers, London, 71-139.

Krishnaveni, V. Jayaraman, S. Manoj Kumar, P.M. Shivakumar, K. et Ramadoss, K. (2005).

Comparison of Independent Component Analysis Algorithms for Removal of Ocular Artifacts from Electroencephalogram. *Measurement Science review*, 5(2): 67.

Kristott, J. (2000)

Fats and oils. In D. Kilcast, and P. Subramaniam (Eds.), the stability and shelf-life of food. Boca Raton, Boston, New York and Washington, DC : CRC Press, 279-309.

Kubo, A. Lunde, C.S. et Kubo, L. (1995)

Antimicrobial activity of the olive oil flavor compounds. *J Agric. Food Chem*, 43: 1629-1633.

Kyriakidis, N.B. et Skarkalis, P. (2000)

Fluorescence Spectra Measurement of Olive Oil and Other vegetable Oils. *J. AOAC Int.*, 83: 1435-1439.

Lakowicz, J. R. (2006)

Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3 Edition, Springer Science+Business Media, LLC Publishers, New York, 954 pages, p 3-10.

Lavee, S. et Wodner, M. (1995)

The effect of growing region, maturation and fruit handling on oil quality of cv. "Nabali" olives in West Bank Mountains. *Agr. Med.*, 125 : 395-403.

Leardi, R. et Paganuzzi, V. (1987)

Caratterizzazione dell'origine di oli di oliva extravergini mediante metodi chemiometrici applicati alla frazione sterolica. *Rivista Italiane dell Sostanza Grasse*, LXIV : 131-136.

Le Grusse, J. (2003)

Structure chimique et propriétés physicochimiques. In : Les vitamines dans les Industries AgroAlimentaires. Bourgeois, C. Eds : Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 5-23.

Lipkovich, I. et Smith, E.P. (2002)

Biplot and Singular Value Decomposition Macros for Excel. *Journal of Statistical Software*. 7 (5): 1-15., www.stat.vt.edu/facstaff/epsmith.html

López Ortíz, C.M. Prats Moya, M.S. et Bereguer Navarro, V. (2006)

A rapid chromatographic method for simultaneous determination of β -sitosterol and tocopherol homologues in vegetable oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19 : 141-149.

Luaces, P. Pérez, A. G., et Sanz, C. (2003)

Role of olive seed in the biogenesis of virgin olive oil aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4741-4745.

Martinez Suarez, J. (1973)

Recientes estudios de la almazara experimental del instituo de la grasa. *Riv. Ital. Dell Sost. Gr*, 50 : 325-330.

MADR (Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural) (2002)

Note de conjoncture.

MADR/DSASI/SDSA (Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural/Direction des Statistiques et des Systèmes d'Informations/Sous-Direction des Statistiques Agricoles) (2003)

Superficies et Productions : Série (A) et (B) 2002.

Maillard, R. (1975)

L'olivier Ed : comité technique de l'olivier, Paris.

Marangoni, 1992).

Steady-state fluorescence polarization spectroscopy as a tool to determinate microviscosity and structural order in food systems. *Food Res. Intern.* 2567-2580.

Maroun, I. (2002)

La filière oléicole au Liban.

Mata, P. Alonso, R. et Lopez-Farra, A. (1996)

Effect of dietary fat saturation on LDL oxidation and monocyte adhesion to human endothelial cells in vitro. *Arterioscler Throm Vasc Biol*, 16: 1347-1355.

Matlab, (2005)

Version 7.0.4.365., the Mathworks, Inc, USA, Janvier 29.

Matthew, C., Lawoko, C. R. O., Korte, C. J. et Smith, D. (1994)

Application of canonical discriminant analysis, principal component analysis, and canonical correlation analysis as tools for evaluating differences in pasture botanical composition. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 37: 509-520.

Médawar, S. (2001a)

L'olivier, situation au Liban, technique de culture et étude de faisabilité. Publication : Institut libanais de développement économique et social, 23 pages.

Médawar, S. (2001b)

Gestion de l'huile d'olive au Liban. Publication : Institut libanais de développement économique et social, 25 pages.

Medeiros, M.D. (2001)

Olive oil and health benefits. In R.E.C. Wildman (Ed). The handbook of nutraceutical and functional foods (pp. 261-267). Boca Raton, FL: CRC Press.

Mínguez-Mosquera, M.I. Gandul-Rojas, B. Garrido-Fernández, J. et Gallardo-Guerrero, L. (1990)

Pigments present in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 67 : 192-196.

Mínguez-Mosquera, M.I. Rejano-Navarro, L. Gandul-Rojas, B. Sánchez-Gómez, A.H. et Garrido-Fernández, J. (1991)

Color-pigment correlation in virgin oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68 : 332-336.

Moberg, L. et Karlberg, B. (2001)

Validation of a multivariate calibration method for the determination of chlorophyll a, b and c and their corresponding pheopigments. *Anal. Chim. Acta.* 450 : 143-153.

Moberg, L. Robertsson, G. et Karlberg, B. (2001)

Spectrofluorimetric determination of chlorophylls and pheopigments using parallel factor analysis. *Talanta*, 54: 161-170.

Mousa, Y.M. Gerasopoulos, D. Metzidakis, I. et Kiritsakis, A. (1996)

Effect of altitude on fruit and oil quality characteristics of "Mastoides" olives. *J. Sci. Food Agric.* 71: 345-350.

Mozaffar, S. et Petr, D.W. (2002)

"Artifact extraction from EEG data using Independent Component Analysis", Technical Report, Information and Telecommunication Technology Center, The University of Kansas.

Munck, L. (1989a)

Fluorescence Analysis in Foods. Longman Singapore Publishers Ltd., Singapore.

Munck, L. (1989b)

Practical experiences in development of fluorescence analysis in an applied food research laboratory. In *Fluorescence Analysis in Foods*. Ed. L. Munck, Longman Singapore Publishers Ltd., Singapore.

Naes, T. Isaksson, T. Fearn, T. et Davies, T. (2002)

Multivariate calibration and classification, NIR, City, Royaume-Uni.

Nouad, (2004)

L'huile d'olive, un créneau pour l'exportation. *PME Magazine*, 23 : 20-21.

Ollivier, D. (2003)

Recherche d'adultération dans les huiles végétales : application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive. *OCL, Vol 10(4)* : 315-320.

Ollivier, D. Artaud, J. Pinatel, C. Durbec, J.P. et Guérère, M. (2006)

Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions, and chemometrics. *Food Chemistry*, 97: 382-393.

Ouaini, N. Medawar, S. Daoud, R. Ouaini, R. Chebib, H. Rutledge, D. et Estephan, N. (2005)

Etat actuel des huileries d'olive au Liban. Potentiel de production. *New Medit*, N4 : 31-35.

Owen, RW. Giacosa, A. Hull, WE. Haubner, R. Spiegelhalder, B. et Bartsch, H. (2000a) The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. *Eur J Cancer*, 36: 1235-47.

Owen, RW. Mier, W. Giacosa, A. Hull, WE. Spiegelhalder, B. et Bartsch, H. (2000b) Phenolic compounds and squalene in olive oils : the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol*, 38: 647-659.

Pannelli, G. Servili, M. Selvaggini, R. Baldioli, M. et Montedoro, G.F. (1994)

Effect of agronomic and seasonal factors on olive (*Olea europaea* L.) production and on the qualitative characteristics of the oil. *Acta Horti*, 356: 239-243.

Pardo, J.E. Cuesta, M.A. et Alvarruiz, A. (2007)

Evaluation of potential and real quality of virgin olive oil from the designation of origin "Aceite Campo de Montiel" (Ciudad Real, Spain). *Food Chemistry*, 100 : 977-984.

Paull, R.E. et Chen, N.J. (2000)

Heat treatment and fruit ripening. Postharvest. *Biology and Technology*, 21: 21-37.

Pedersen, B. et Martens, H. (1989)

Multivariate calibration of fluorescence data. In *Fluorescence Analysis in Foods*. Ed. L. Munck, Longman Singapore Publishers Ltd., Singapore.

Pedersen, D.K. (2002)

Spectroscopic and chemometric exploration of food quality “Early prediction of meat quality”. Thèse de Doctorat, The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark, 233p.

Pelletier, X. Belbraouet, S. et Mirabel, D. (1995)

A diet moderately enriched in phytosterols lowers plasma cholesterol concentrations in normocholesterolemic humans. *Ann Nutr Metab*, 39: 291-295.

Pérez, A.G. Luaces, P. Ríos, J.J. Garcia, J.M. et Sanz, C. (2003)

Modification of volatile compound profile of virgin olive oil due to hot-water treatment of olive fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 6544-6549.

Psomiadou, E. et Tsimidou M. (1998)

Simultaneous HPLC determination of tocopherols, carotenoids and chlorophylls, for monitoring their effect on virgin olive oil oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 5132-5138.

Psomiadou, E. Tsimidou, M. et Boskou, D. (2000)

Alpha-tocopherol content of Greek virgin olive oil. *J Agric. Food Chem*, 48: 1770-1775.

Psomiadou, E. Konstantinos, X. Blekas, K.G. Tsimidou, M.Z. et Boskou, D. (2003)

Proposed parameters for monitoring quality of virgin olive oil (koroneiki cv). *European Journal of lipid Science and technology*, 105(8): 403-409.

Raicht, RF. Cohen, BI. Fazzini, EP. Sarwal, AN. et Takahashi, M. (1980)

Protective effect of plant sterols against chemically induced colon tumors in rats. *Cancer Res*, 40: 403-405.

Ranalli, A. et Martinelli, N. (1995).

Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold. Transformation yield. *Grasas y Accites*, 46 : 255-263.

Ranalli, A. et Angerosa, F. (1996)

Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 73: 417-422.

Ranalli, A. De Mattia, G. Ferrante, M.L. et Giansante, L. (1997)

Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of the oil. Note 1. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 74 : 501-508.

Ranalli, A. Sgaramella, A. et Surricchio, G. (1999a)

The new «cytolase O» enzyme processing aid improves quality and yields of virgin olive oil. *Food Chemistry*, 65: 443-454.

Ranalli, A. Ferrante, M.L. De Mattia, G. et Costantini, N. (1999)

Analytical evaluation of virgin olive oil of first and second extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(2): 417-424.

Ranalli, A. Modesti, G. Patumi, M. et Fontanazza, G. (2000)

The compositional quality and sensory properties of virgin olive oil from a new olive cultivar-I-77. *Food Chemistry*, 69 : 37-46.

Reaven, P. Parthasarathy, S. et Grasse, B.J. (1991)

Feasibility of using an oleate-rich diet to reduce the susceptibility of low-density lipoprotein to oxidative modification in humans. *Am J Clin Nutr*, 54: 701-706.

Reaven, P. Parthasarathy, S. et Grasse, B.J. (1993)

Effects of oleate-rich and linoleate-rich diets on the susceptibility of low density lipoprotein to oxidative modification in mildly hypercholesterolemic subjects. *J Clin Invest*, 91: 668-676.

Reaven, P. (1996)

The role of dietary fat in LDL oxidation and atherosclerosis . *Nutr Metab Cardiovasc Dis*, 6: 57-64.

Rettig, W. Strehmel, B. Schrader, S. et Seifert, H. (1999)

Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine. Springer-Verlag, Berlin.

Rinnan, A. Booksh, K.S. et Bro, R. (2005)

First order Rayleigh scatter as a separate component in the decomposition of fluorescence landscapes. *Analytica Chimica Acta*, 537, 349.

Roggo, Y. (2003)

Determination de la qualité de la betterave sucrière par Spectroscopie Infrarouge et Chimométrie. Thèse de doctorat, Université des Sciences et technologies de Lille, France.

Romani, A. Mulinacci, N. Pinelli, P. Vincieri, F.F. et Cimato, A. (1999)

Polyphenolic content in five Tuecany cultivars of *Olea europaea* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 964-967.

Rowan, K. (1989)

Photosynthetic pigments of algae, Cambridge University Press, Cambridge.

Runcio, A. Sorgona, L. Mincione, A. Santacaterina, S. et Poiana, M. (2008)

Volatile compounds of virgin olive oil obtained from Italian cultivars grown in Calabria. Effect of processing methods, cultivar, stone removal, and antracnose attack. *Food Chemistry*, 106 : 735–740.

Ryan, D. Robards, K. et Lavee, S. (1998)

Evolution de la qualité de l'huile d'olive. *Olivae*, 72: 23-41.

Sacchi, R. Mannina, L. Fiordiponti, P. Barone, P. Paolillo, L. et Patumi, M. (1998)

Characterization of Italian extravirgin olive oils using H-NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3947-3951.

Salas, J. Pastor, M. Castro, J. et Vega, V. (1997)

Influencia del riego sobre la composición y careterísticas organolépticas del aceite de oliva. *Grasas y Aceites*, 48(2): 74-82.

Salvador, M. D., Aranda, F., Gomez-Alonso, S. et Fregapane, G. (2003)

Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. *Food Chemistry*, 80: 359-366.

Sanelli, B. (1981)

The keeping quality of vegetable oils in relation to the degree of unsaturation and the chlorophyll content. I. Autoxidation. *Rivista Italiana Sost Grasse*, 58: 125-131.

Sayago, A. Morales, M.T. et Aparicio, R. (2004)

Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by a spectrofluorimetric method, *Eur. Food Res. Technol*, 218, 5, 480 – 483.

Schuler, P. (1990)

Natural antioxidants exploited commercially. In : Food antioxidants. Hudson B. J. F. Ed : Elsevier Science Publishers, London, 99-170.

Sciancalepore, V. (1998)

In G. Utet Olive oil wine and milk industries (155-166). Turin, Italy.

Shklar, G. et Oh, SK. (2000)

Experimental basis for cancer prevention by vitamin E. *Cancer Invest*, 18: 214-22.

Sikorska, E. Romaniuk, A. Khmelinskii, I.V. Herance, R. Bourdelande, J.L. Sikorski, M. et Kozió, J. (2004)

Characterization of Edible Oils Using Total Luminescence Spectroscopy : Methods and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Imaging and Probes (MAFS) August 24-27, 2003, Prague, *J. fluoresc.*, 14(1): 25-35.

Simons, L.A. Von Konigsmark, M. et Balasubramaniam, S. (1996)

Whate dose of vitamin Eis required to reduce susceptibility of LDL to oxidation? *Aust NZ J Med*, 26: 496-503.

Singleton, V. L. Orthofer, R. et Lamuela-Raventos, R. M. (1999)

Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Oxid. Antioxid., Part A*, 299, 152–178.

Stone, J.V. (2002)

Independent Component Analysis : an Introduction. *Trends in Cognitive Sciences*. 6(2), 59-64

Strasburg, G.M. et Ludescher, R.D. (1995)

Theory and applications of fluorescence spectroscopy in food research. *Trends in Food Science and Technology*, 6: 69-75.

Tateo, E. Brunelli, N. Cucurachi, S. et Ferillo, A. (1993)

New trends in the study of the merits and shortcomings of olive oil in organoleptic terms, in correlation with the GC/MS analysis of the aromas In Food Flavours, Ingredients and Composition, G Charalampous, editor, Elsevier Science publishers B V Amsterdam.

Tim, S. Harvey, B. et Harvey, P.K. (2005)

X-ray fluorescence spectrometry : a fast and versatile technique for the analysis of geological samples. *Spectroscopy Europe*, 17(3): 10-16.

Torres, M.M. et Maestri, D.M. (2006)

The effects of genotype and extraction methods on chemical composition of virgin olive oils from Traslasierra Valley (Córdoba, Argentina). *Food Chemistry*, 96: 507-511.

Tous, J. et Romero, A. (1994)

Cultivar and location effects on olive oil quality in Catalonia (Spain). *Acta. Hortic.* 356: 323-326.

Tsimidou, M. Papadopoulos, G. et Boskou, D. (1992)

Determination of phenolic compounds in virgin olive oil by reverse-phase HPLC with emphasis on UV detection. *Food Chemistry*, 44 : 53-60.

Tsimidou, M. et Karakostas, K.X. (1993)

Geographical classification of Greek virgin olive oil by non-parametric multivariate evaluation of fatty acid composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62: 253-257.

Uceda, M. et Hermoso, M. (1996)

La calidad del aceite de oliva. In : El Cultivo del Olivo. Eds. D. Fernandez-Escobar, L. Rallo. Mundi-Prensa, Madrid (Spain), 541-563.

Ulberth, F. et Buchgraber, M. (2000)

Authenticity of fats and oils. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol*, 102, 687-694.

Underland, I. Stading, M. et Lingnert, H. (1998)

Influence of skinning on lipid oxidation in different horizontal layers of herring (*Clupea harengus*) during frozen storage., *J.Sci Food Agric*, 78: 441-450.

Uzzan, A. (1984)

«Propriétés et emploi des huiles et graisses». In «Manuel d'alimentation humaine» JACQUOT.R, et al. Tome 2, Edition : ESF, Paris, 226-230.

Uzzan, A. (1992)

«Olive et huile d'olive». In «Manuel des corps gras» Karleskind, A. Tome 1, Ed : Lavoisier, Paris, 221-228.

Valls, J.M. (2004)

Caractéristiques de l'émission de fluorescence. In « Fluorescence moléculaire » valeur, B. Ed : De Boeck Université, Bruxelles, 21-24.

Van Mussenbroek, P. (2004)

Principes des techniques fluorimétriques. In « Fluorescence moléculaire » Valeur, B. Ed : De Boeck Université, Bruxelles, 99-101.

Venkateshwarlu, G. Let, M.B. Meyer, A.S. et Jacobsen, C. (2004)

Modeling the sensory impact of defined combinations of volatile lipid oxidation products on fishy and metallic off-flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(22): 6564-6571.

Vigneau, E. Qannari, E.M. et Devaux, M.F. (2000)

Méthodes prédictives. In : La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Bertrand, D. et Dufour, E. Editions Tec et Doc, Lavoisier. Paris, 295-332.

Vinha, A.F. Ferreres, F. Silva, B.M. Valentão, P. Gonçalves, A. Pereira, J.A. Oliveira, M.B. Seabra, R.M. et Andrade, P.B. (2005)

Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.) : Influences of cultivar and geographical origin. *Food Chemistry*, 89 : 561-568.

Viola, P. (1997)

Olive Oil and Health. International Olive Oil Council, Madrid Spain

Visioli, F. Bellomo, G. Montedoro, G. et Galli, C. (1995)

Low density lipoprotein oxidation is inhibited in vitro by olive oil constituents. *Atherosclerosis*, 117: 25-32.

Wendy, B.W. (1996)

Activités antioxydante et antiradicalaire de composés phénoliques et d'extraits végétaux en systèmes modèles et en cuisson-extrusion. Thèse de Docteur en Sciences, Spécialité Science Alimentaires, E.N.S.I.A, Massy, 112 pages.

Westad F. et Kermit M. (2003)

Cross validation and uncertainty estimates in independent component analysis. *Analytica Chimica Acta*, (490) 341-354.

Wold, J.P. Kvaal, K. et Egelanddsdal, B. (1999)

Quantification of intramuscular fat content in beef by combining autofluorescence spectra and autofluorescence images. *Applied Spectroscopy*, 53 : 448-456.

Wold, J.P. (2000)

Rapid quality assessment of meat and fish by using near-infrared spectroscopy and image analysis. PhD thesis. Agricultural University of Norway, 130pp.

Wold, J.P. et Kvaal, K. (2000)

Mapping lipid oxidation in chicken meat by multispectral imaging of autofluorescence. *Applied Spectroscopy*, 54: 900-909.

Wold, J.P. et Mielnik, M. (2000)

Nondestructive assessment of lipid oxidation in minced poultry meat by autofluorescence spectroscopy. *Journal of Food Science*, 65: 87-95.

Wolfbeis, O.S. et Leiner, M. (1984)

Characterization of Edible Oils via 2D-fluorescence. *Microchim. Acta*, 1: 221-233.

Yin, D. (1996)

Biochemical basis of lipofuscin, ceroid and age pigment-like fluorophores. *Free Radic Biol Med*, 21: 871-888.

Zandomenighi, M. Carbonaro, L. et Caffarata, C. (2005)

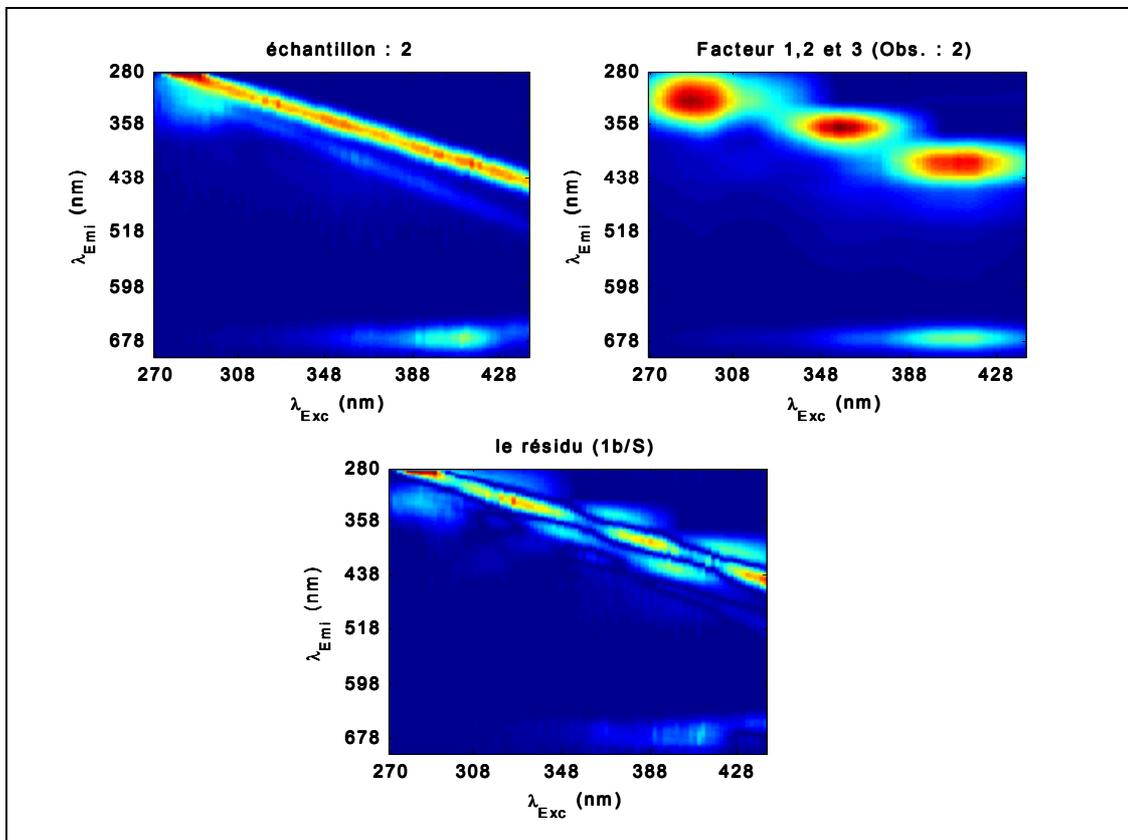
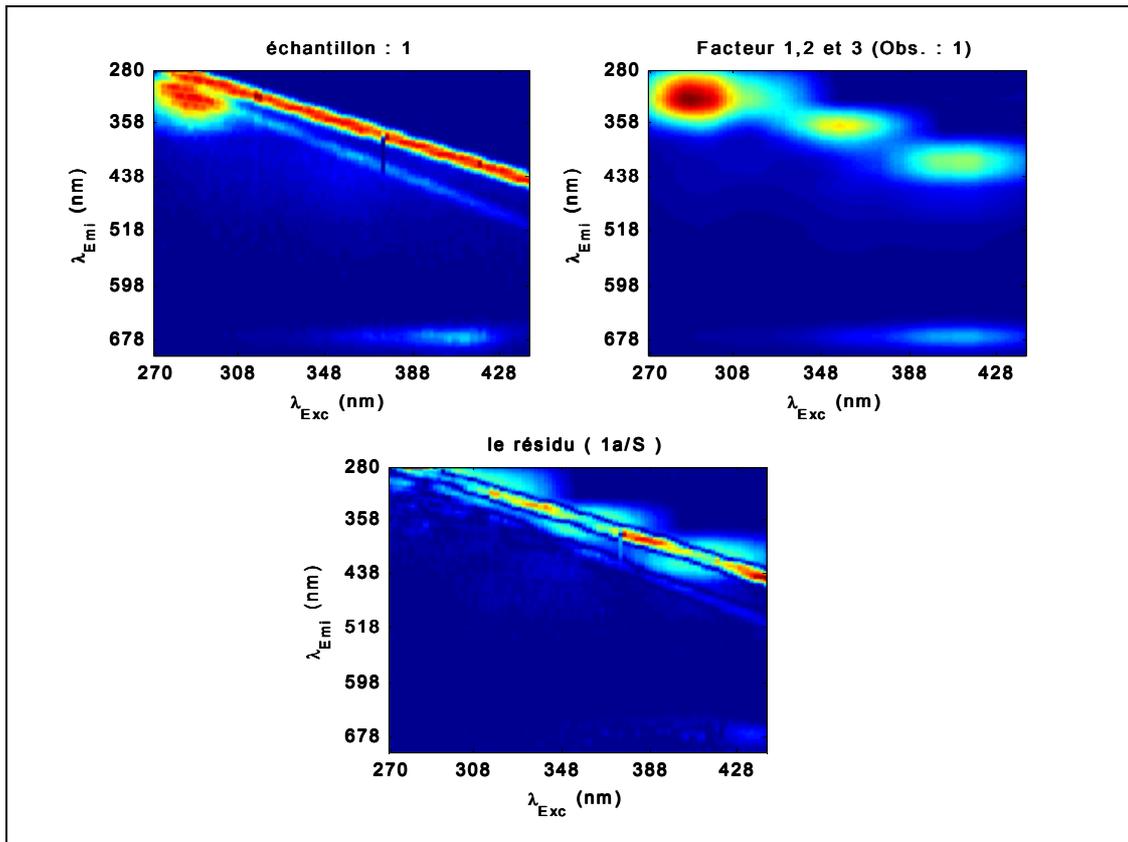
Fluorescence of Vegetable Oils : Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.*, 53: 759-766.

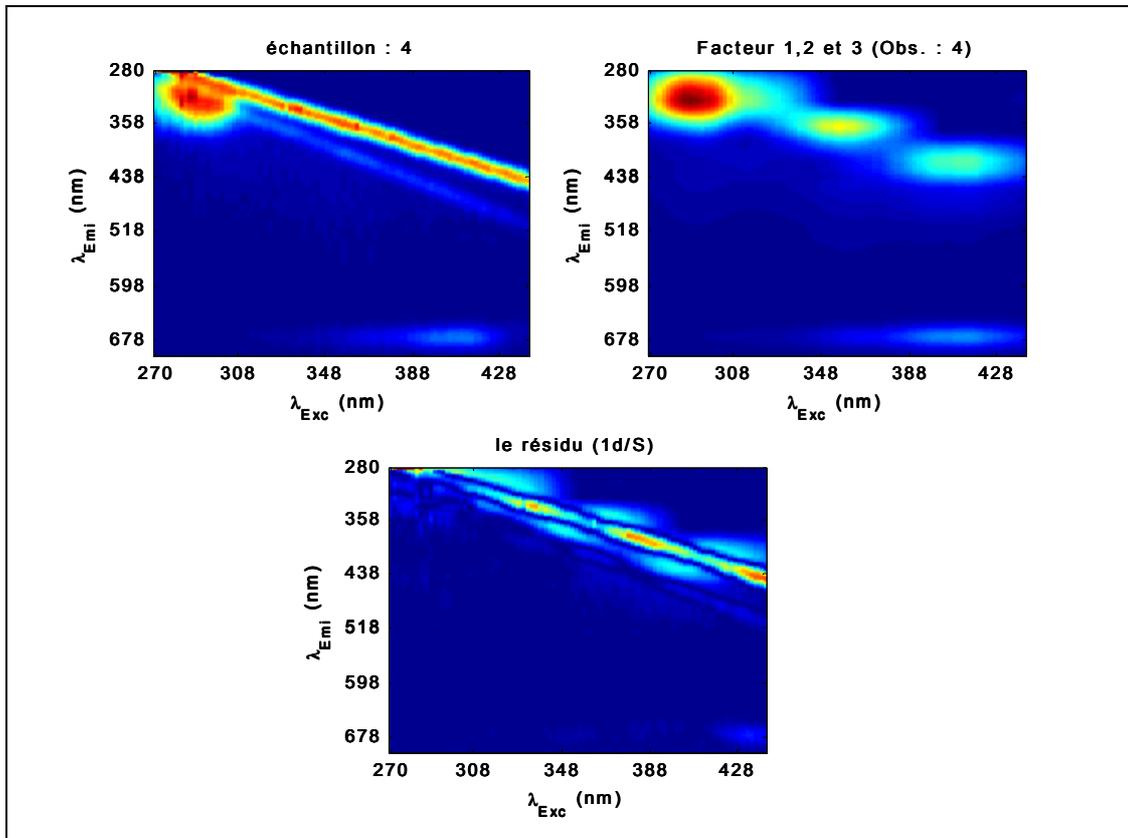
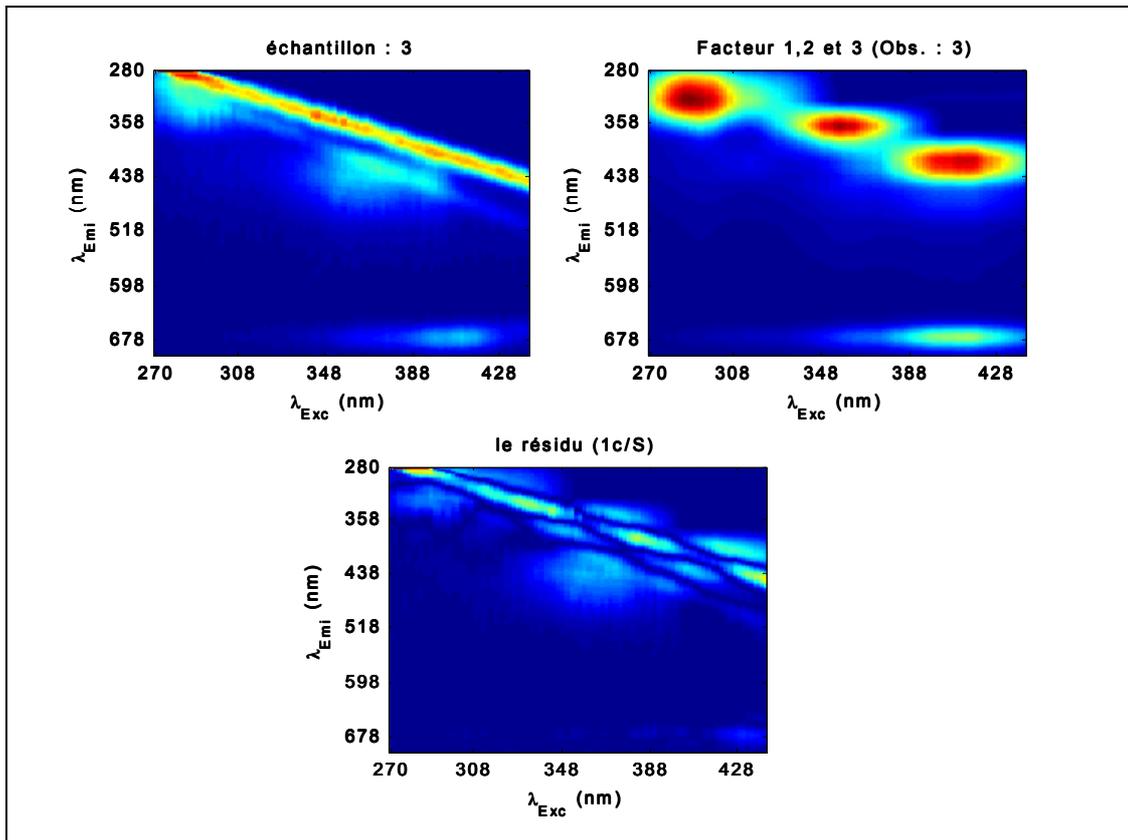
Zarrouk, M. Marzouk, B. Ben Milled, D. et Cherif, A. (1996)

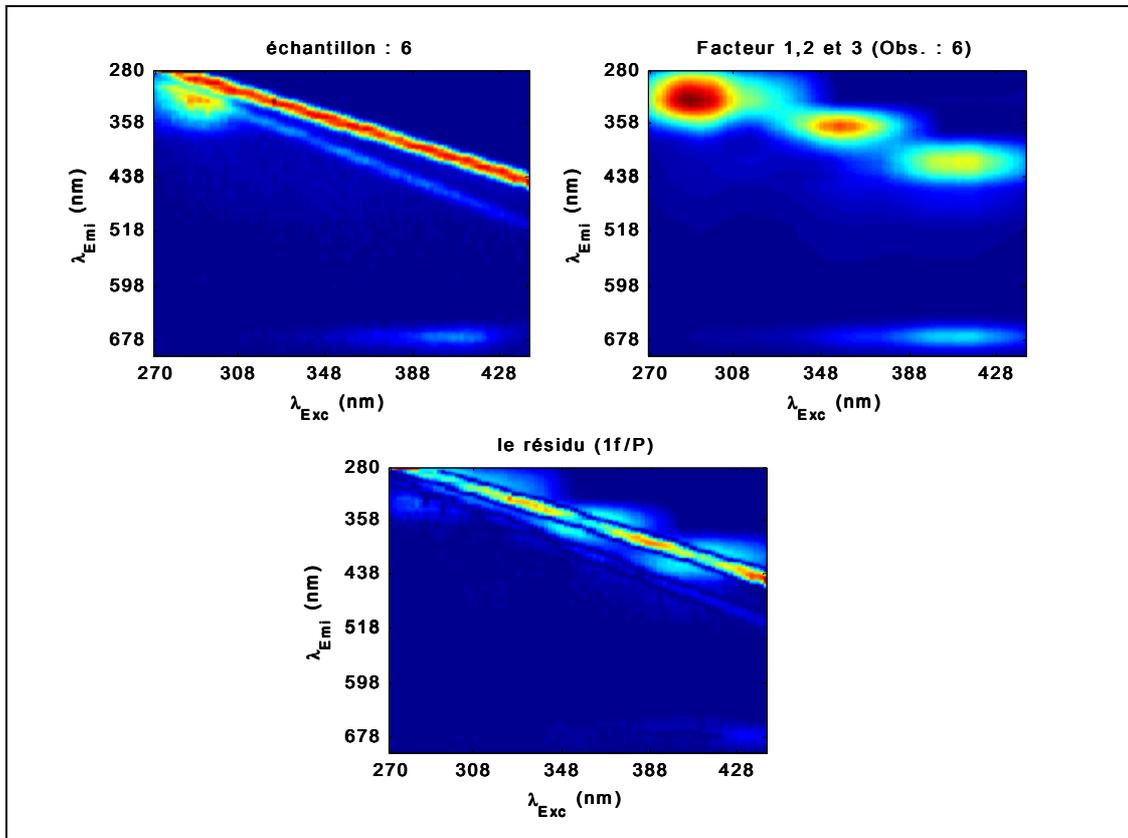
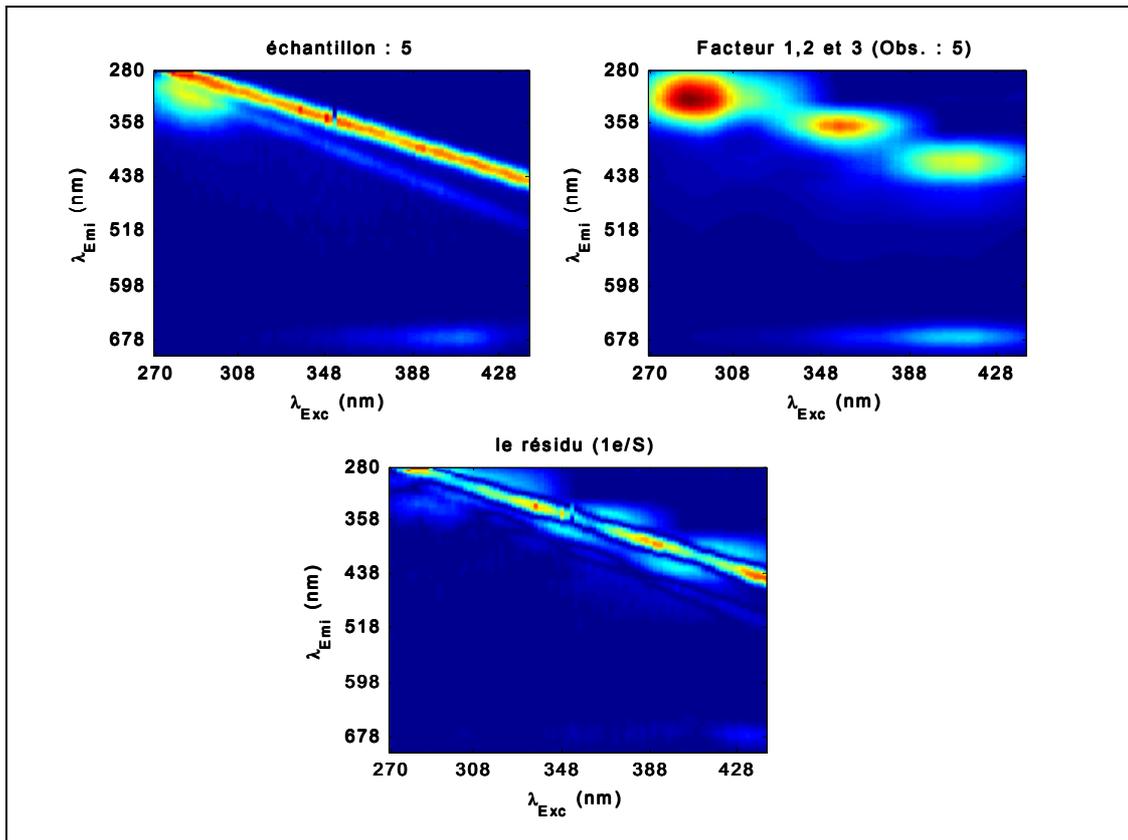
Accumulation de la matière grasse de l'olive et effet du sel sur sa composition. *Olivae*, 61 : 41-46.

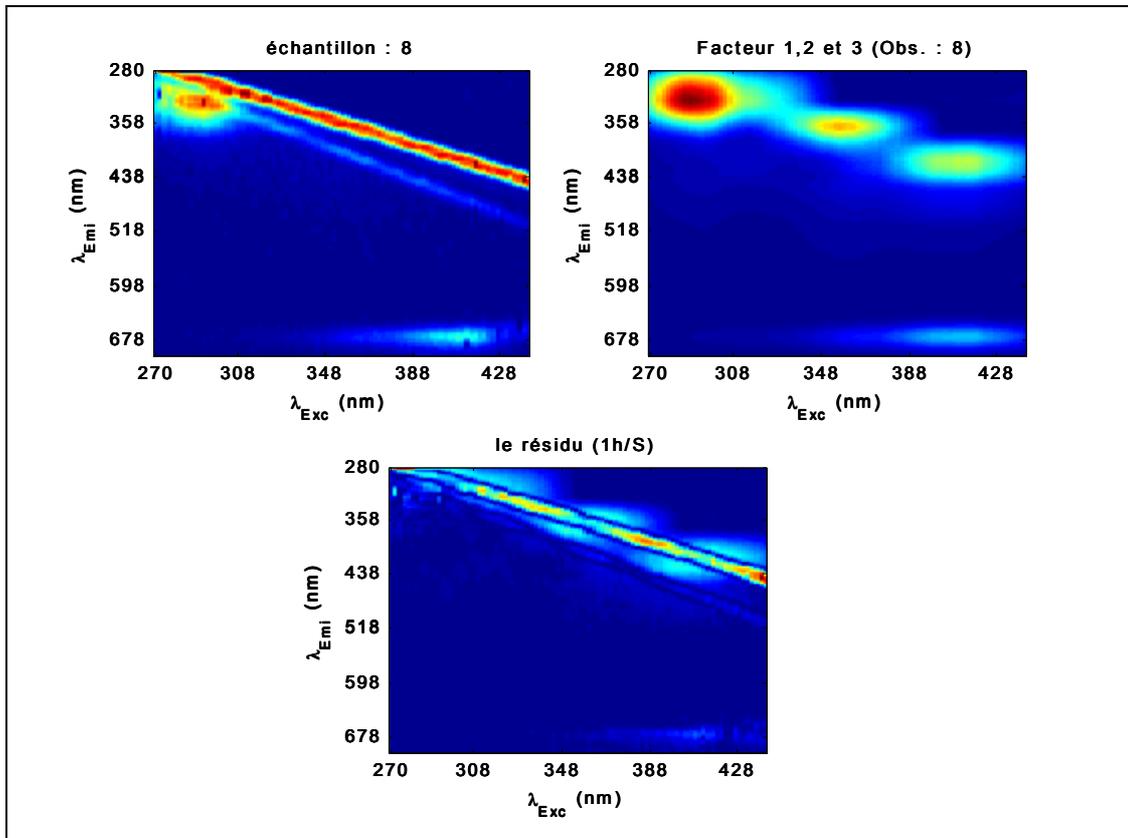
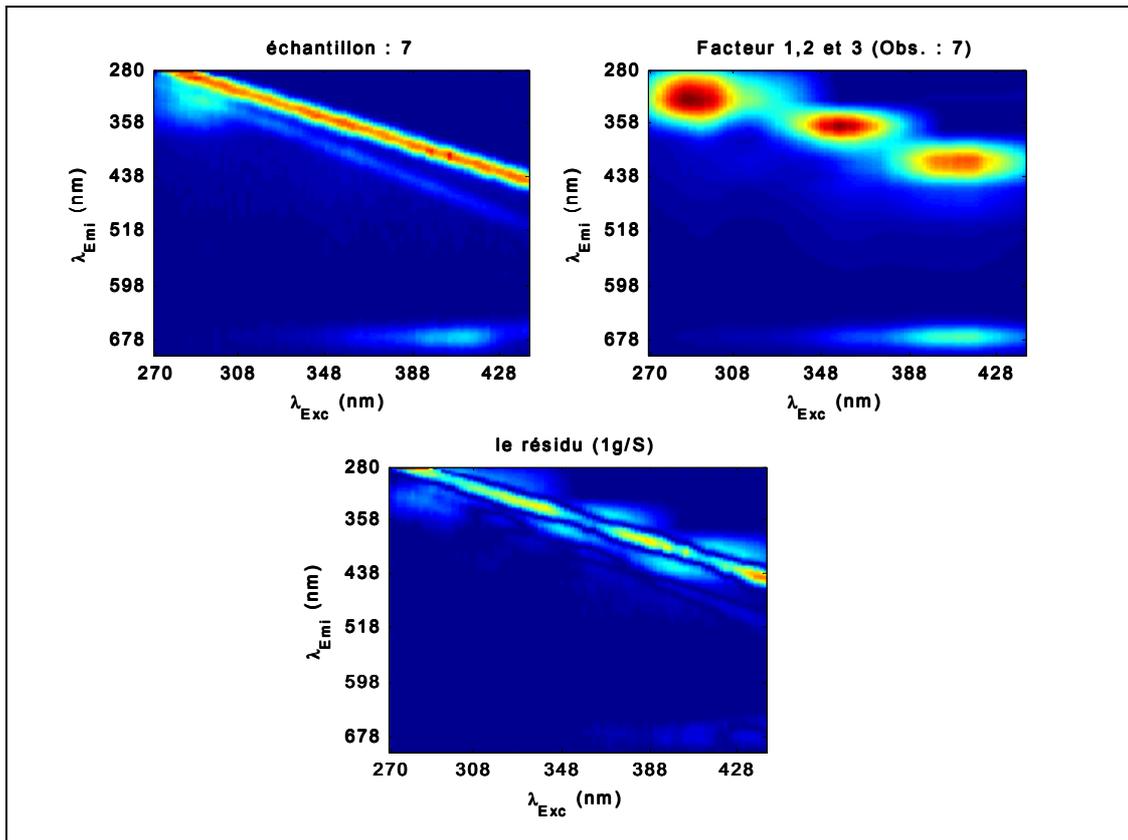
ANNEXE

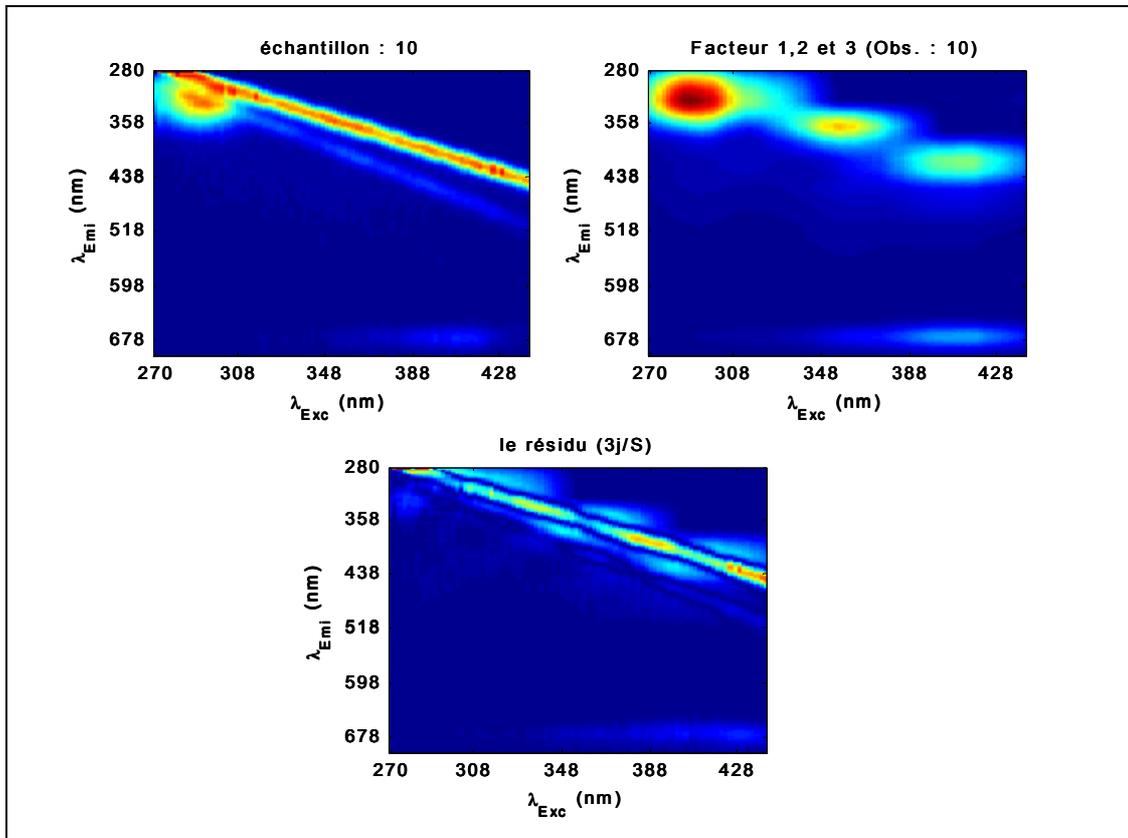
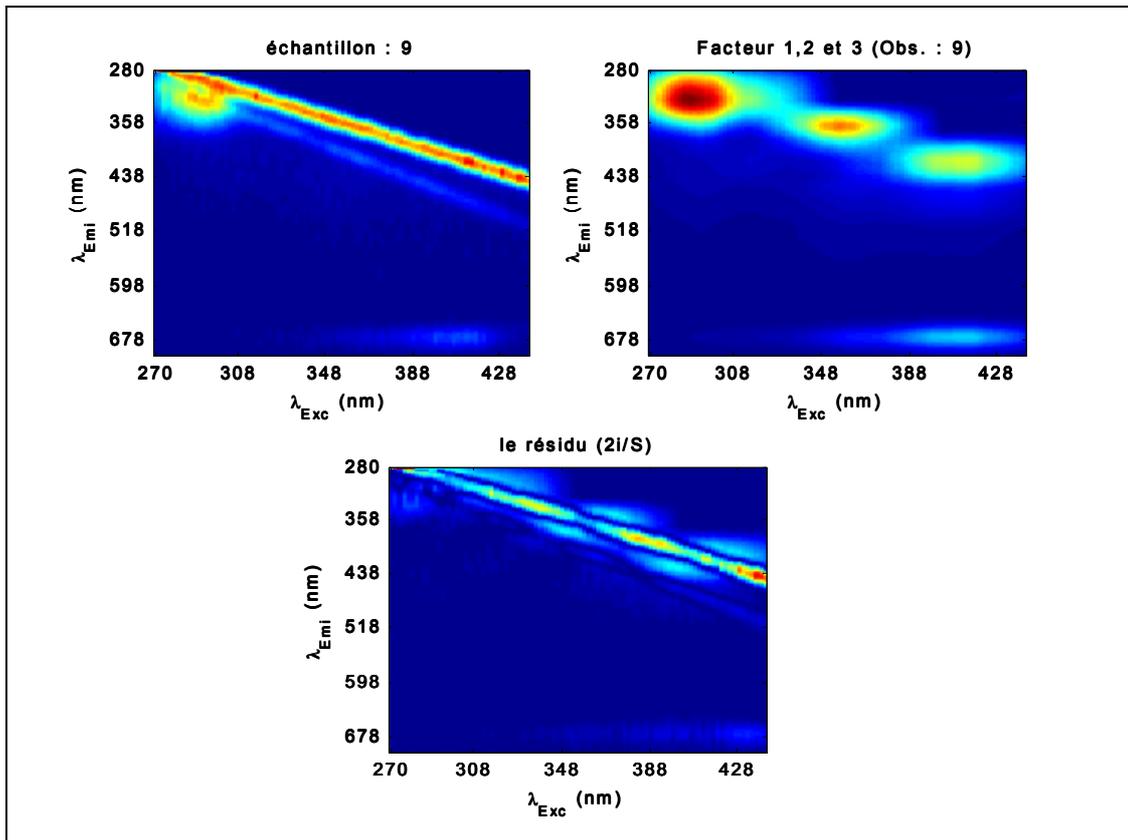
**PARAFAC à 3 facteurs sur l'ensemble des données en imposant la non négativité:
(Parafac 3nn)**

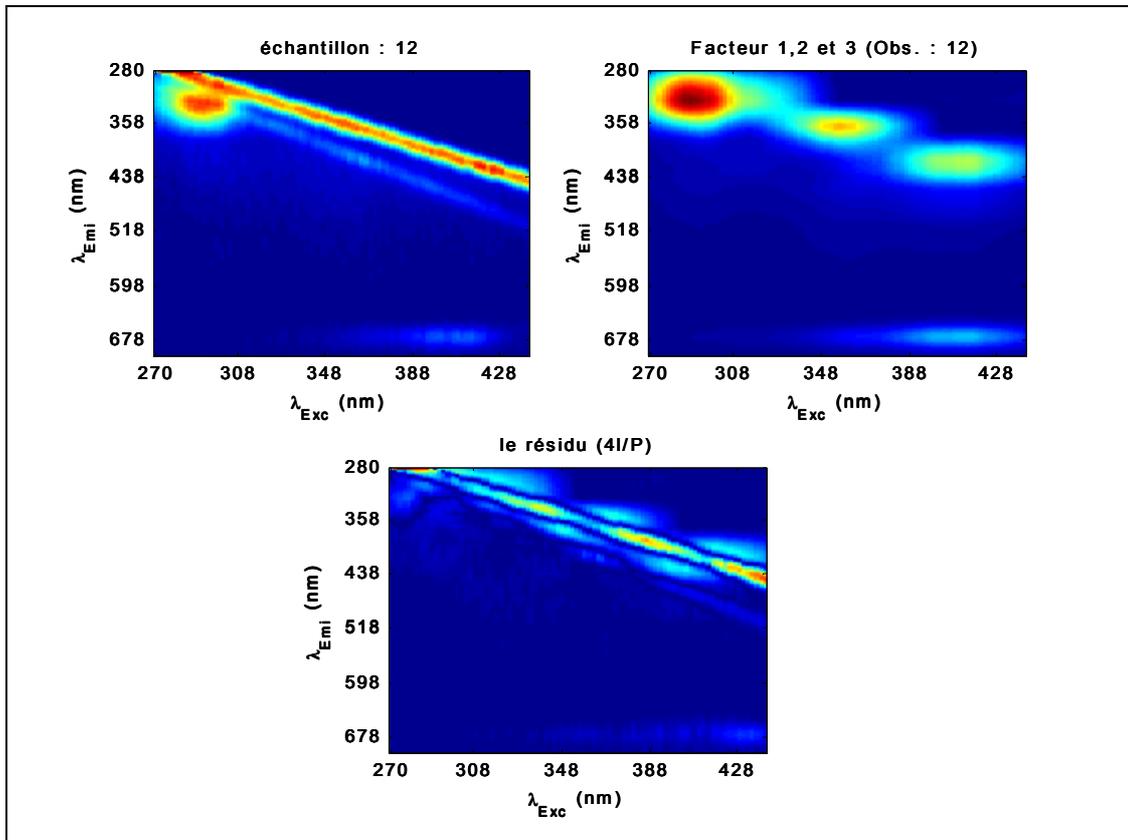
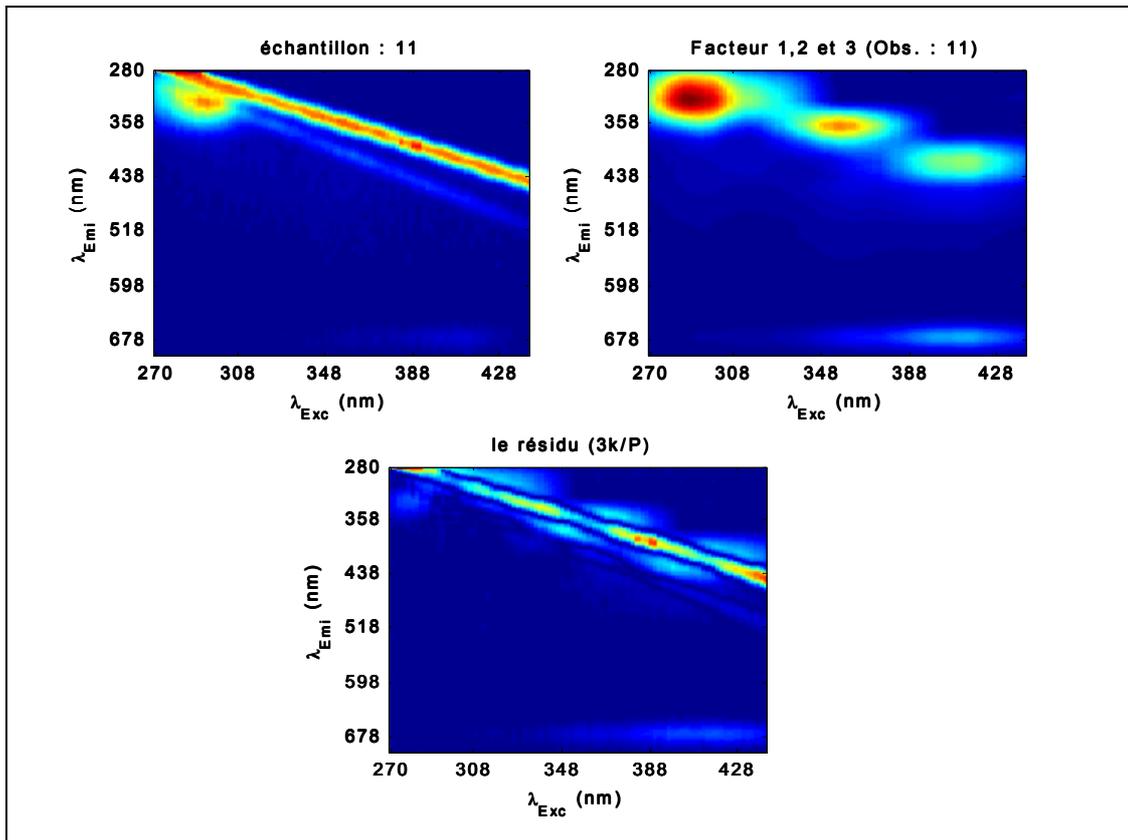


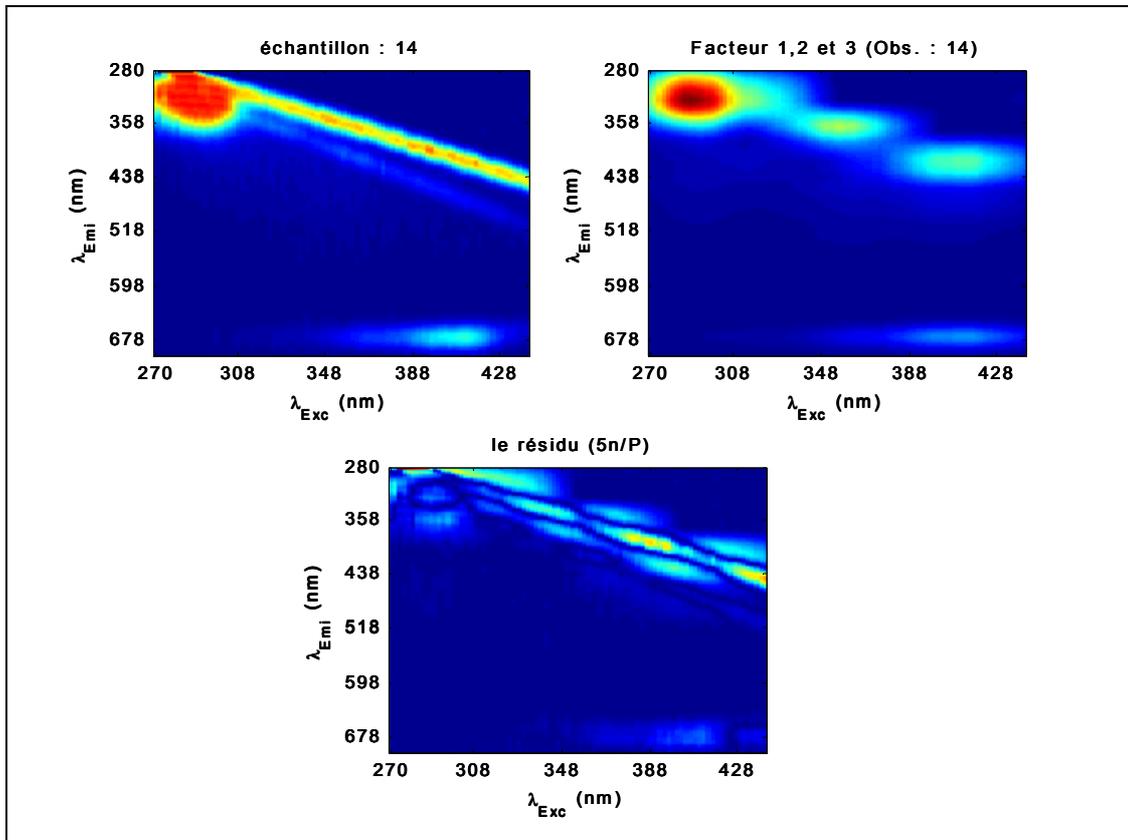
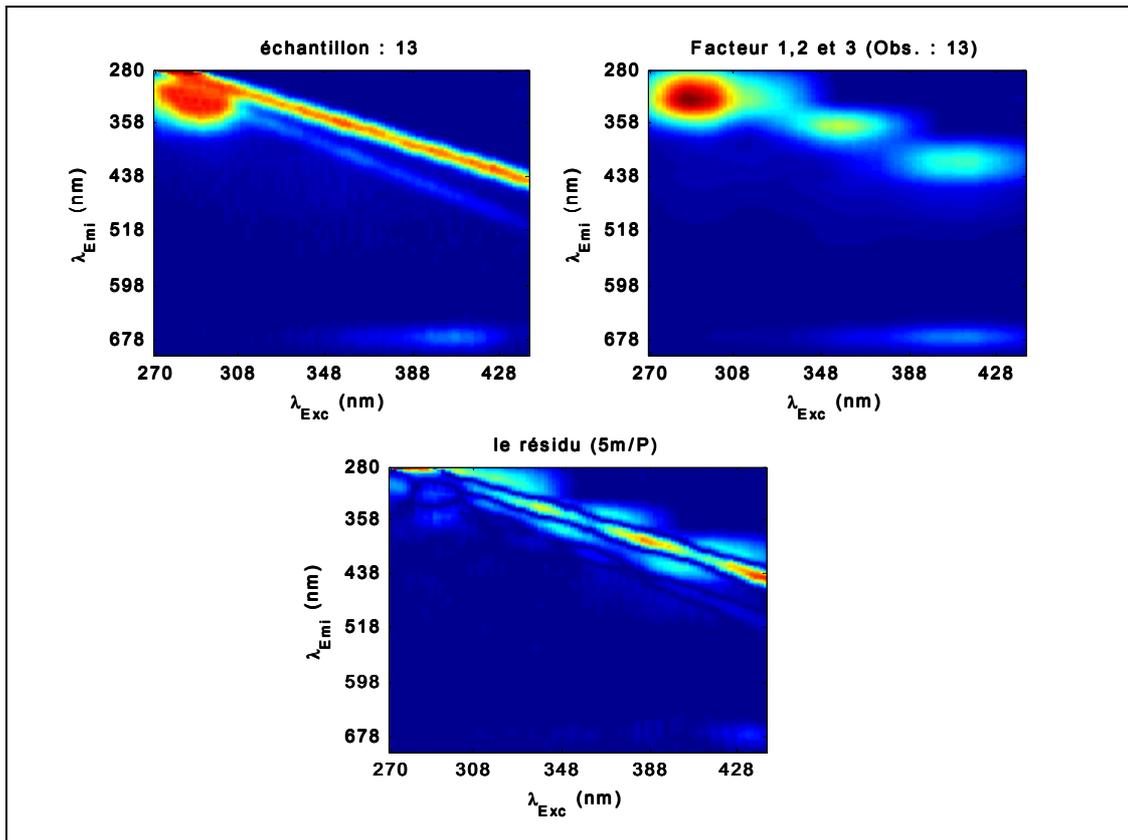


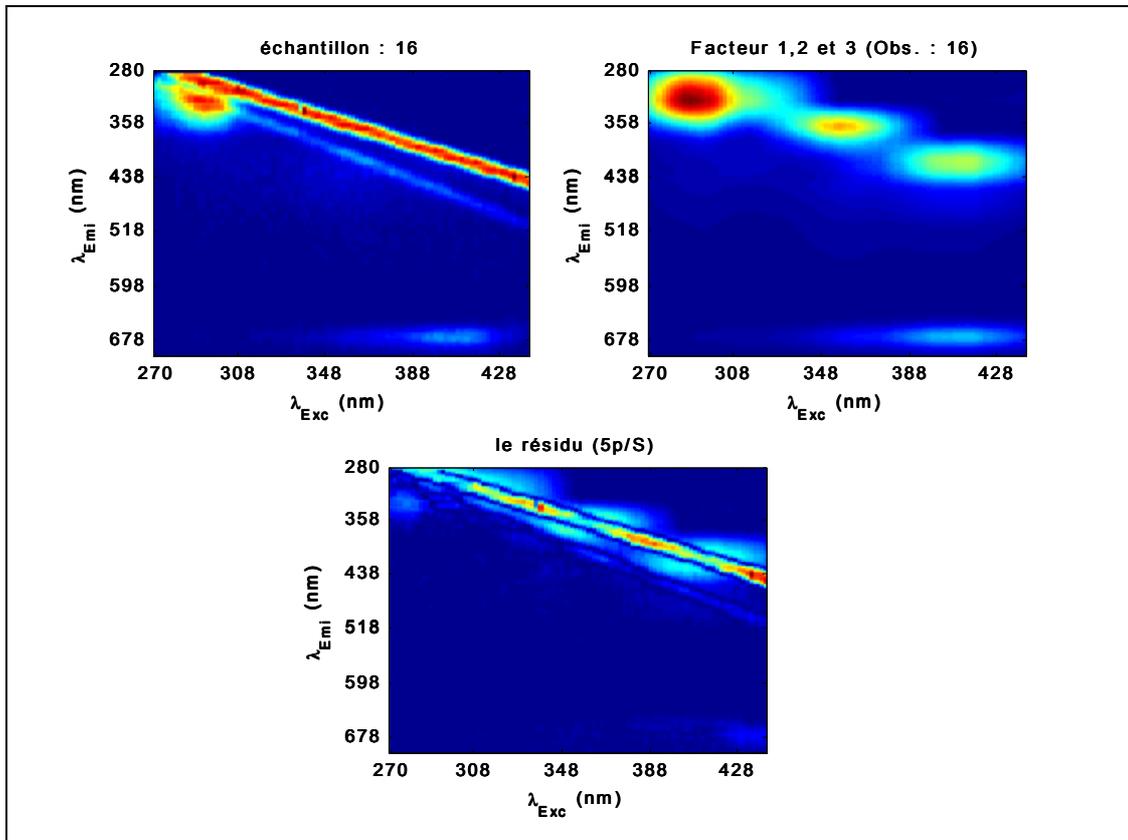
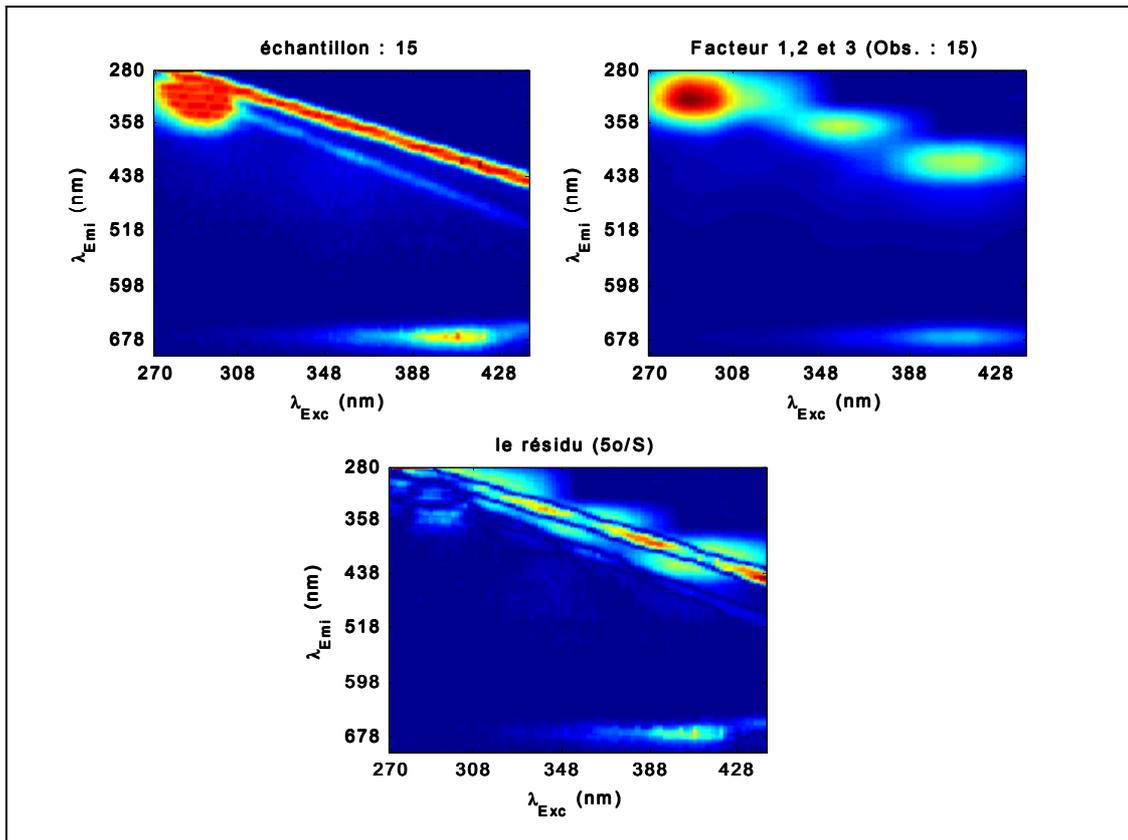




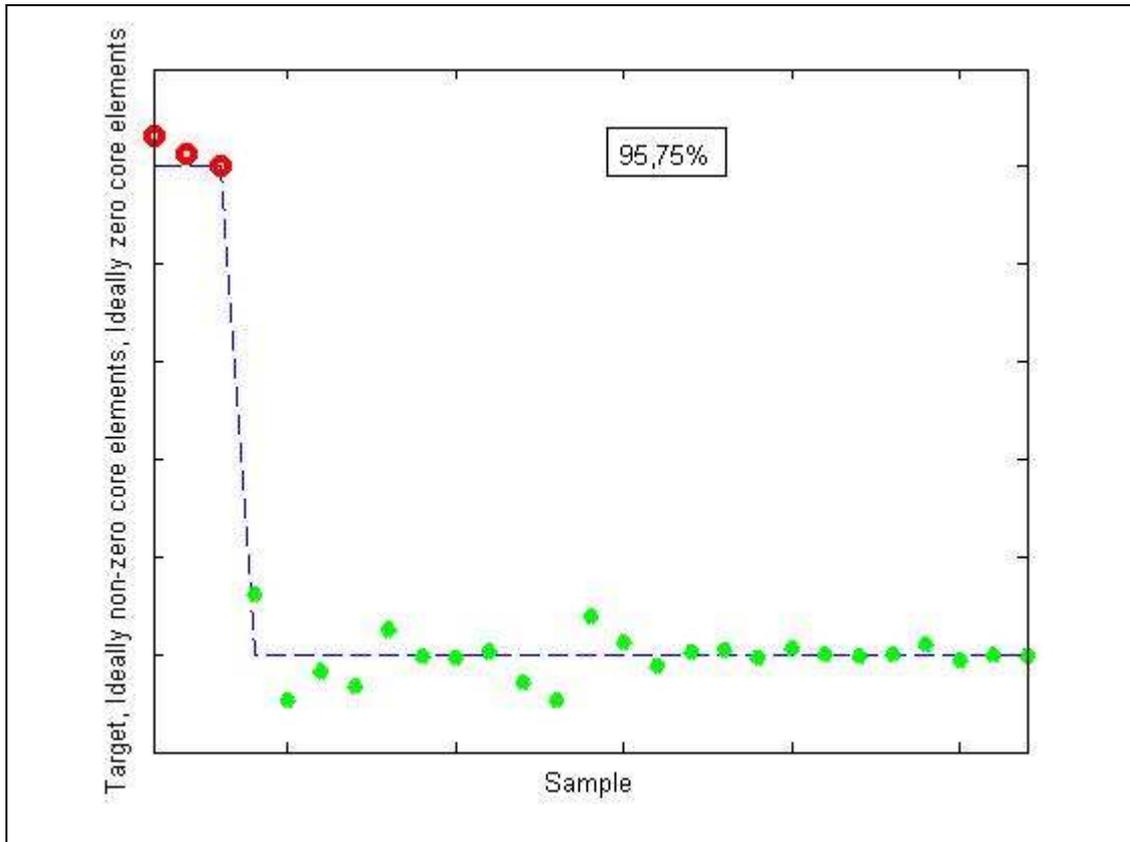




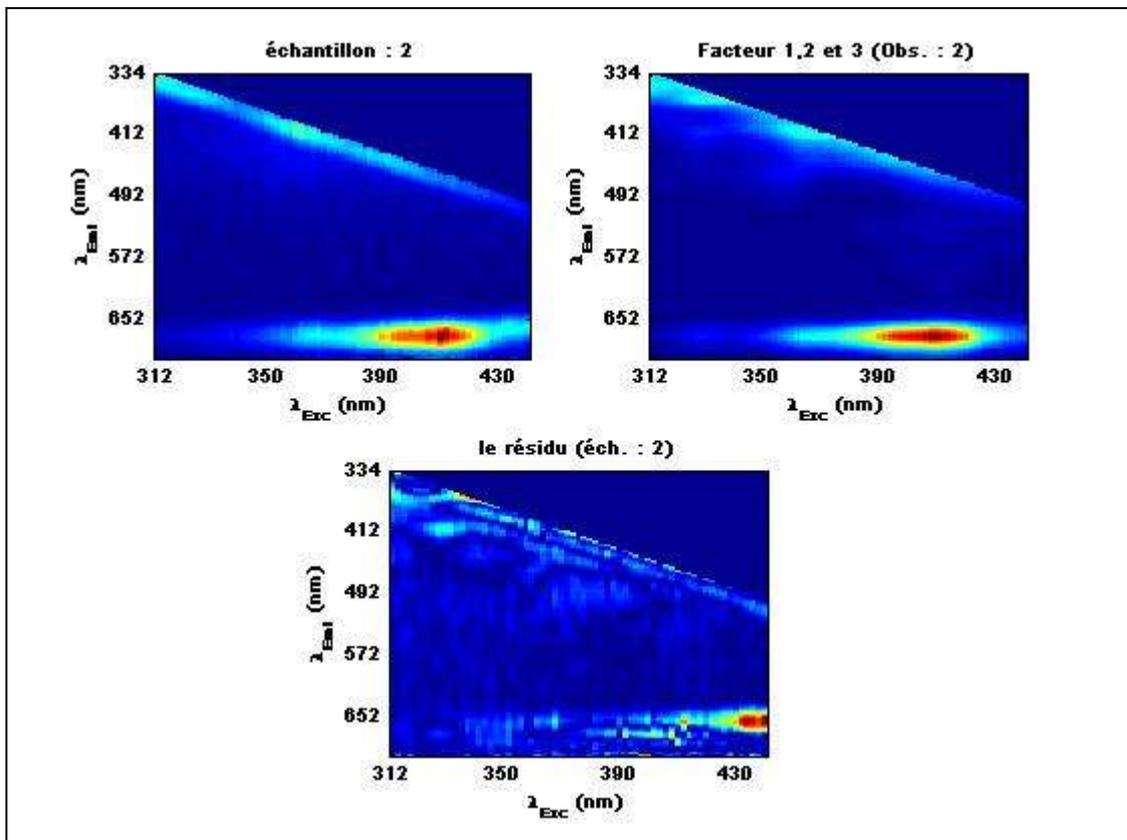
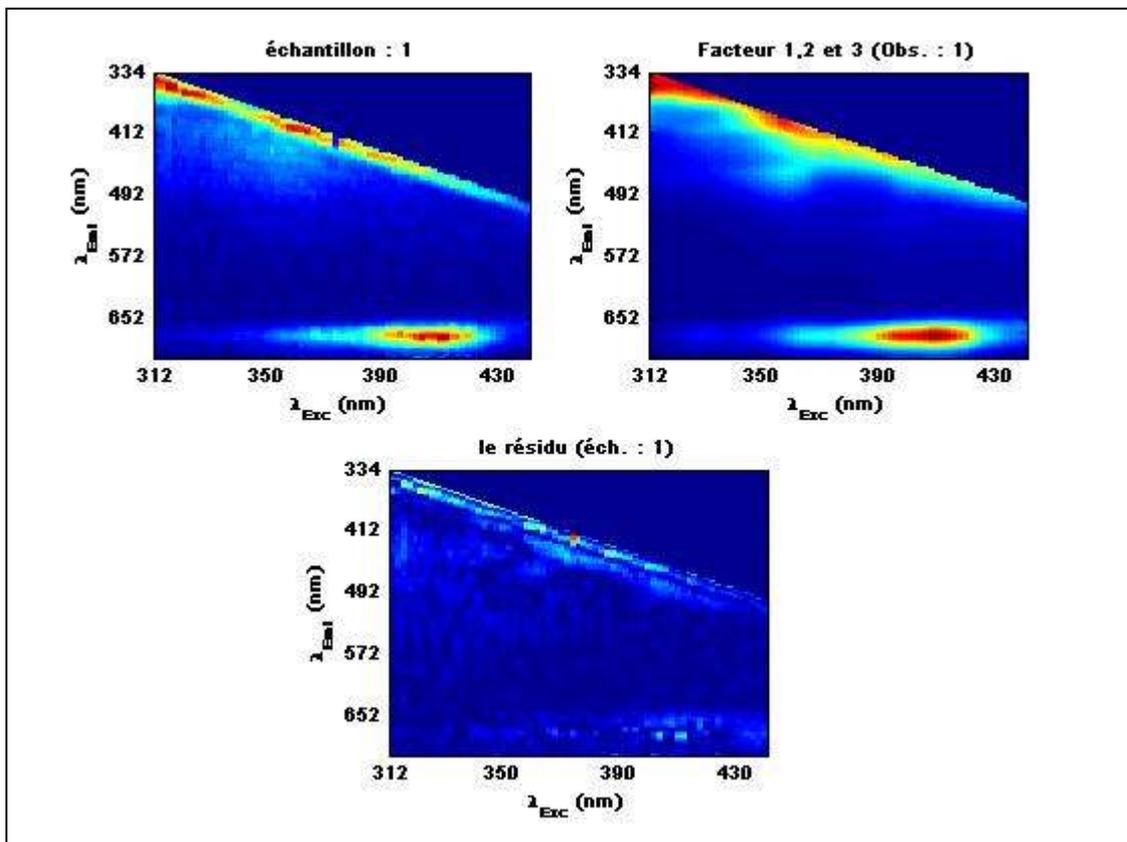


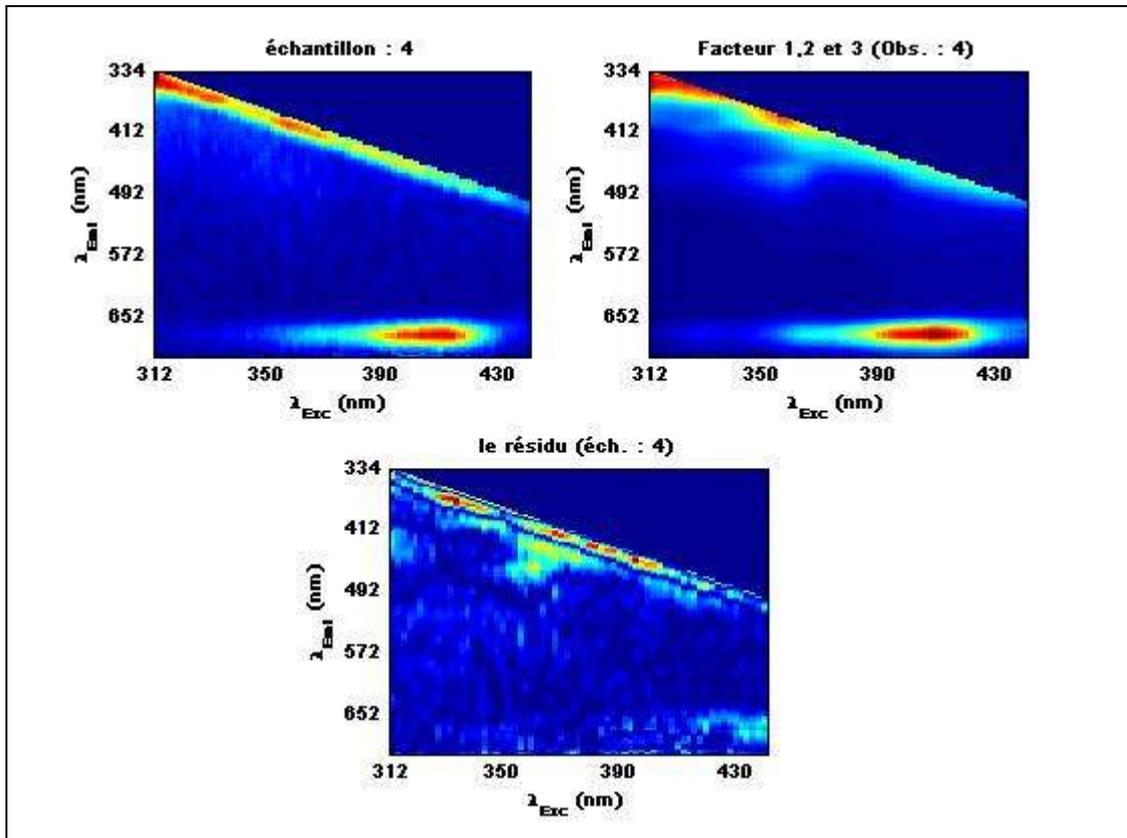
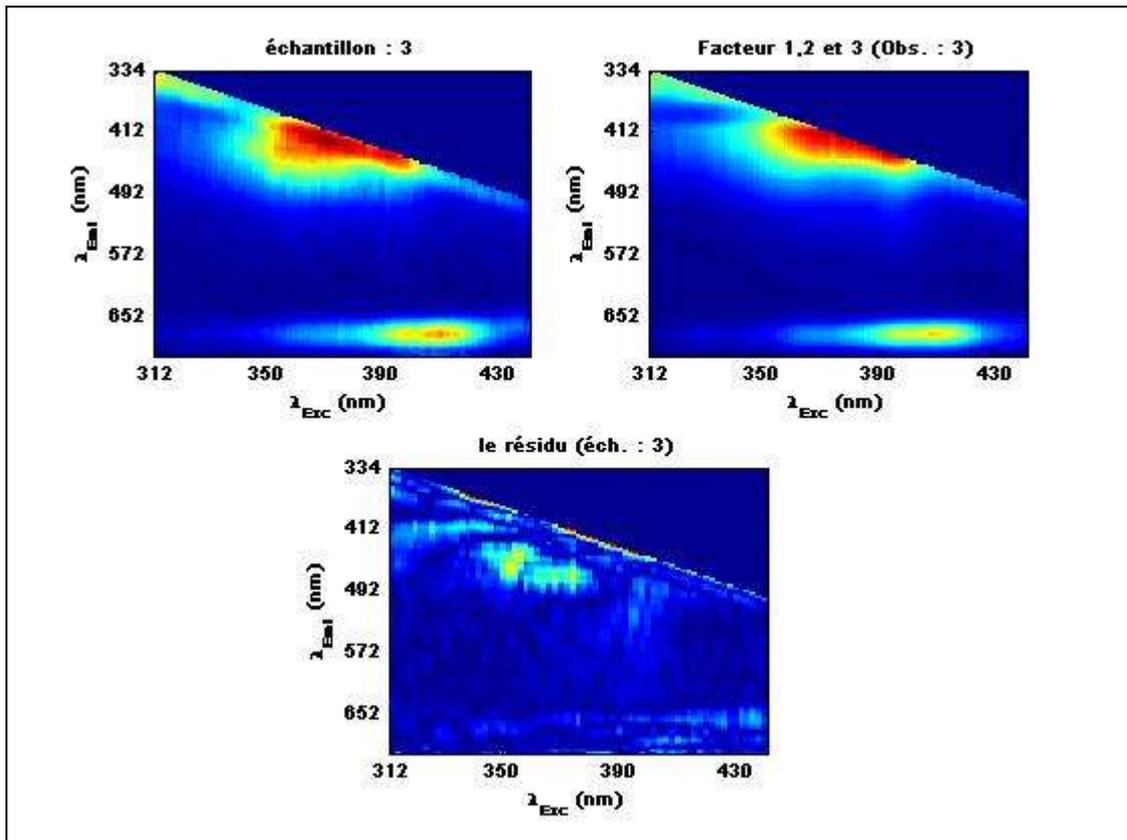


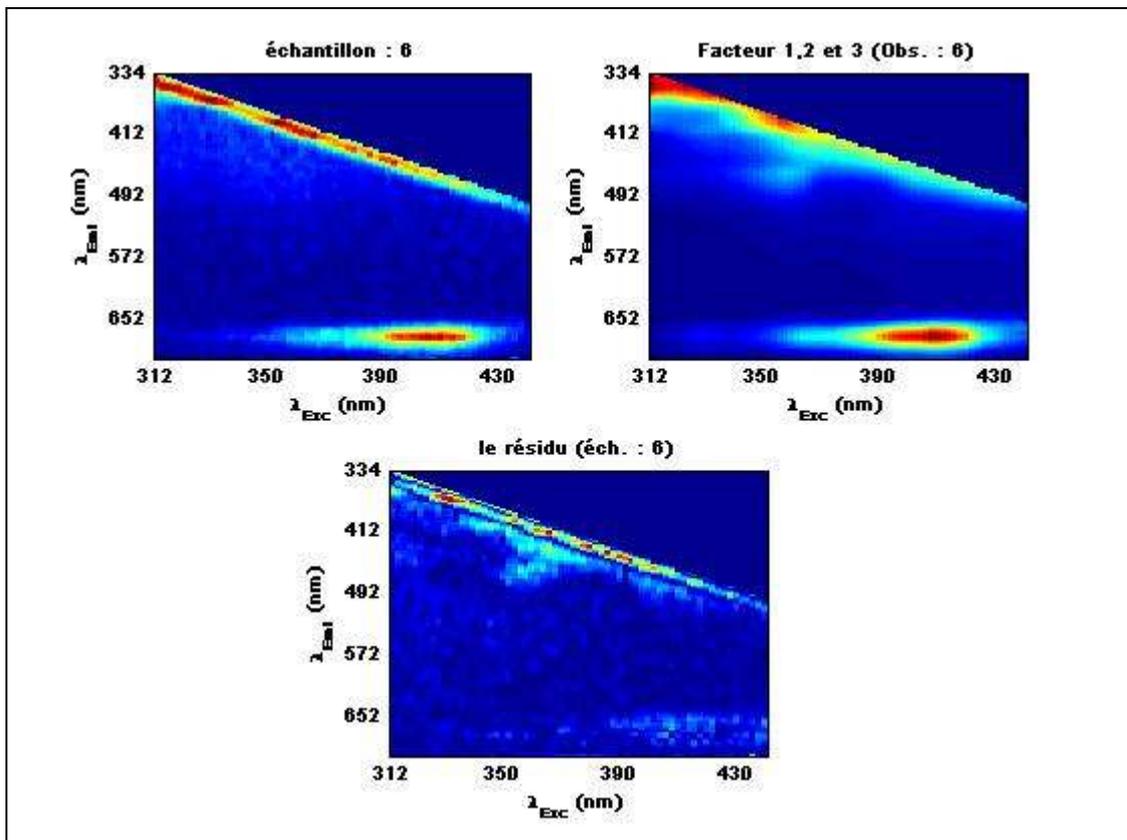
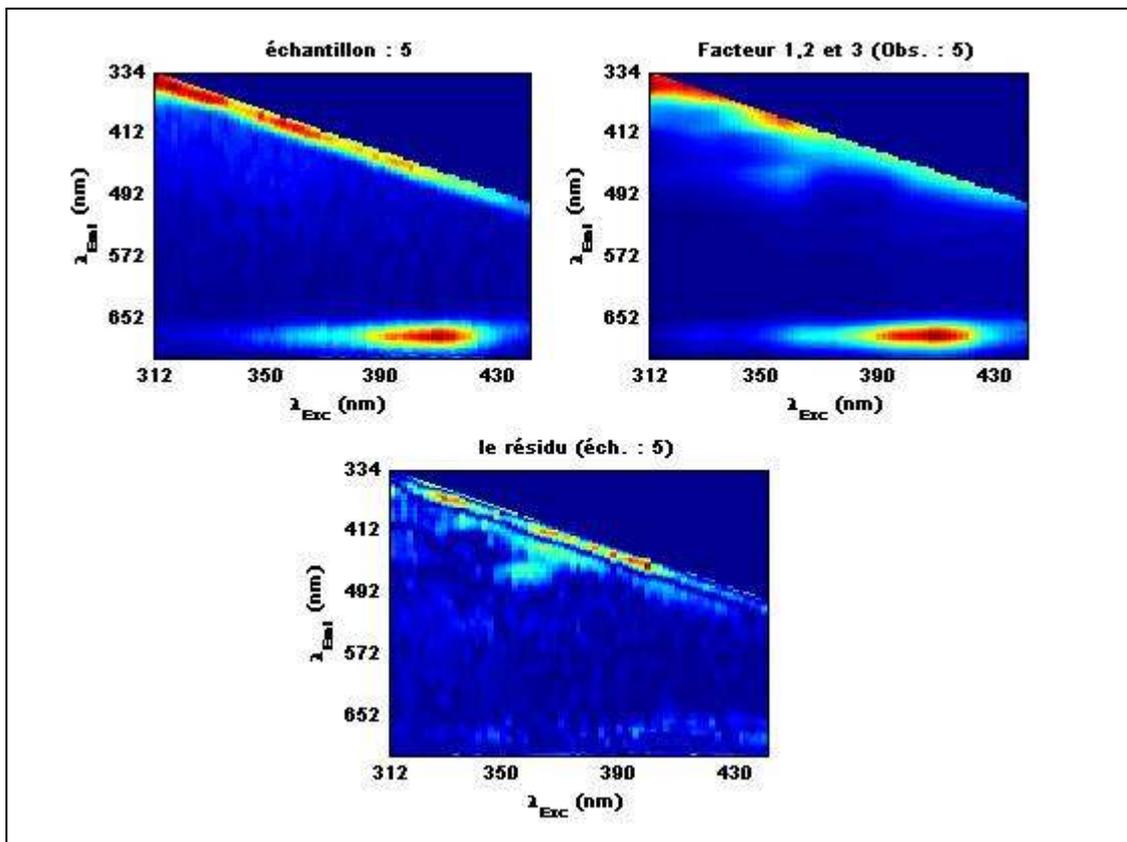
PARAFAC à 3 facteurs sur l'ensemble des données tronquées : (Parafac 3nn-tronquée)

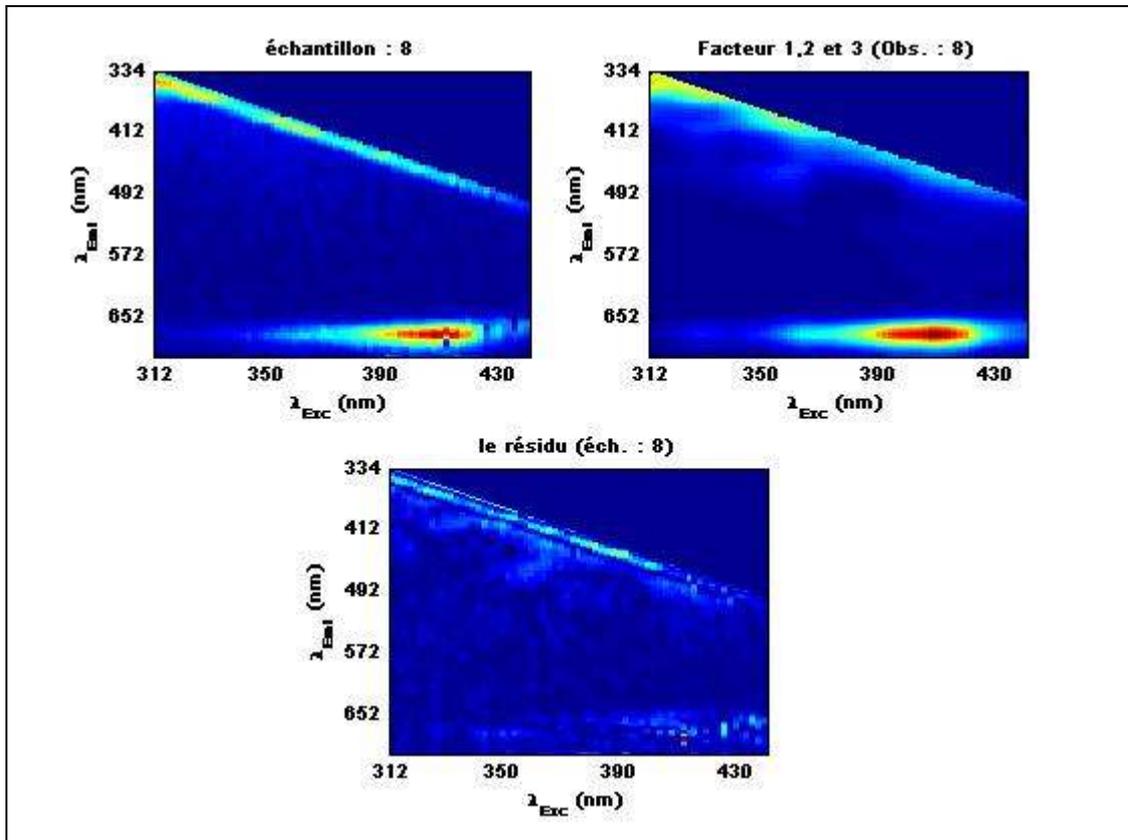
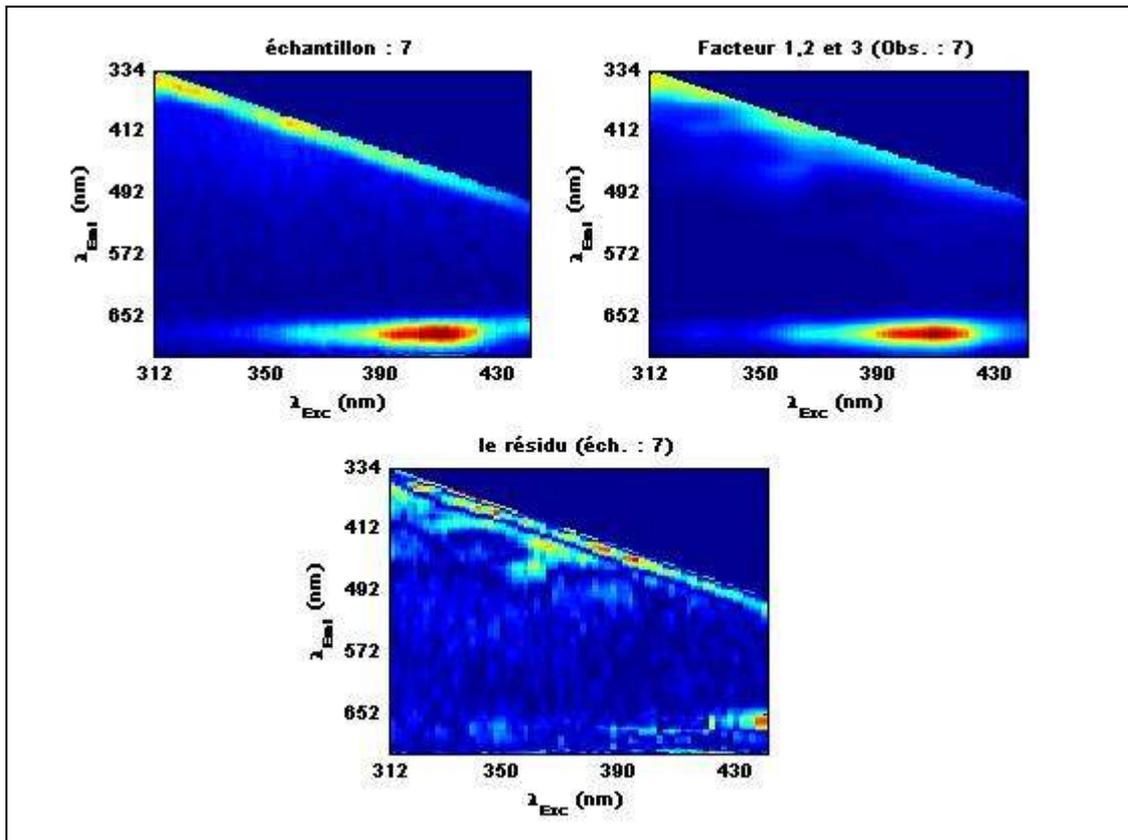


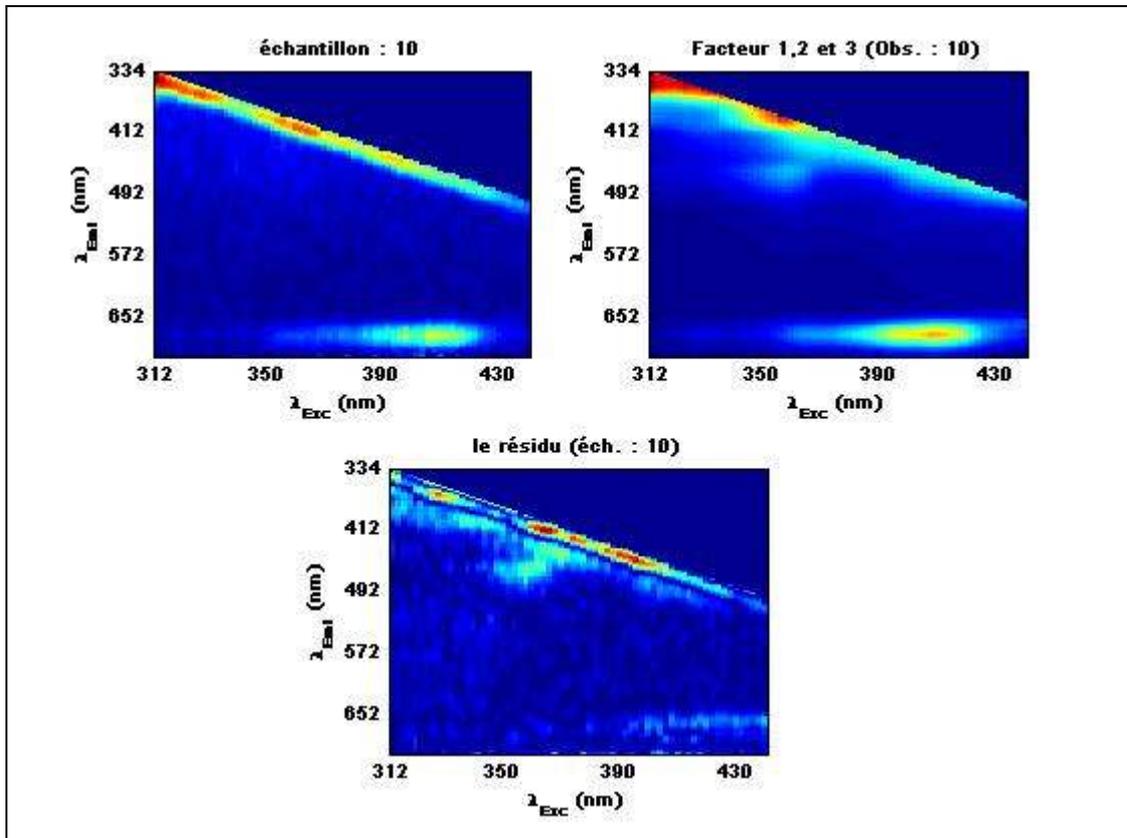
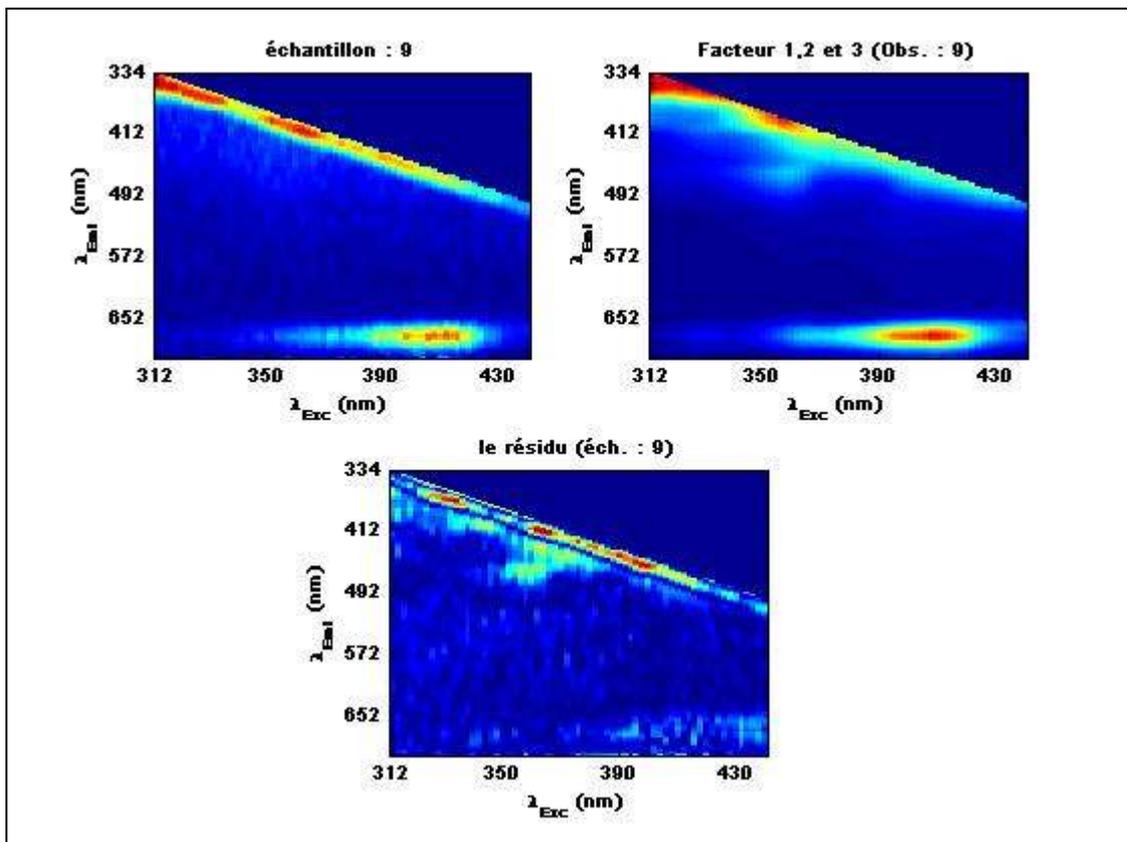
« Core Consistency Diagnostic » à 3 facteurs PARAFAC

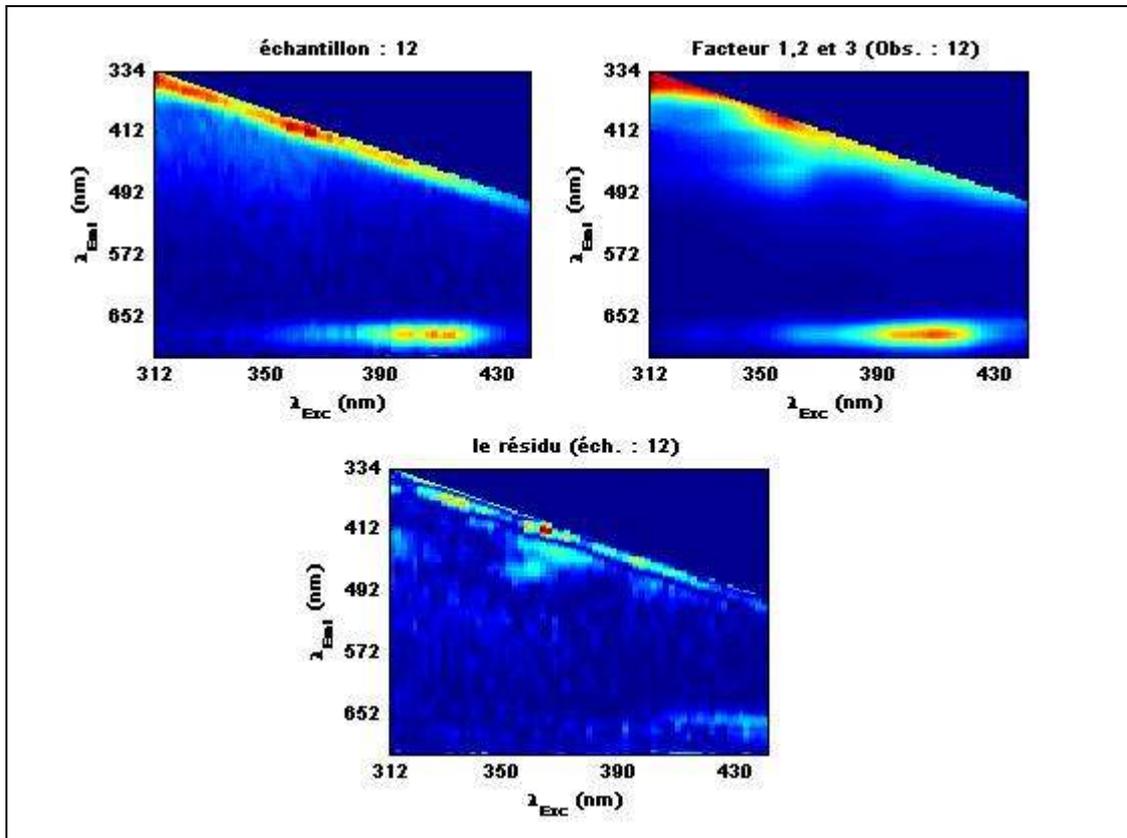
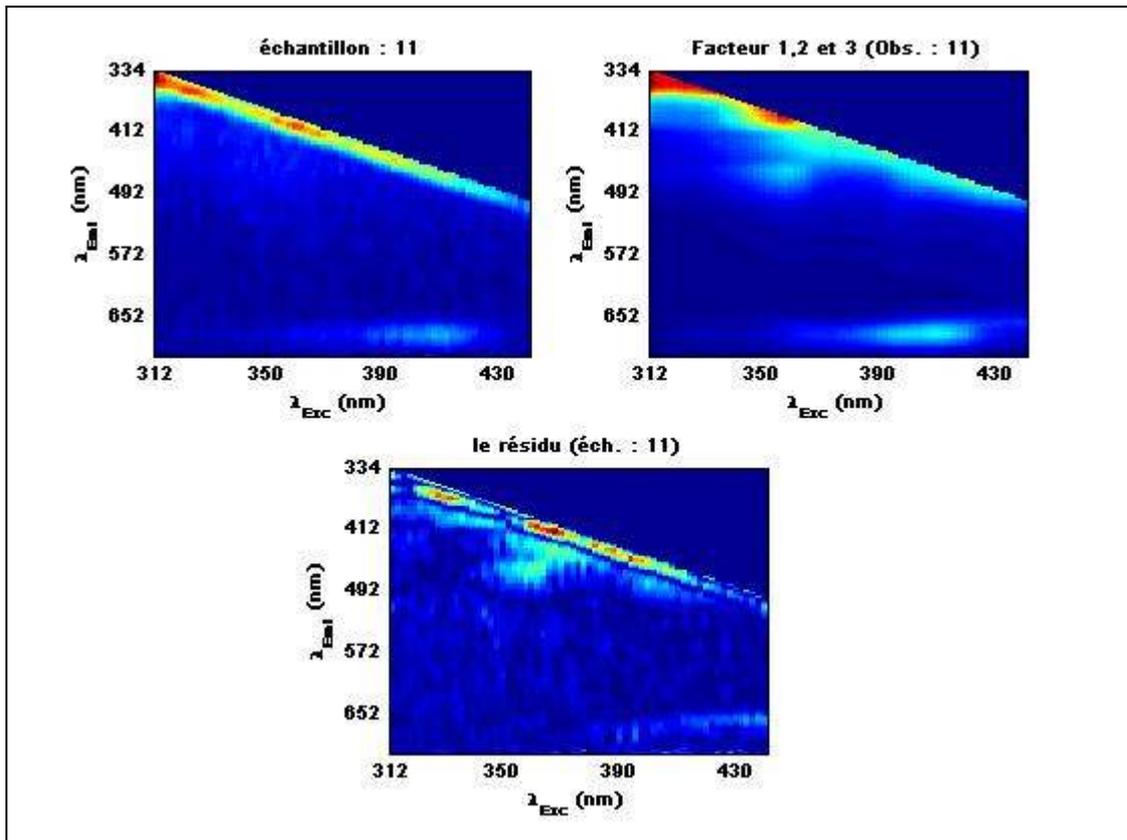


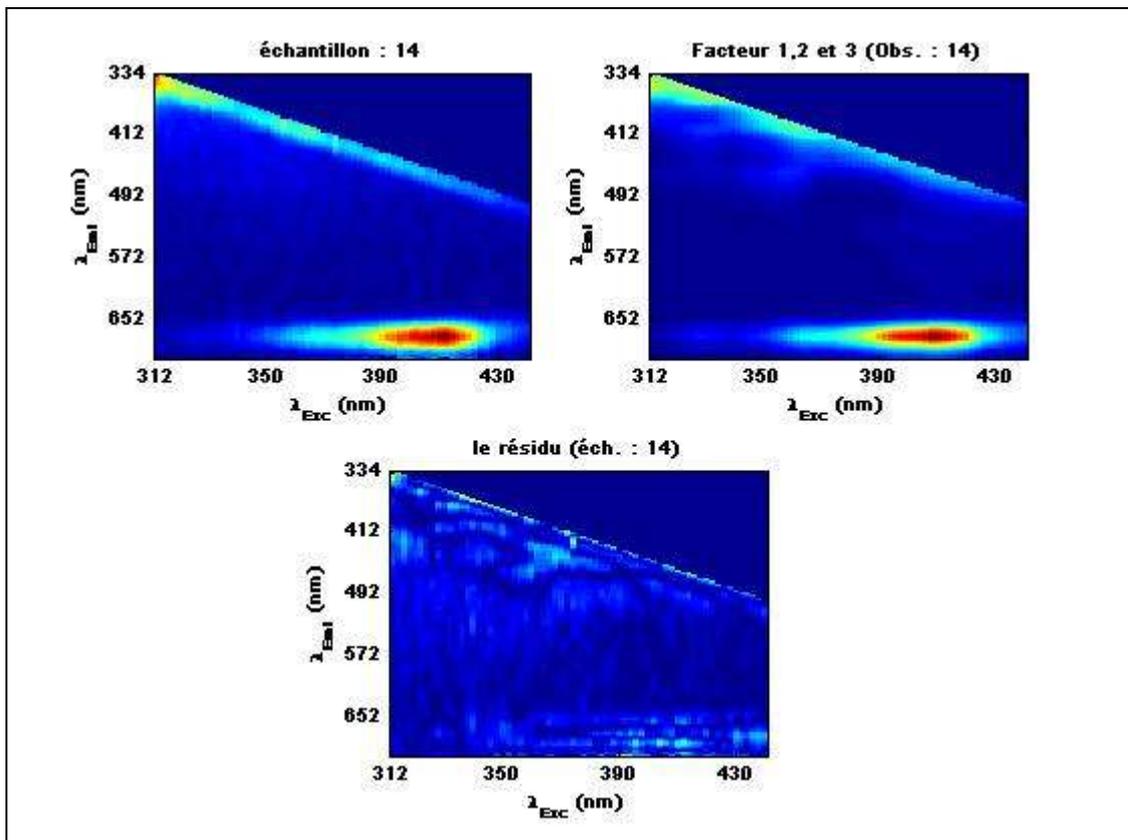
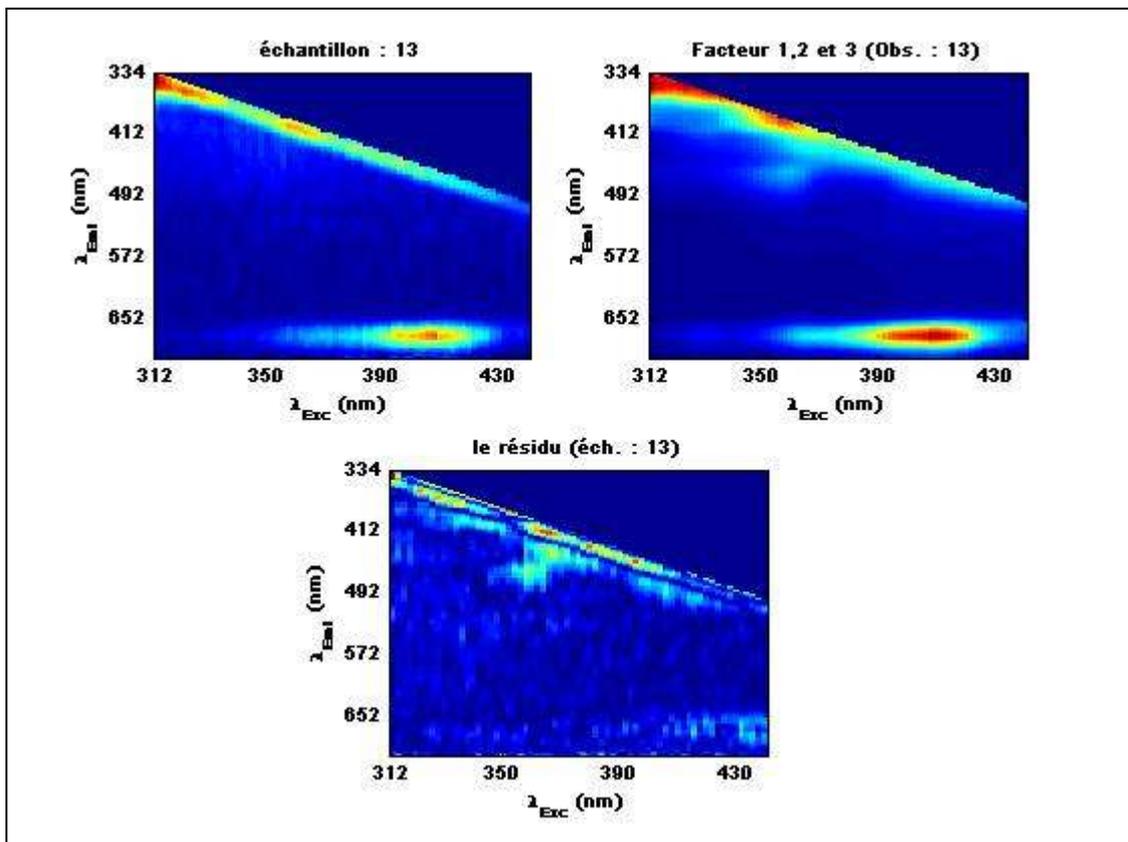


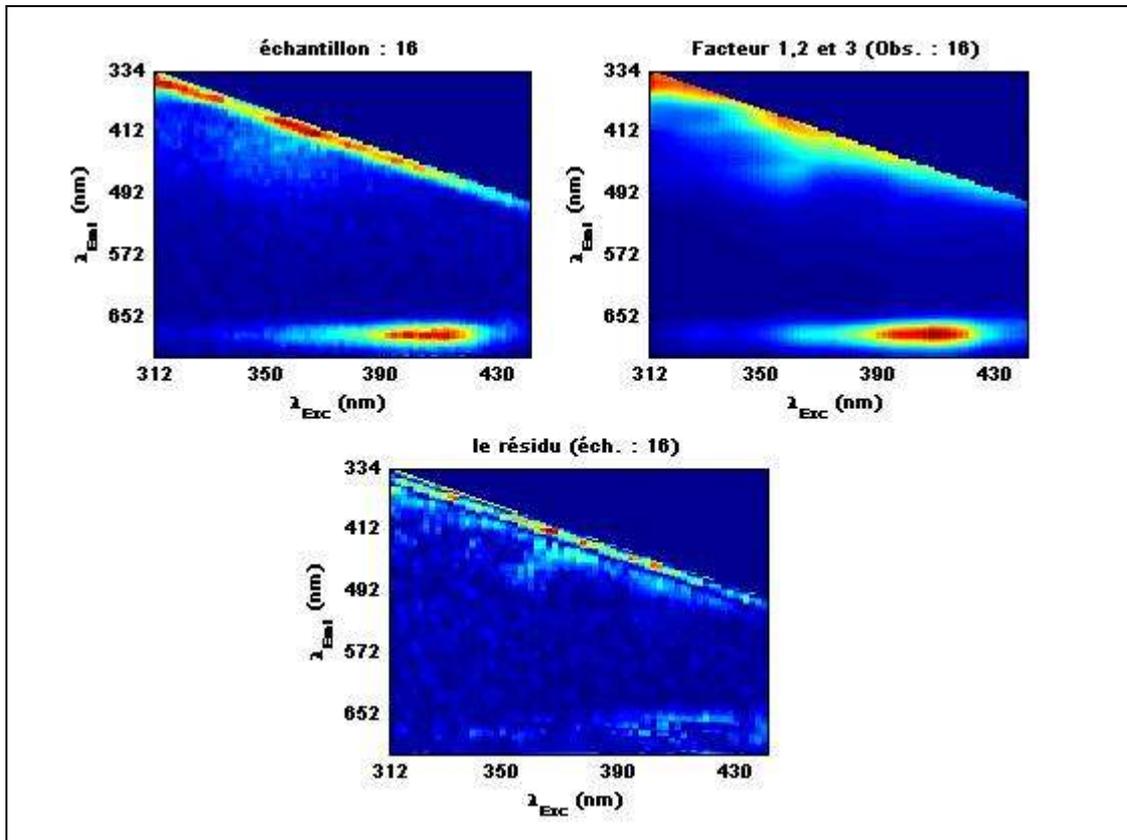
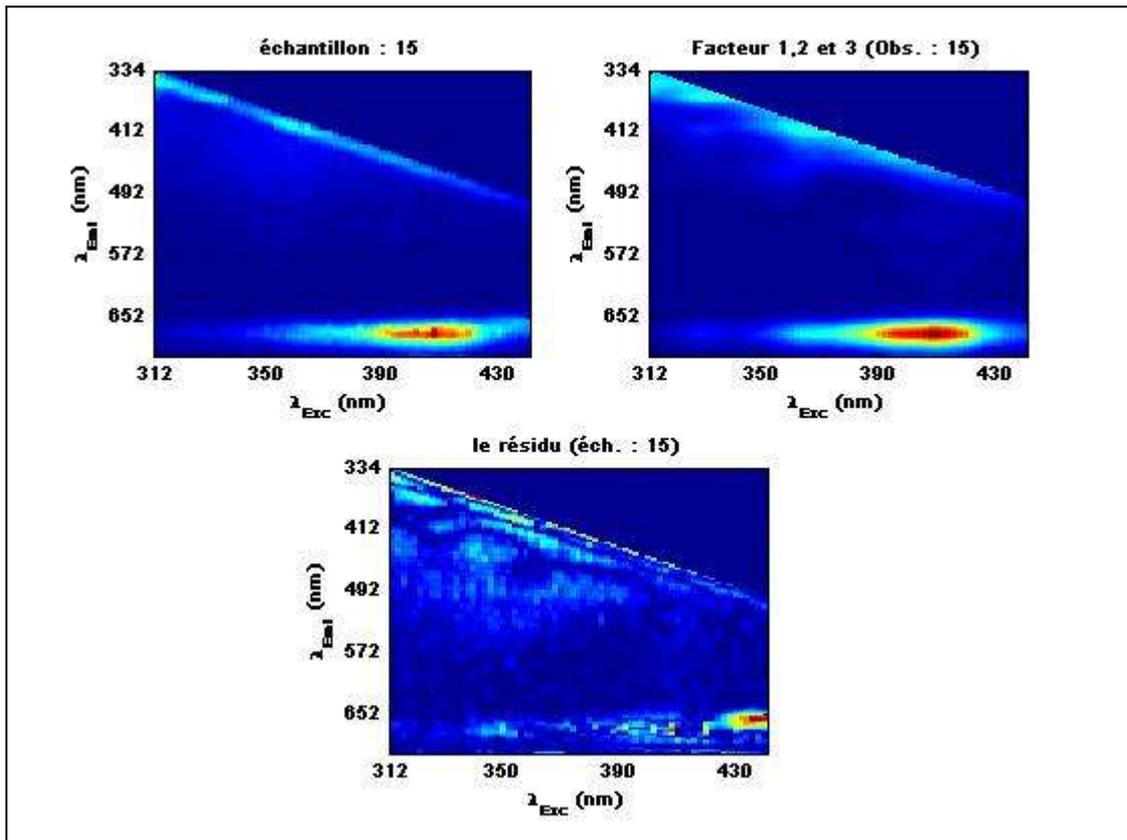






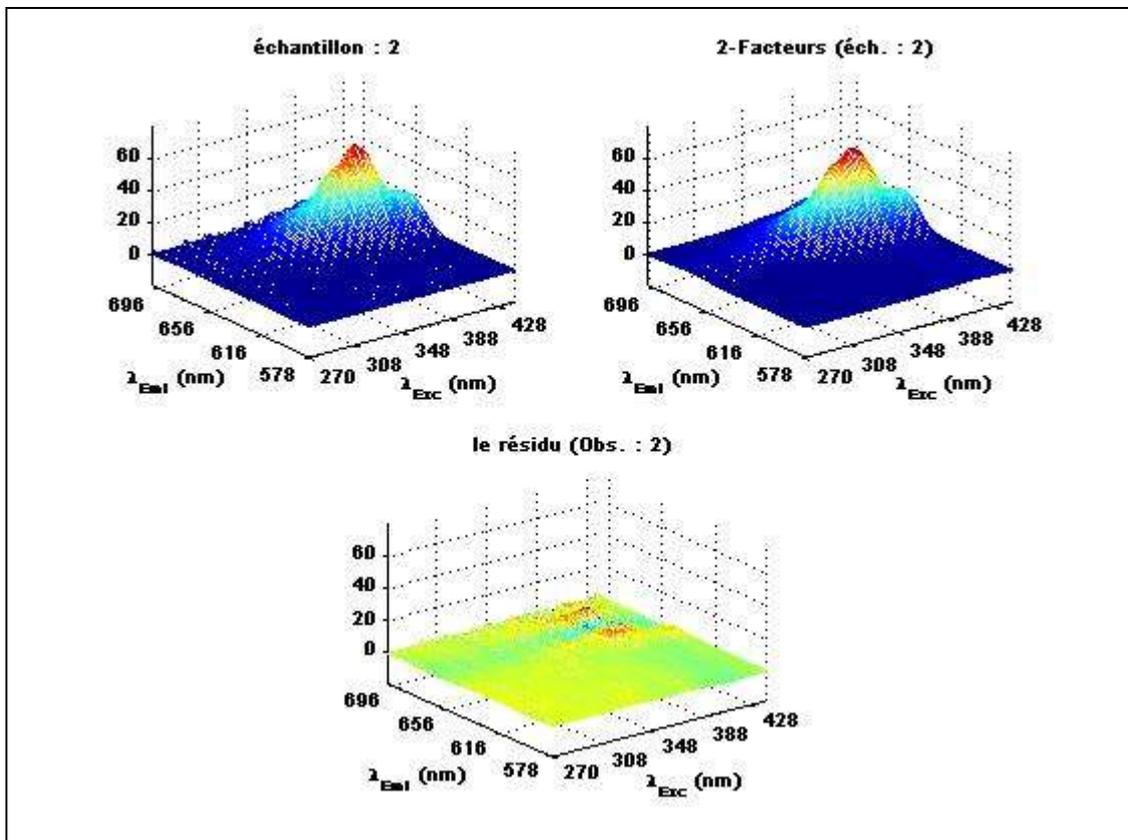
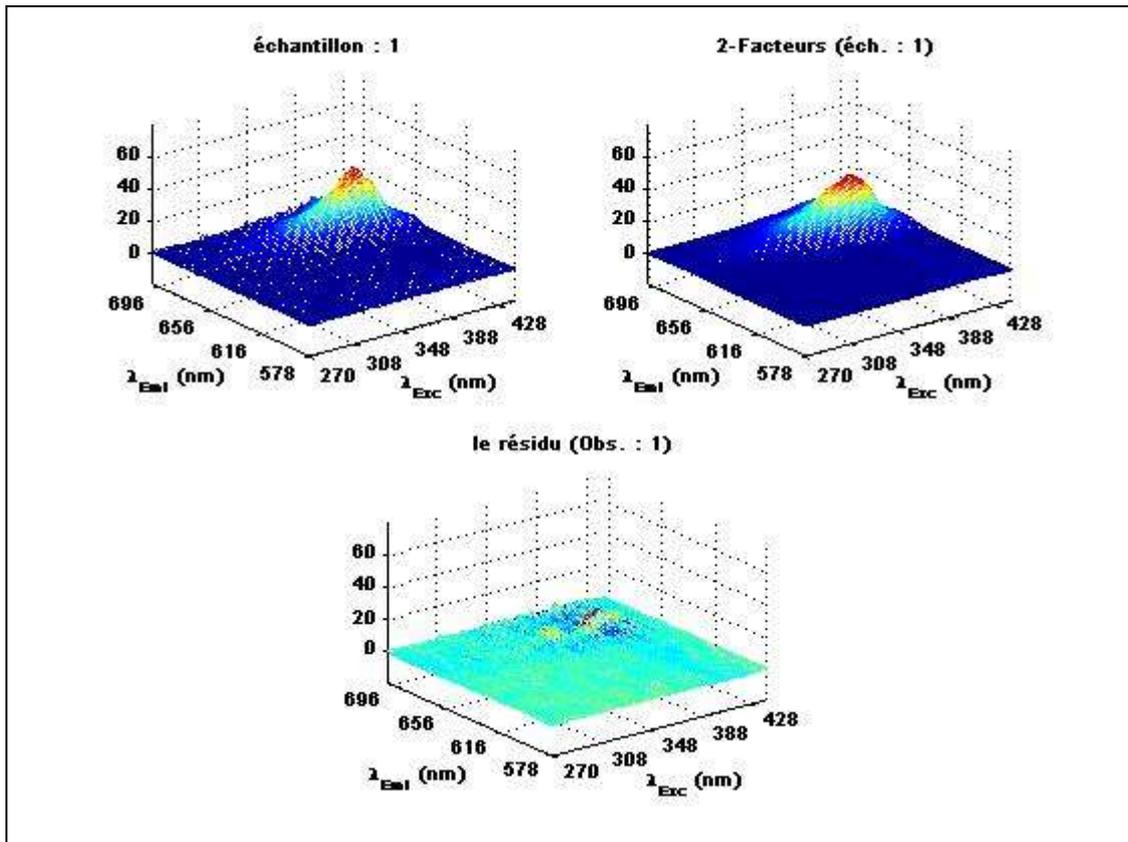


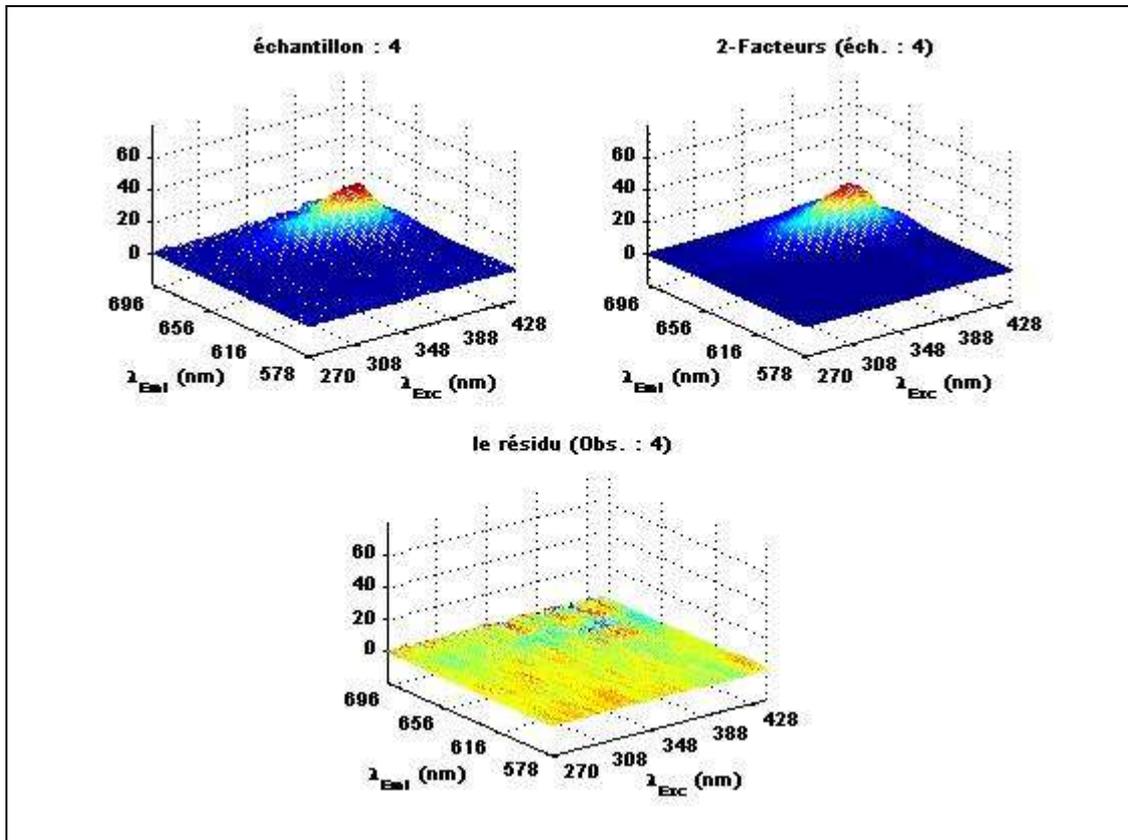
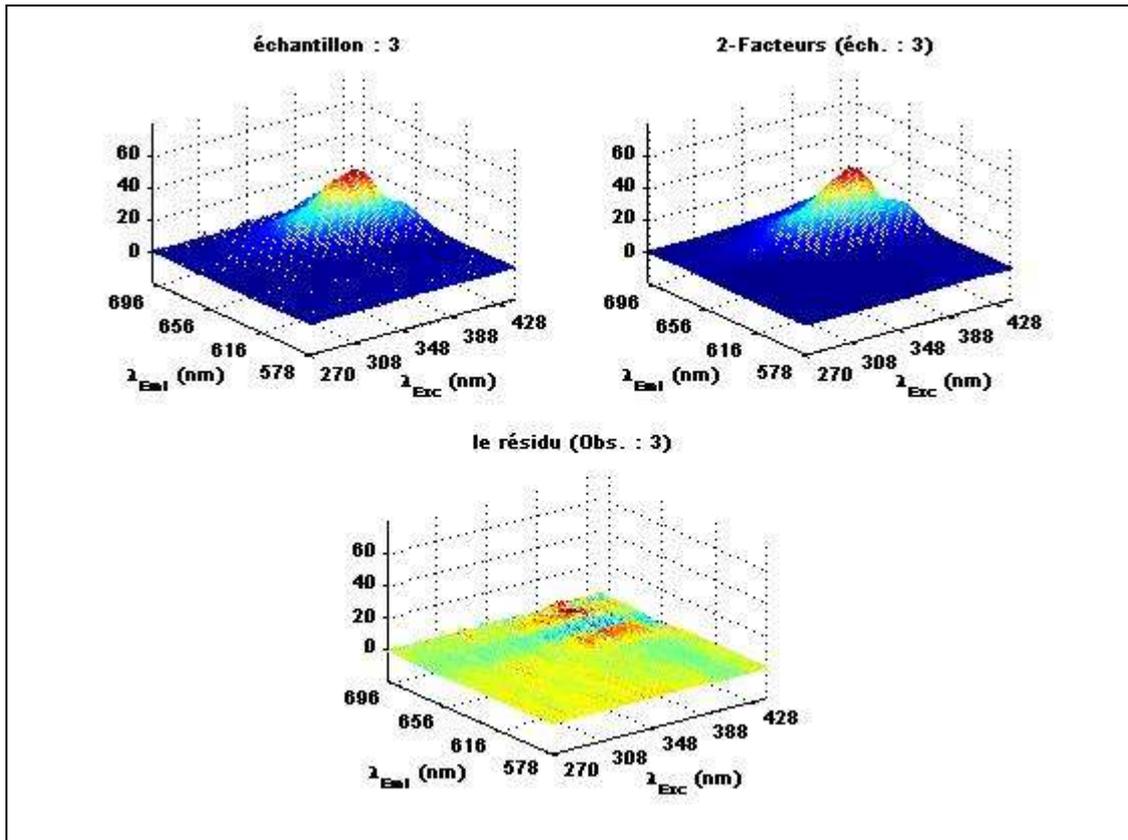


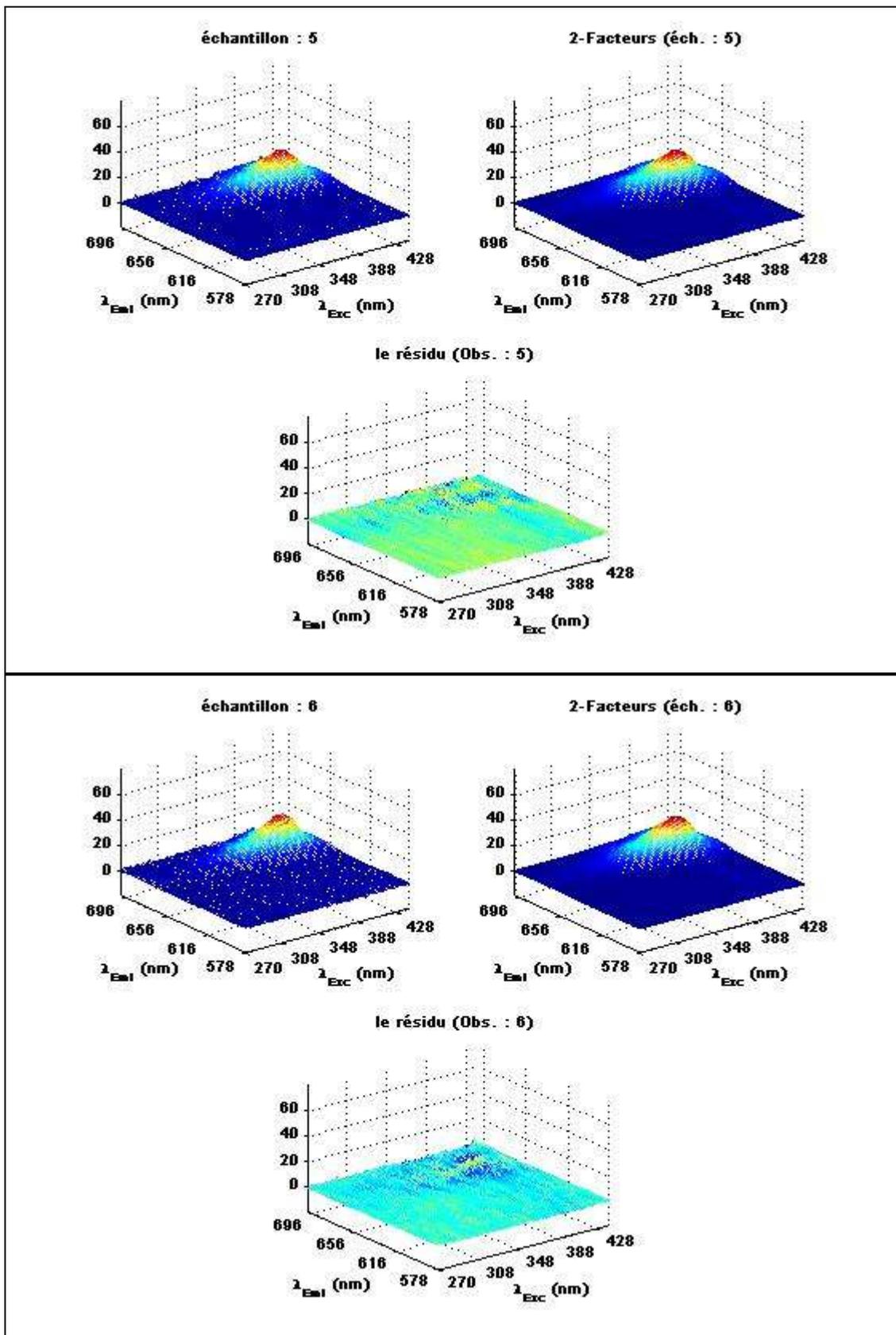


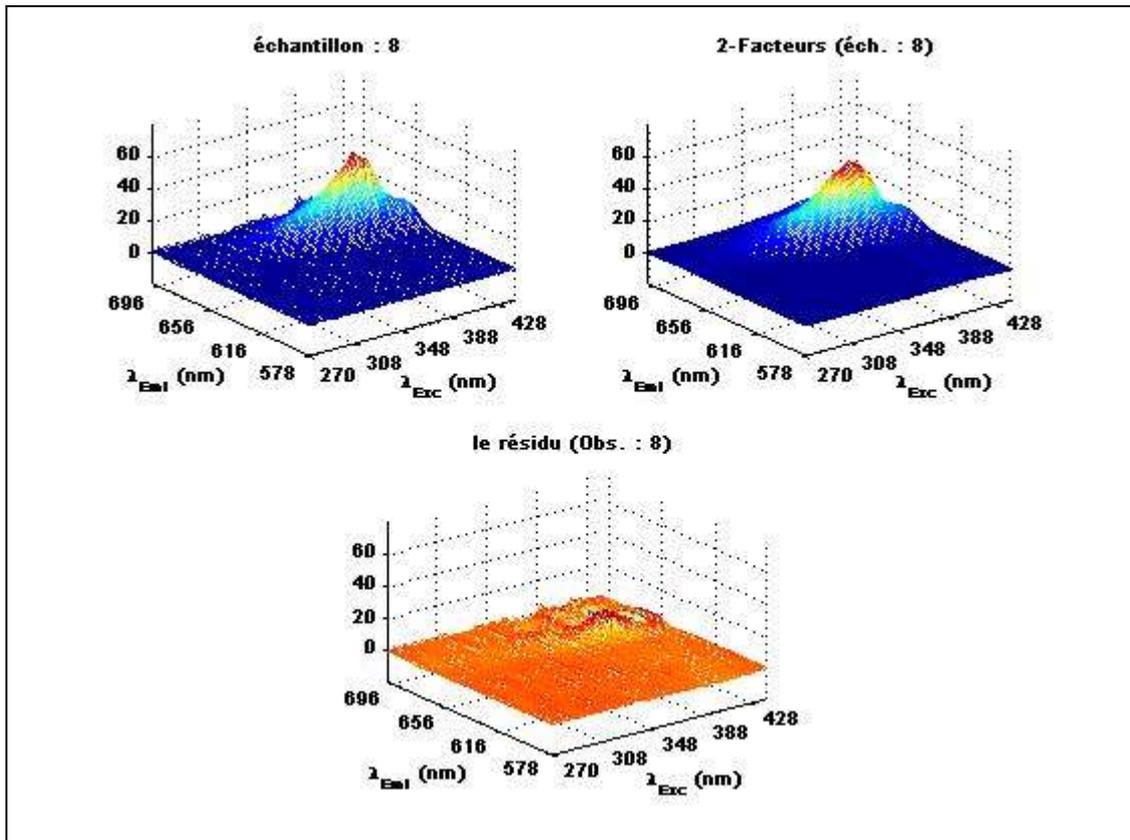
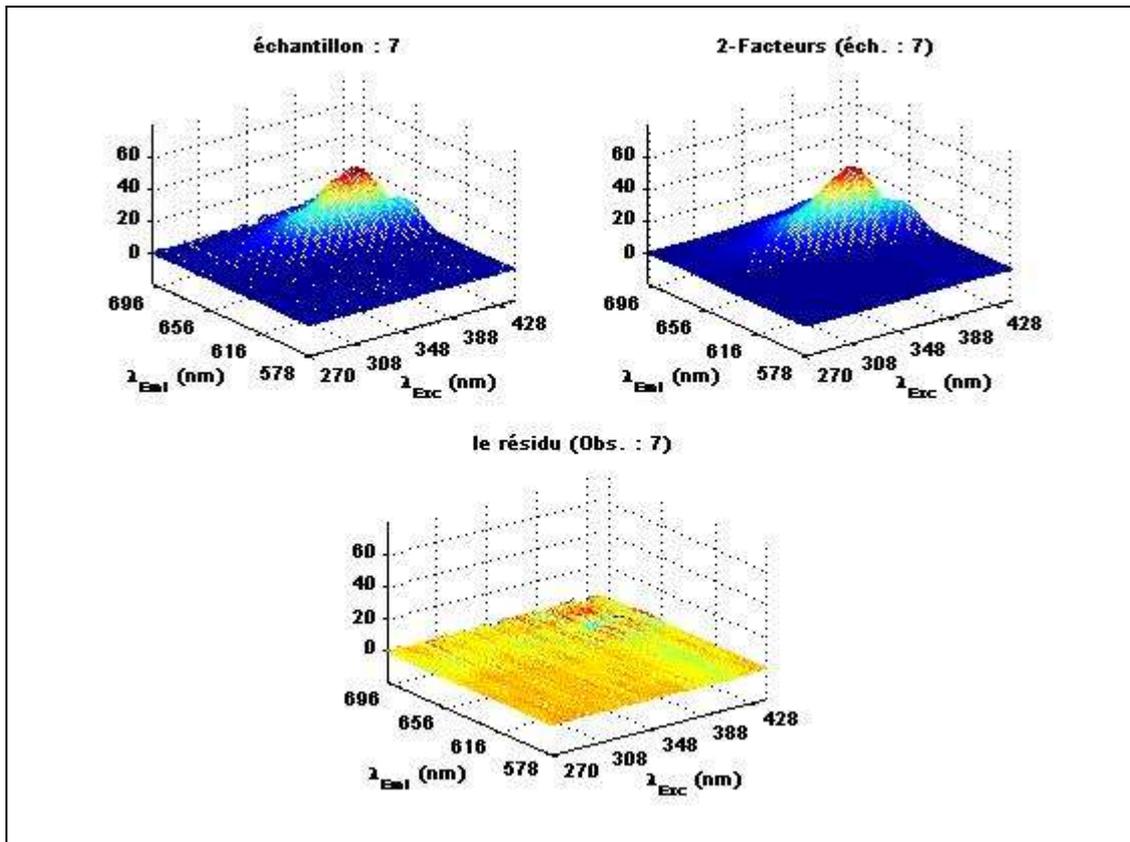
PARAFAC à 2 facteurs sur une gamme de longueurs d'onde d'émission tronquée :

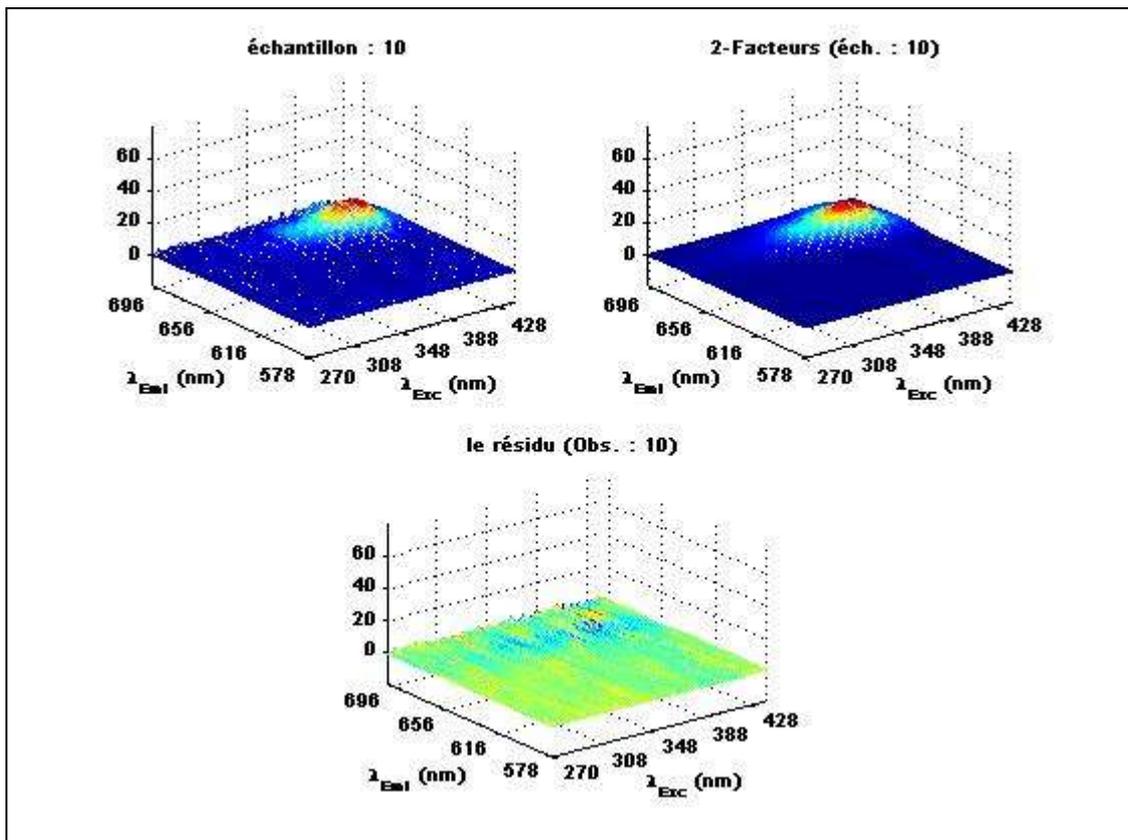
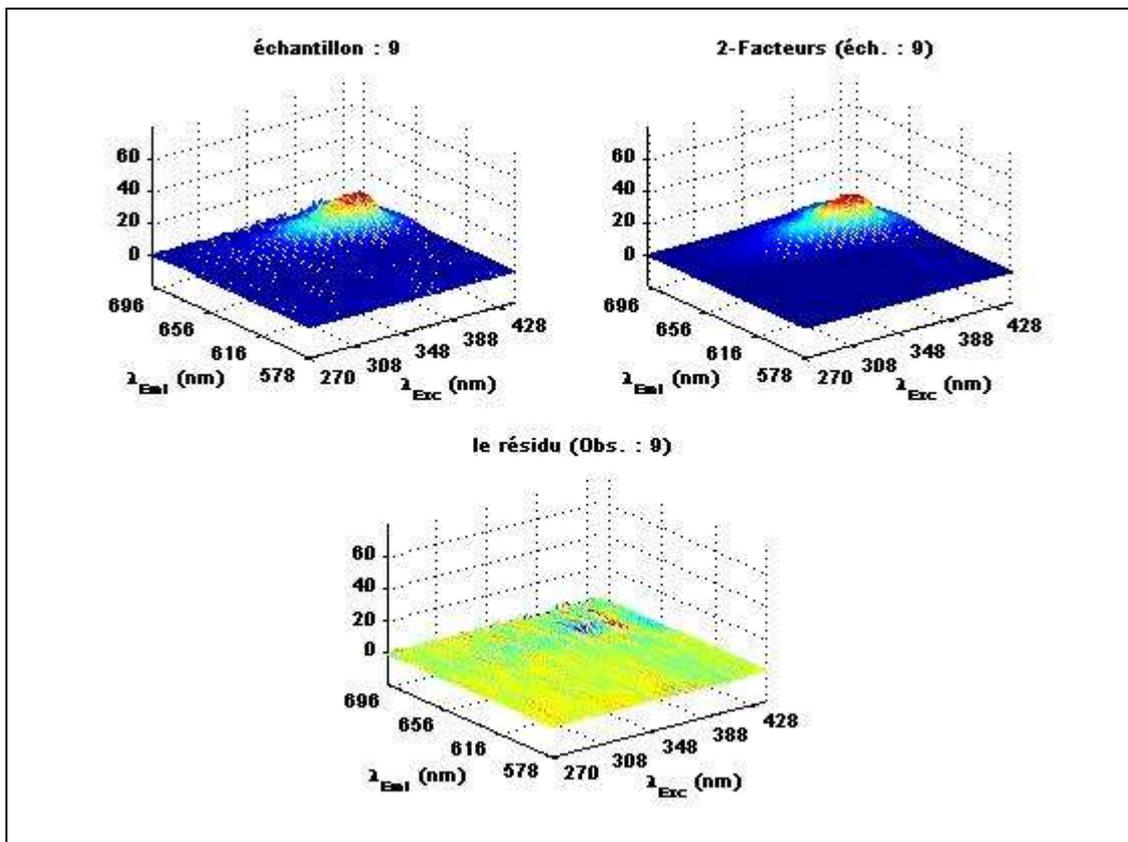
(Parafac 2nn pour la séparation de la chlorophylle)

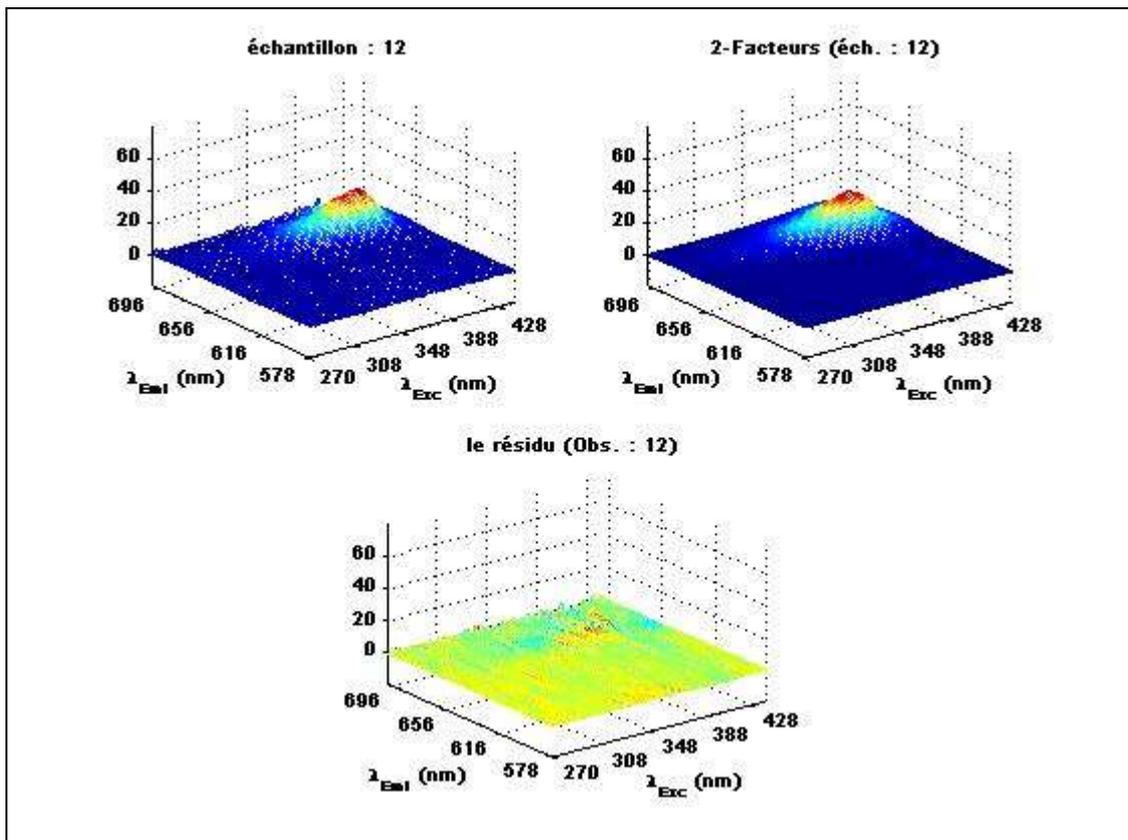
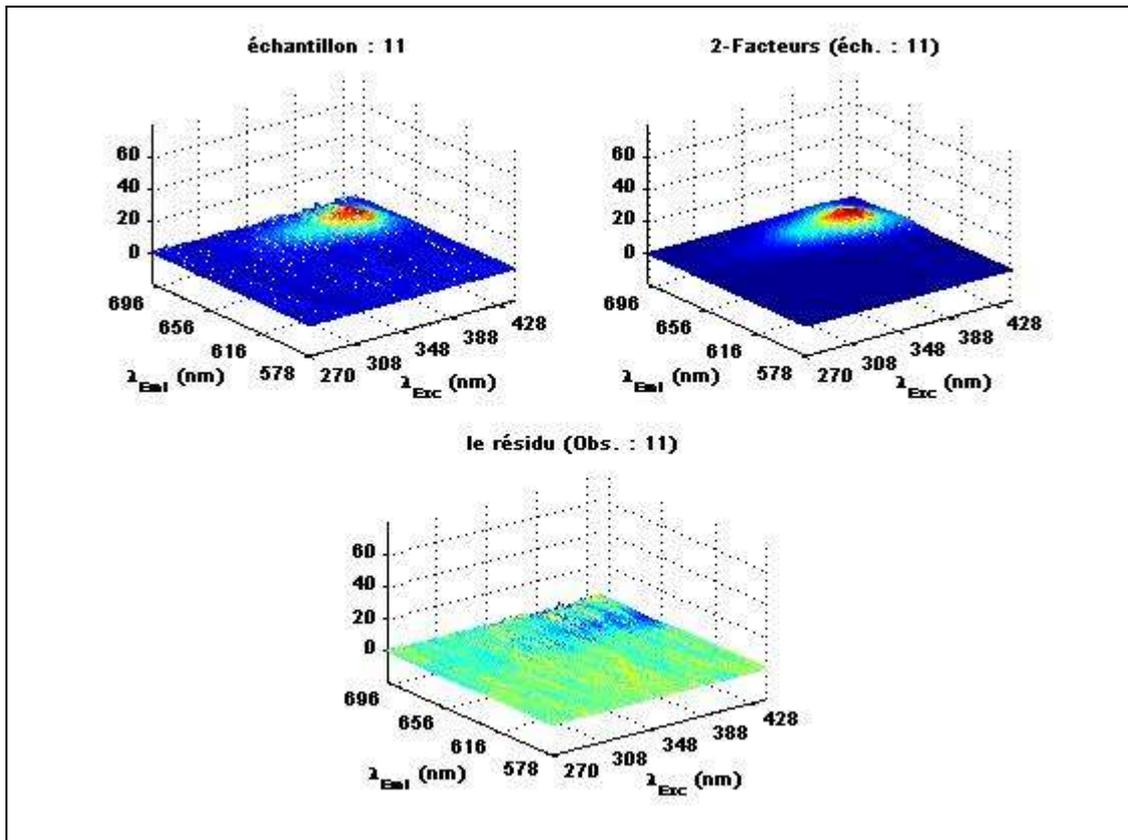


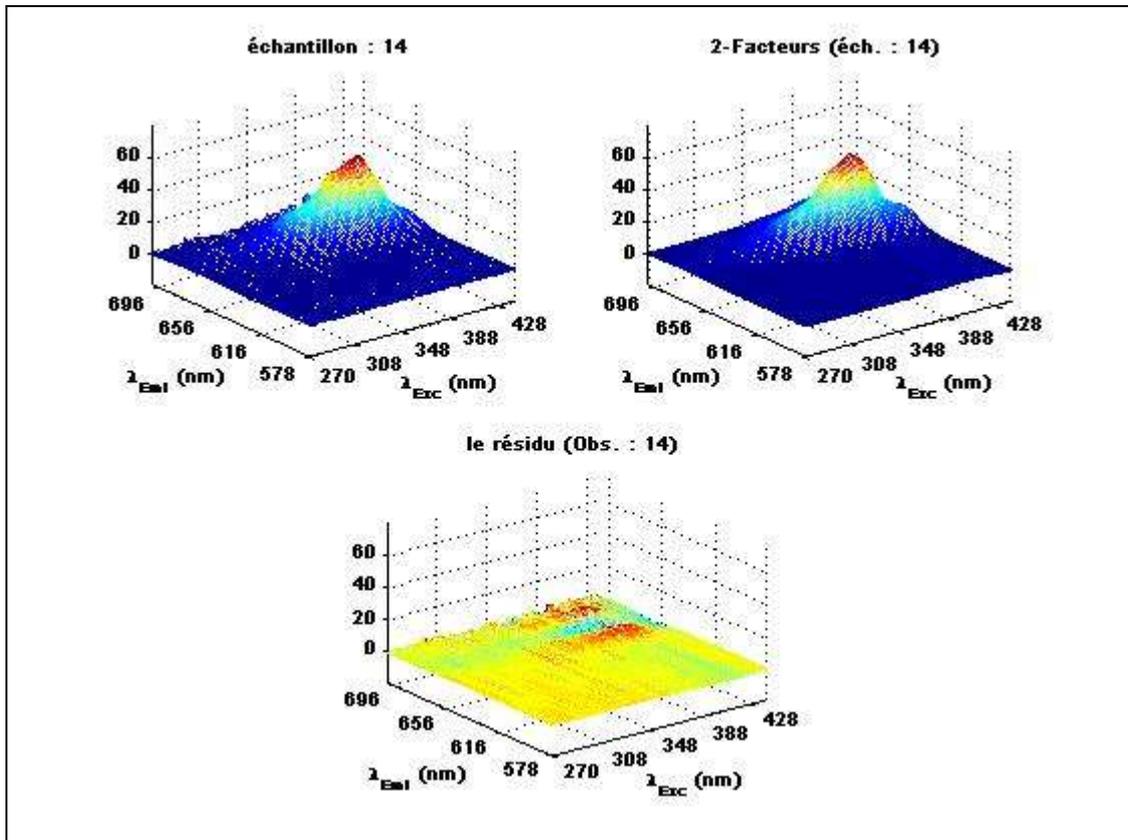
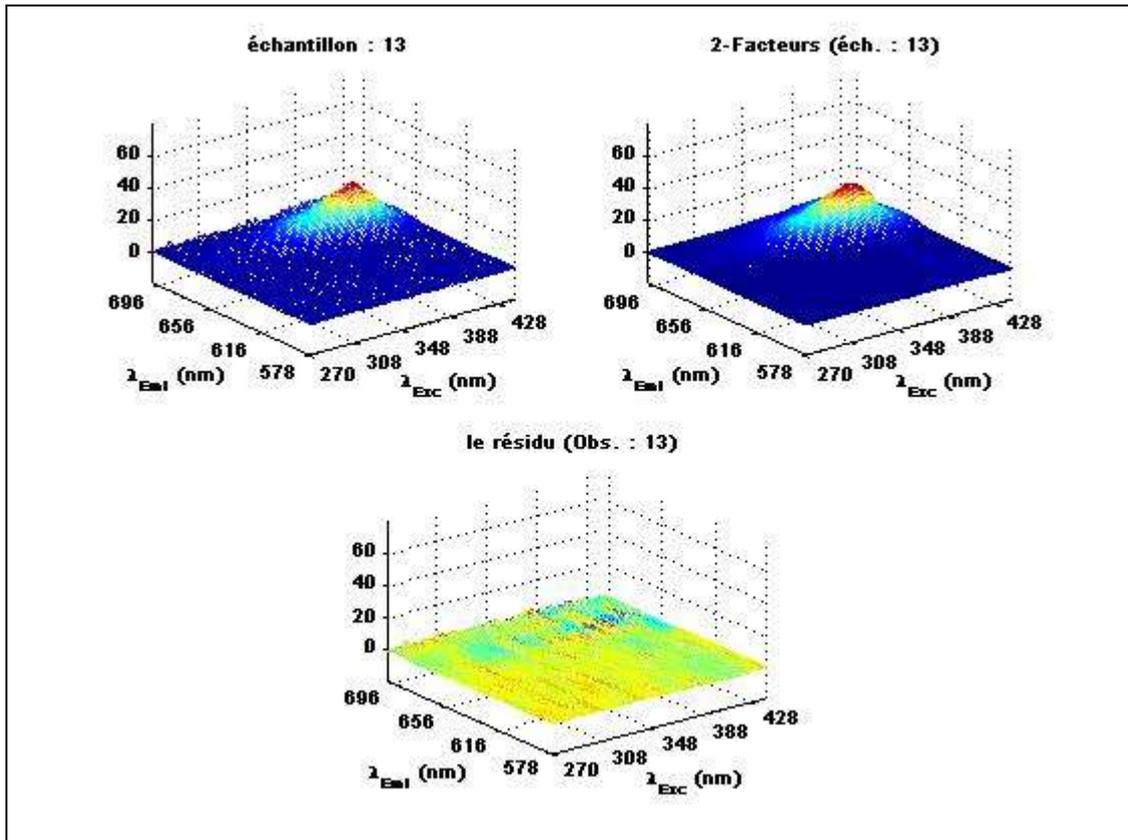


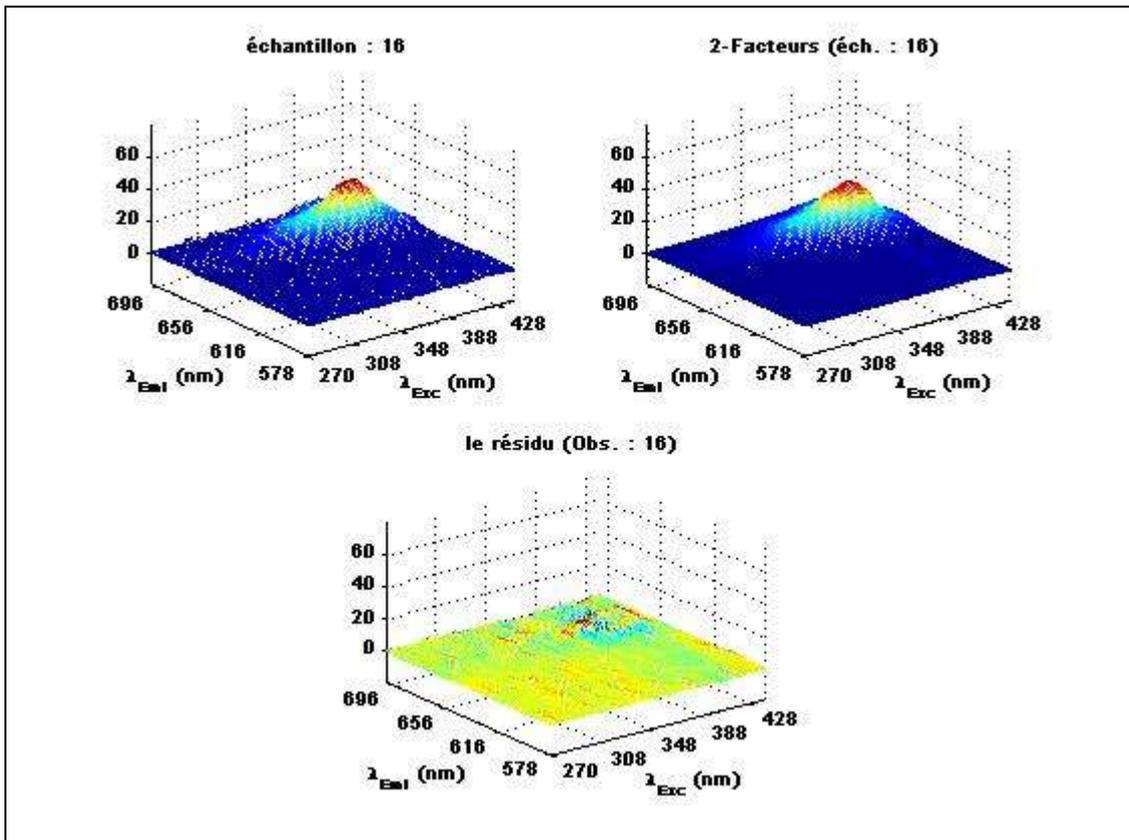




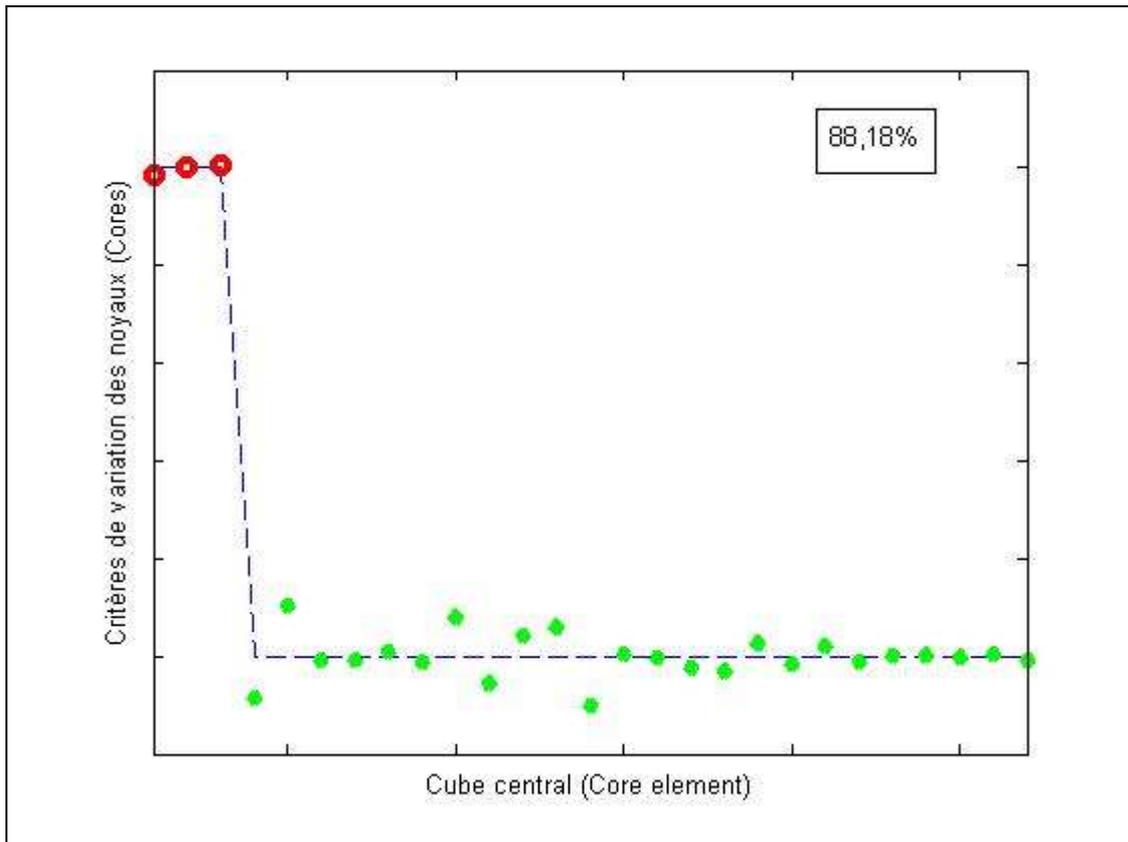




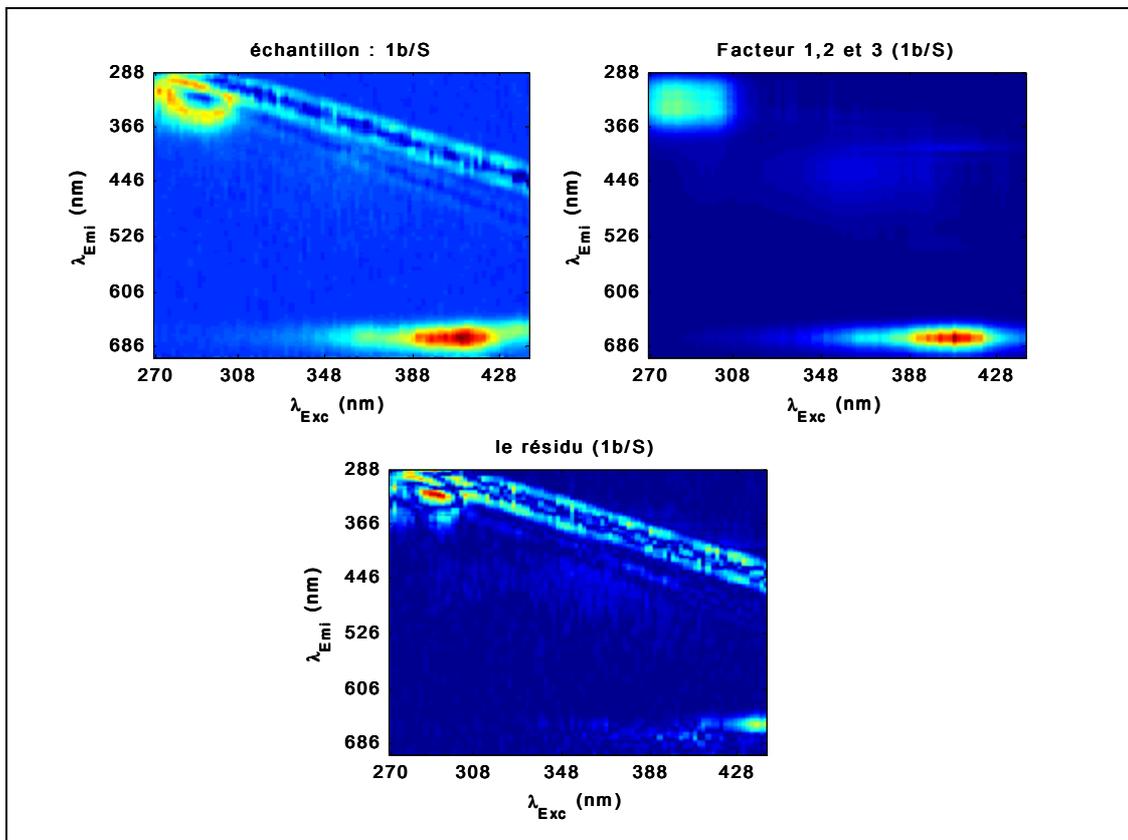
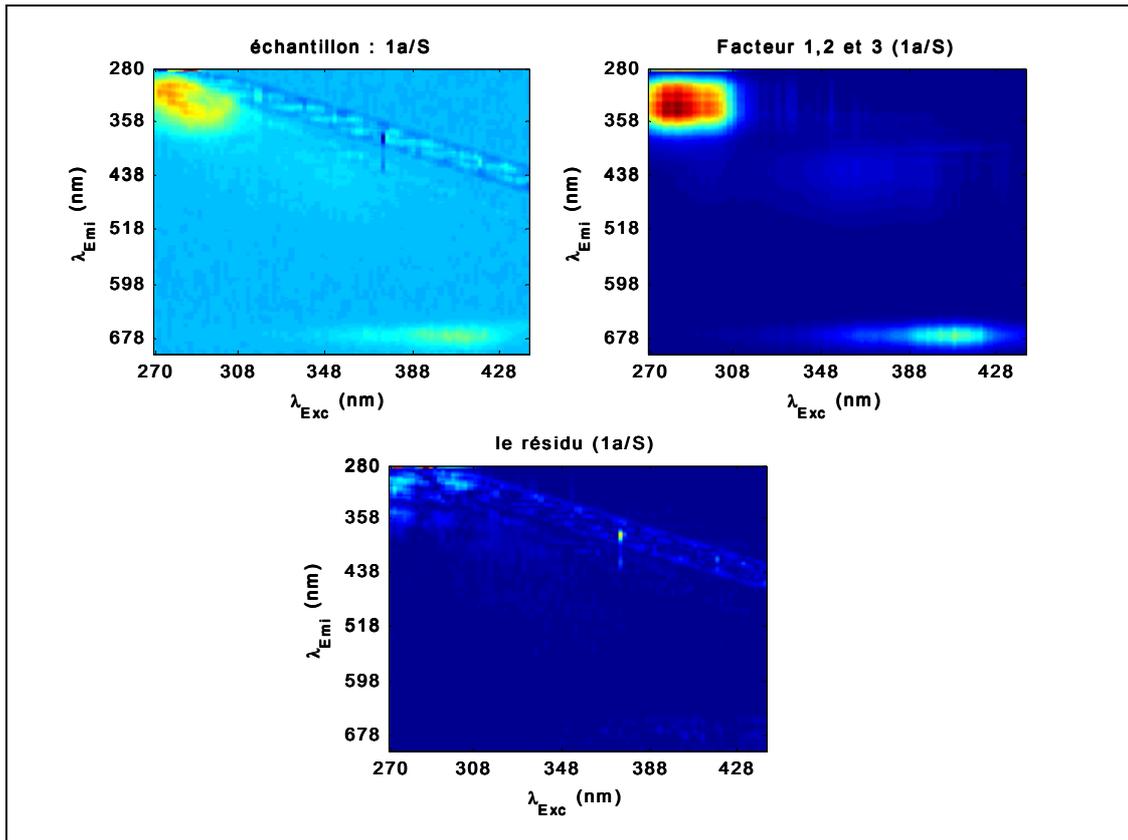


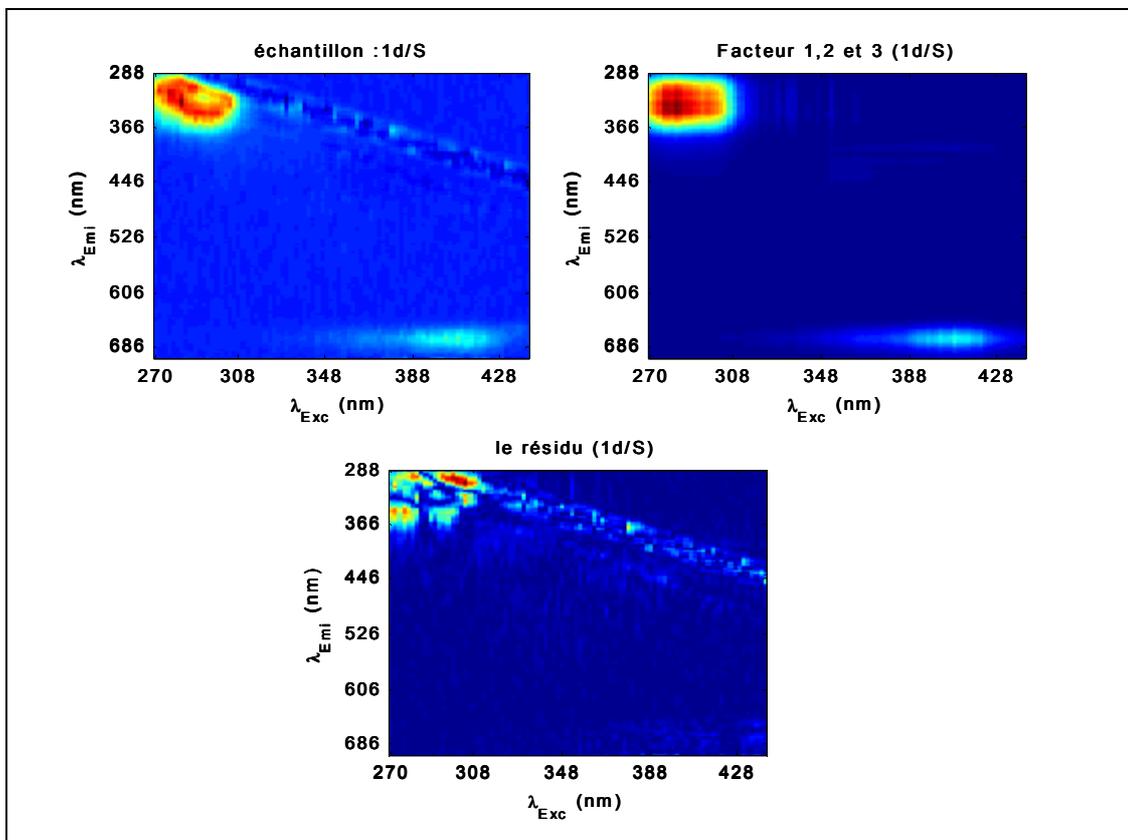
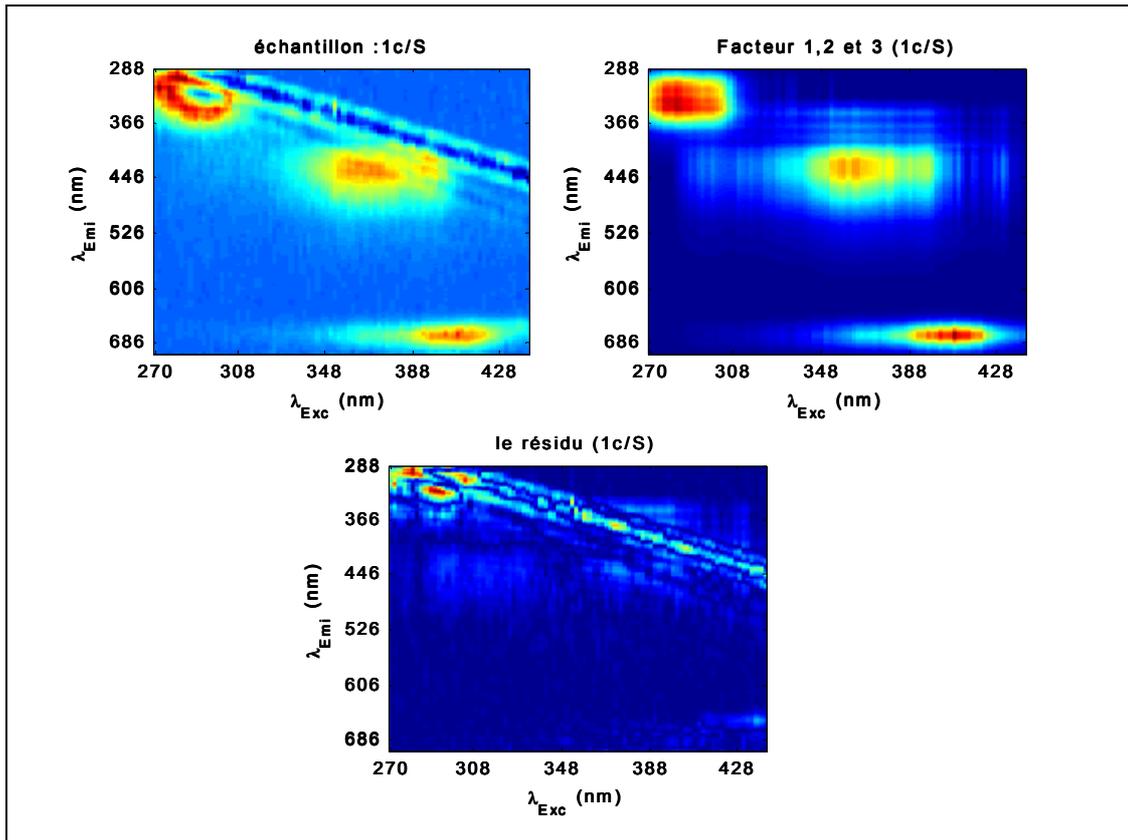


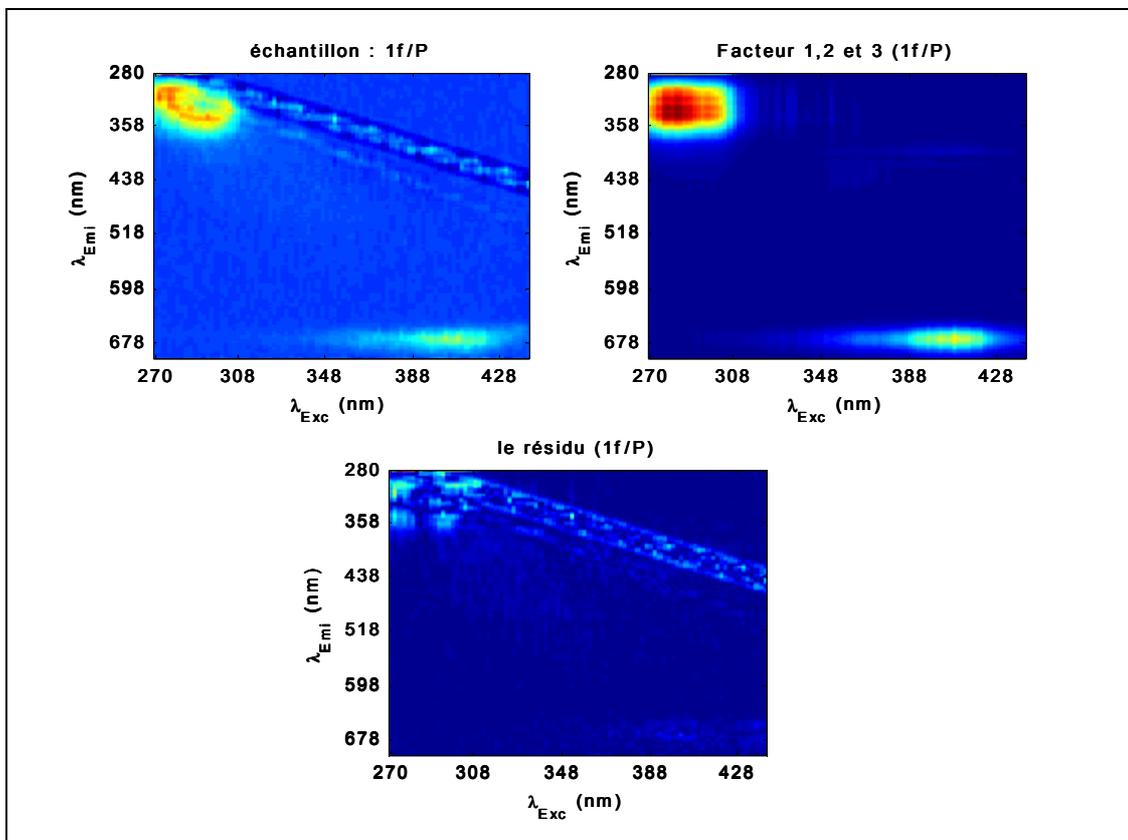
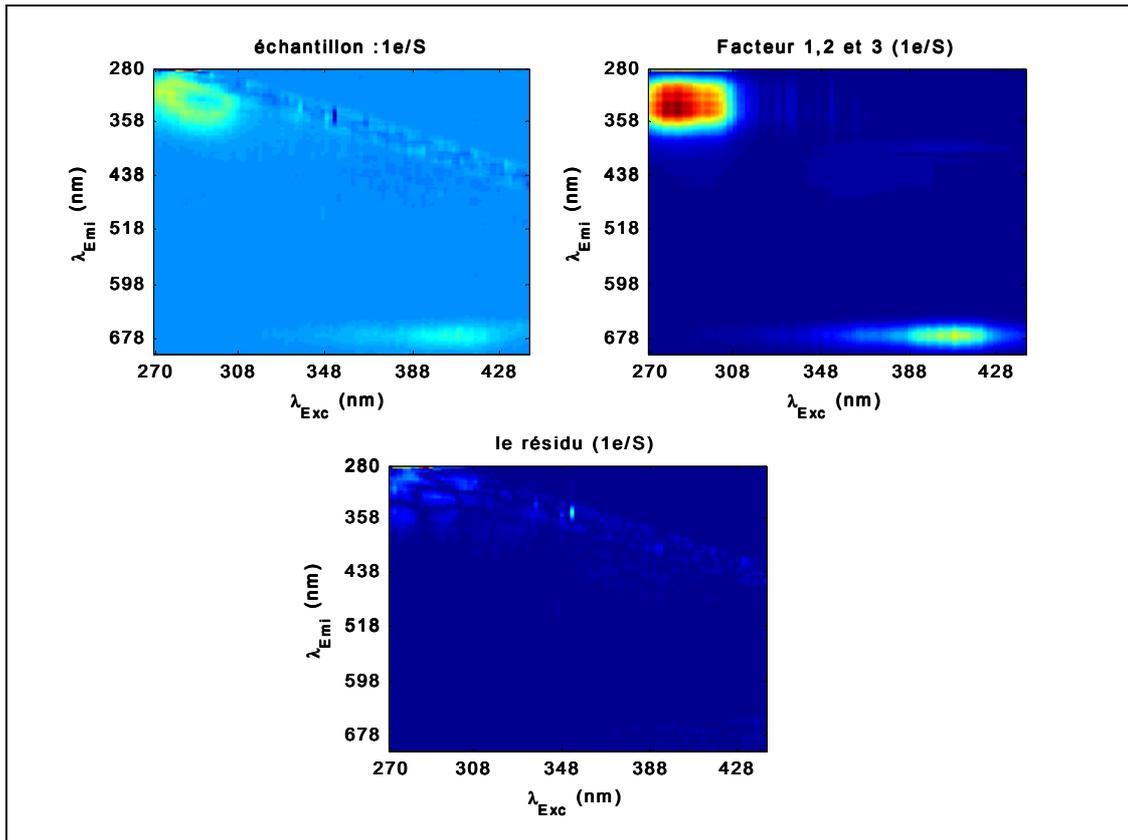
PARAFAC avec 3 facteurs après traitement avec ACI : Parafac 3nn-CI1

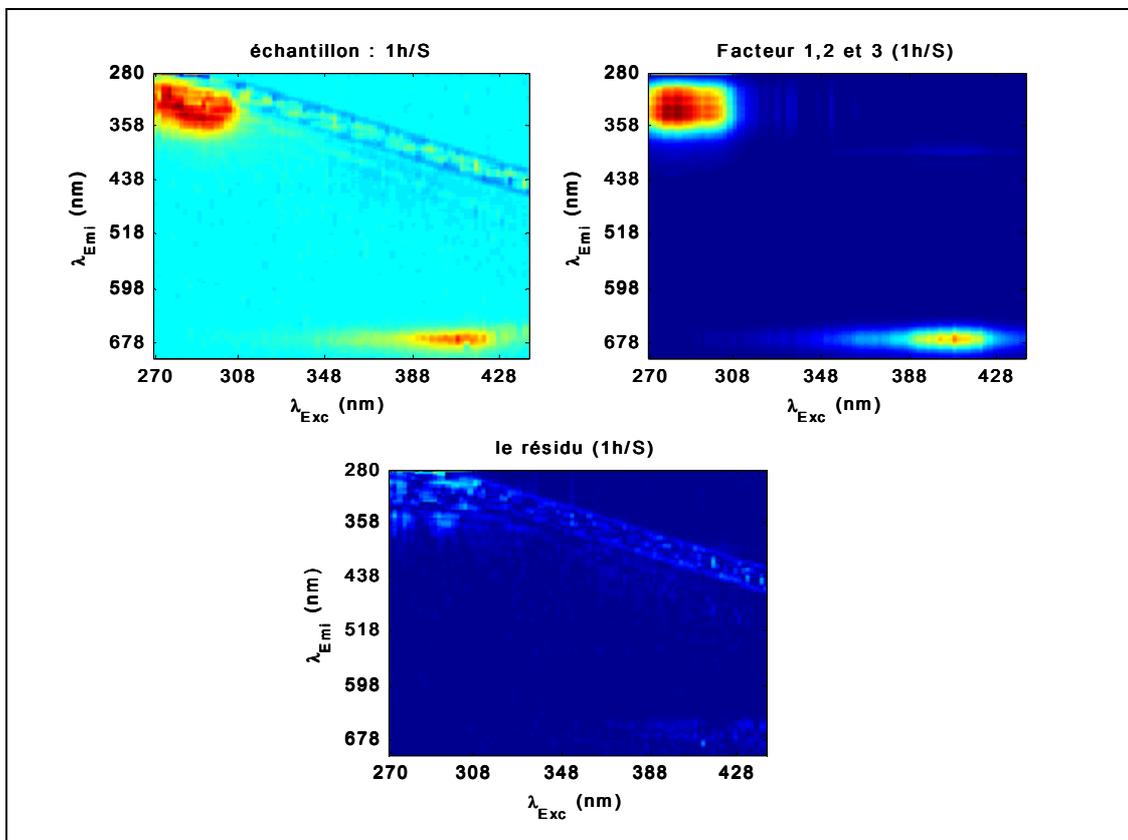
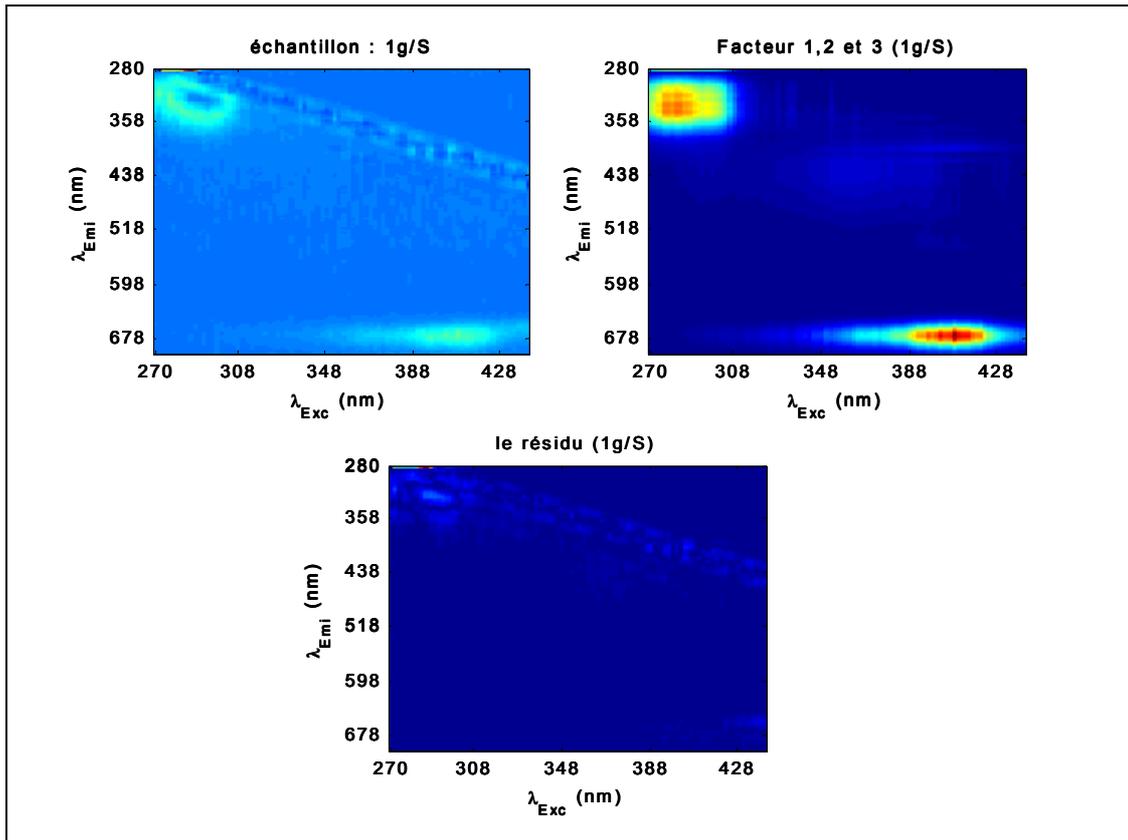


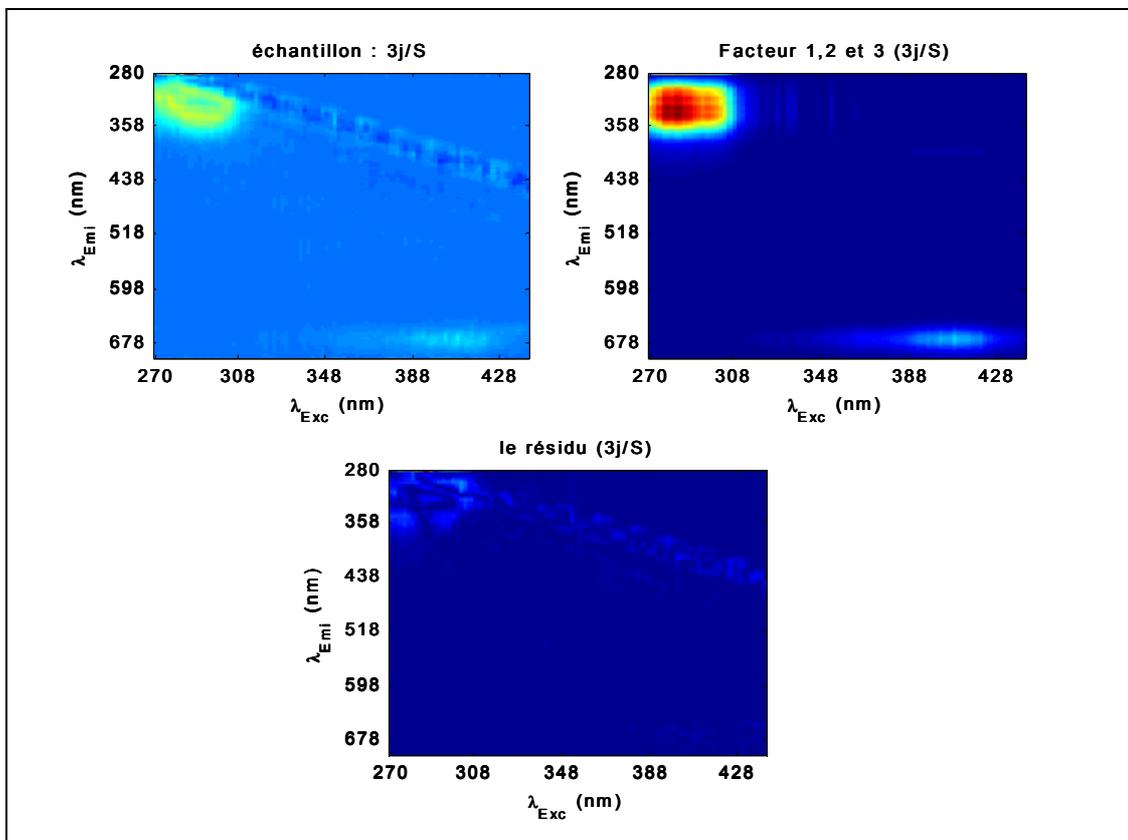
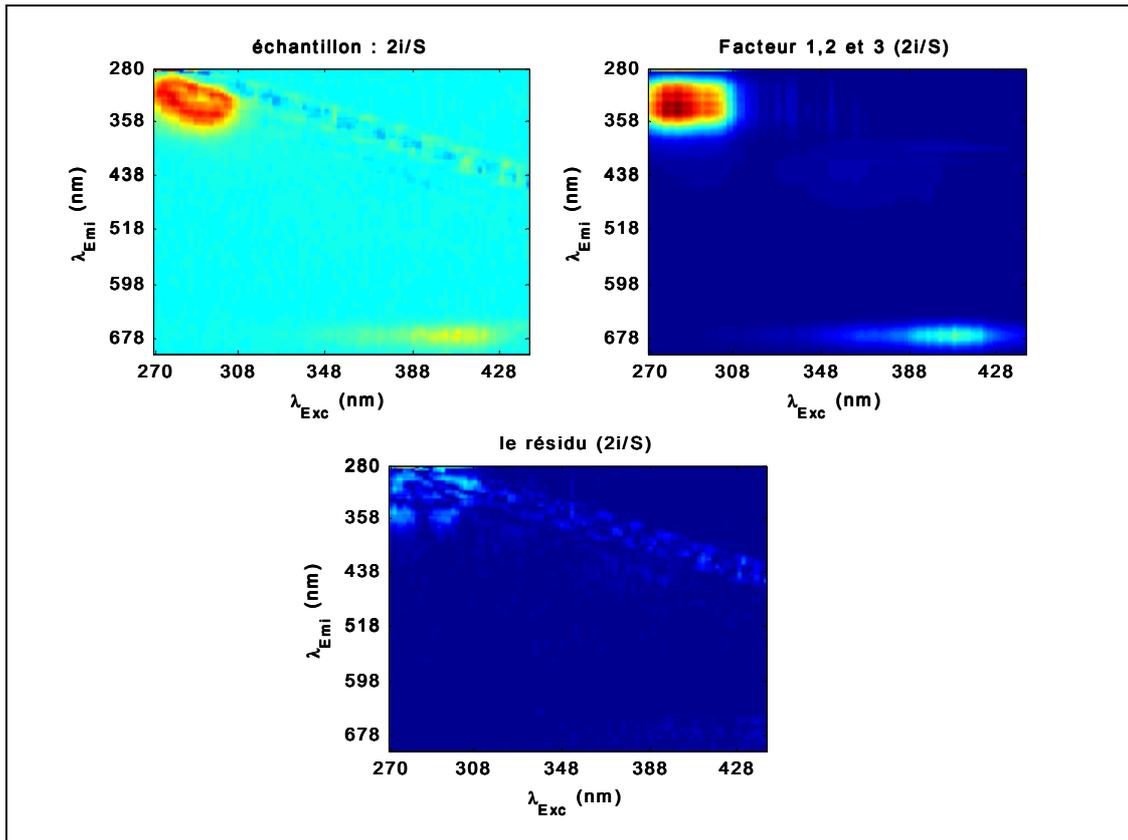
« Core Consistency Diagnostic » à 3 facteurs PARAFAC

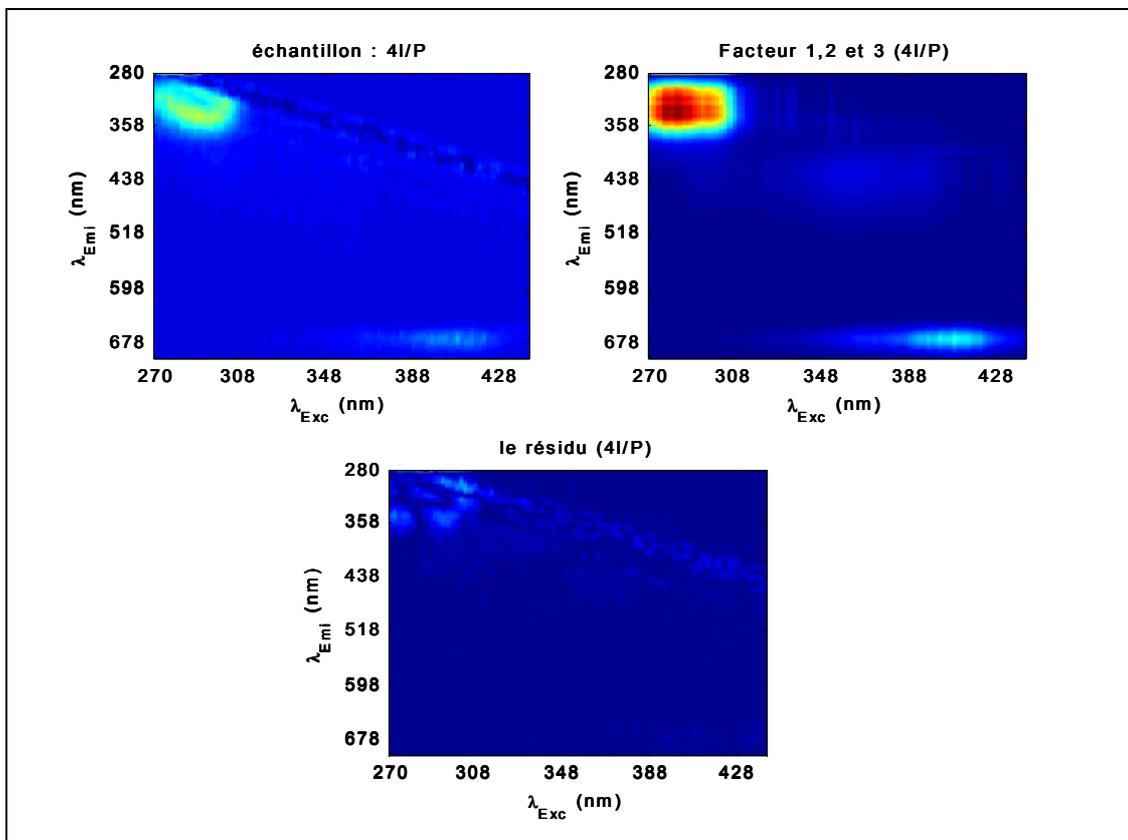
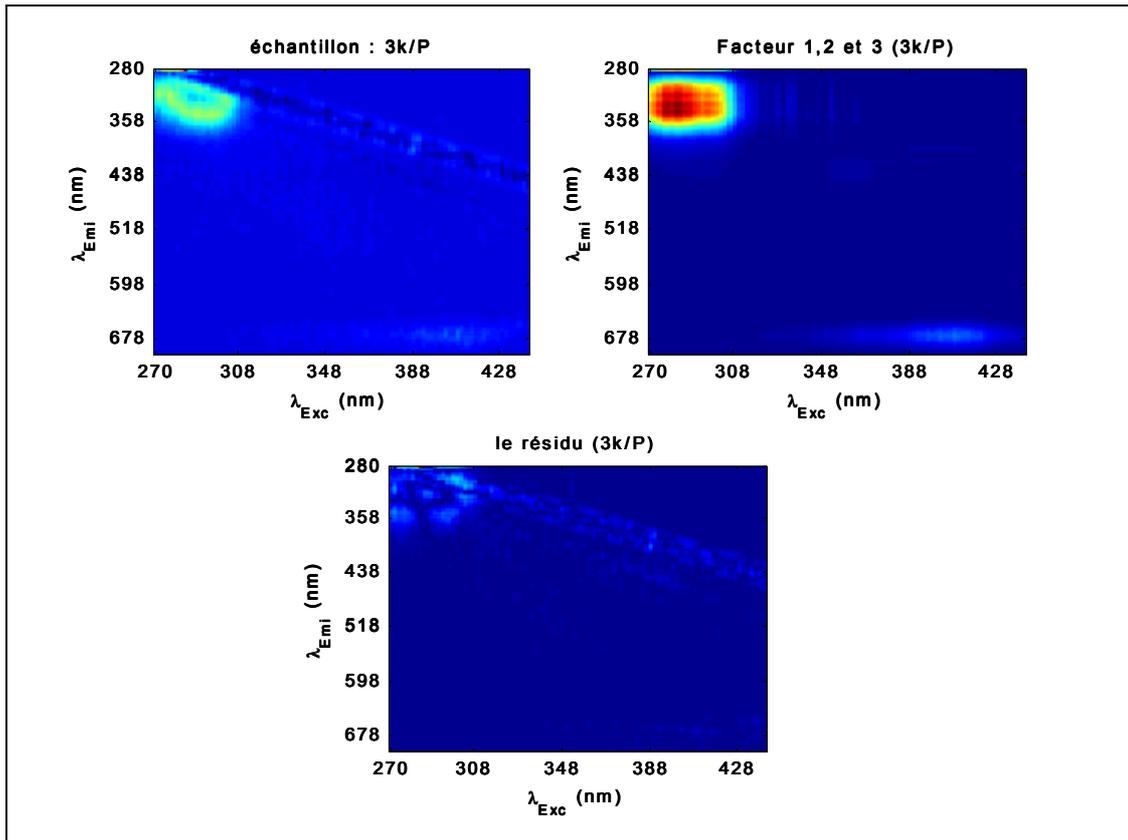


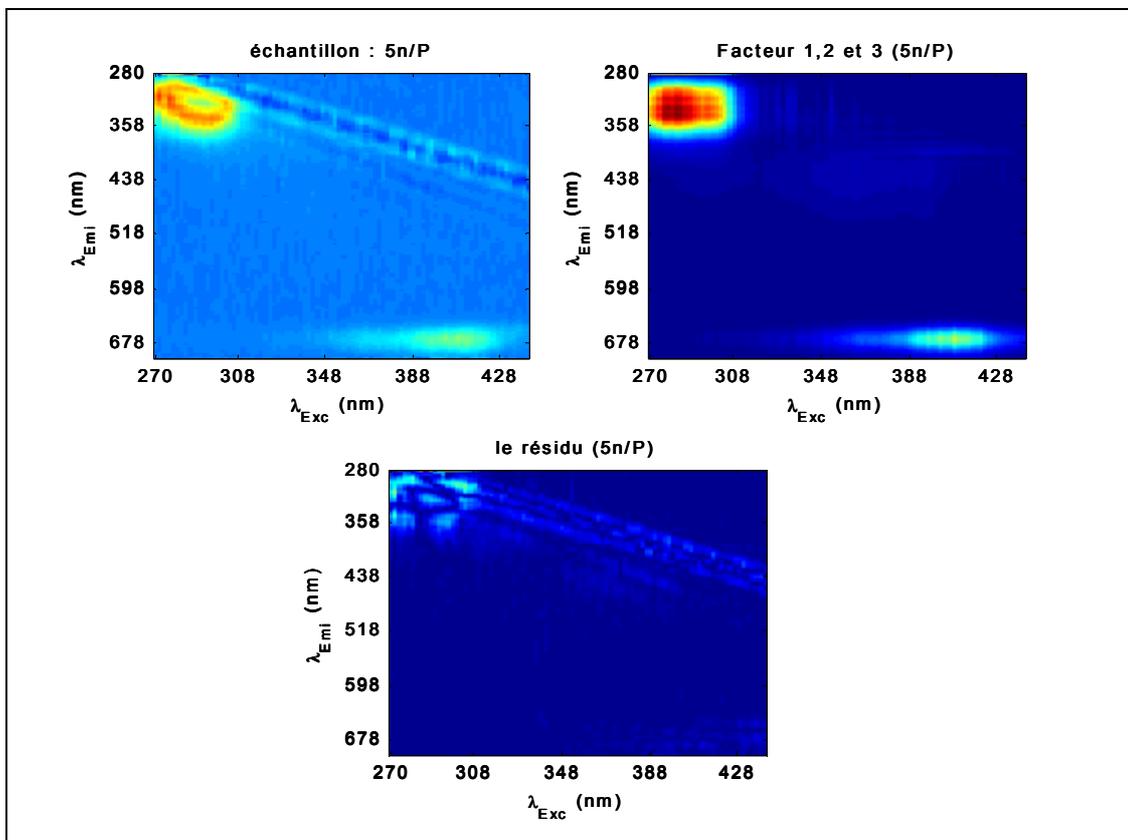
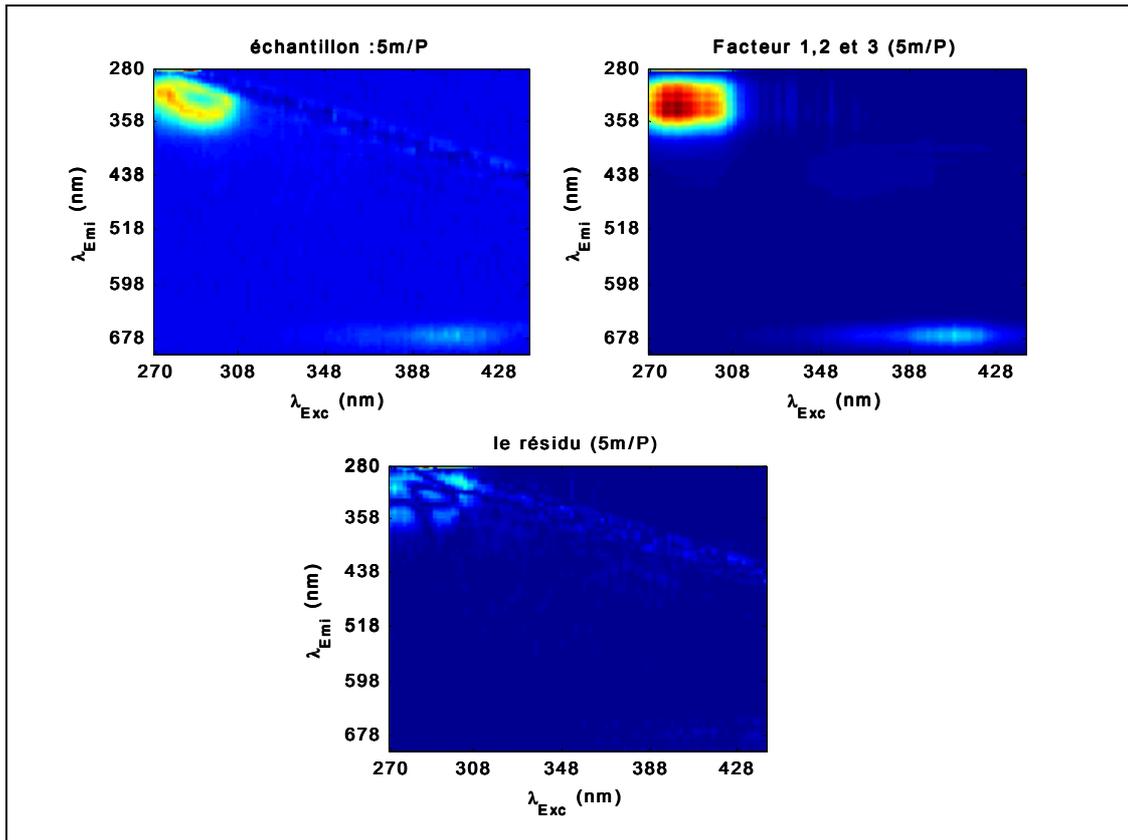


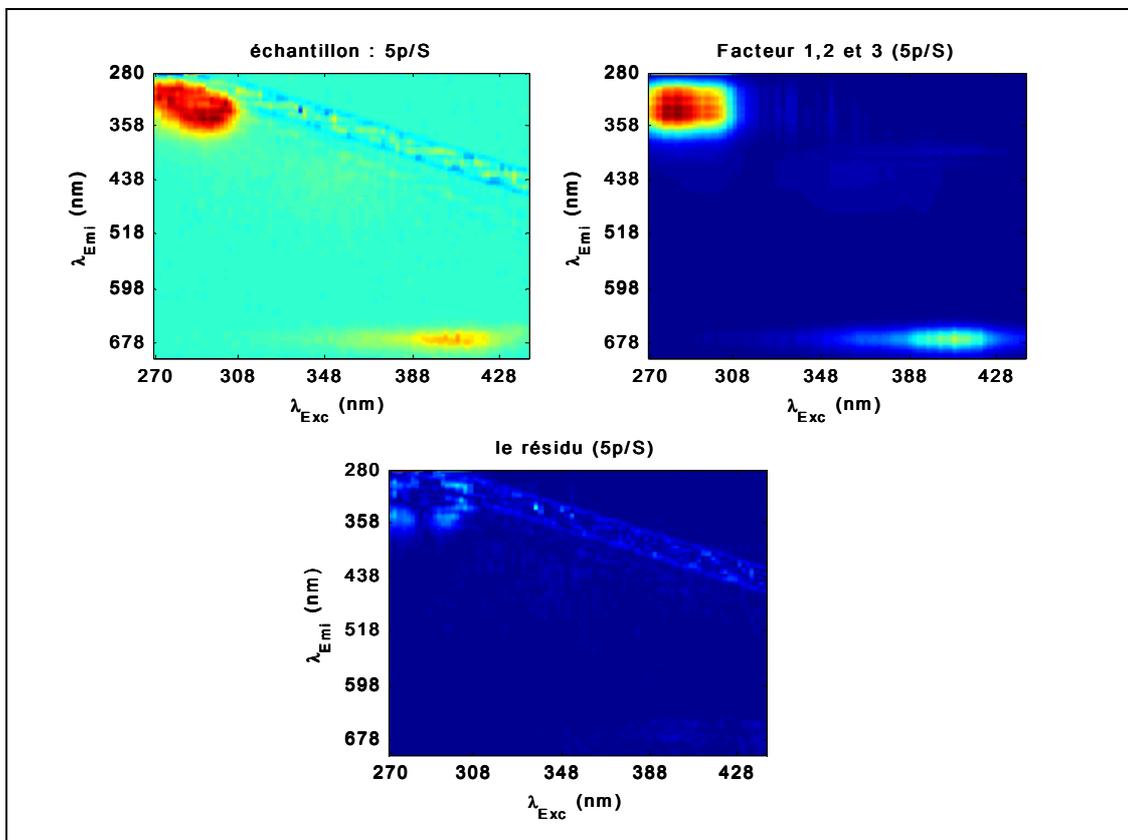
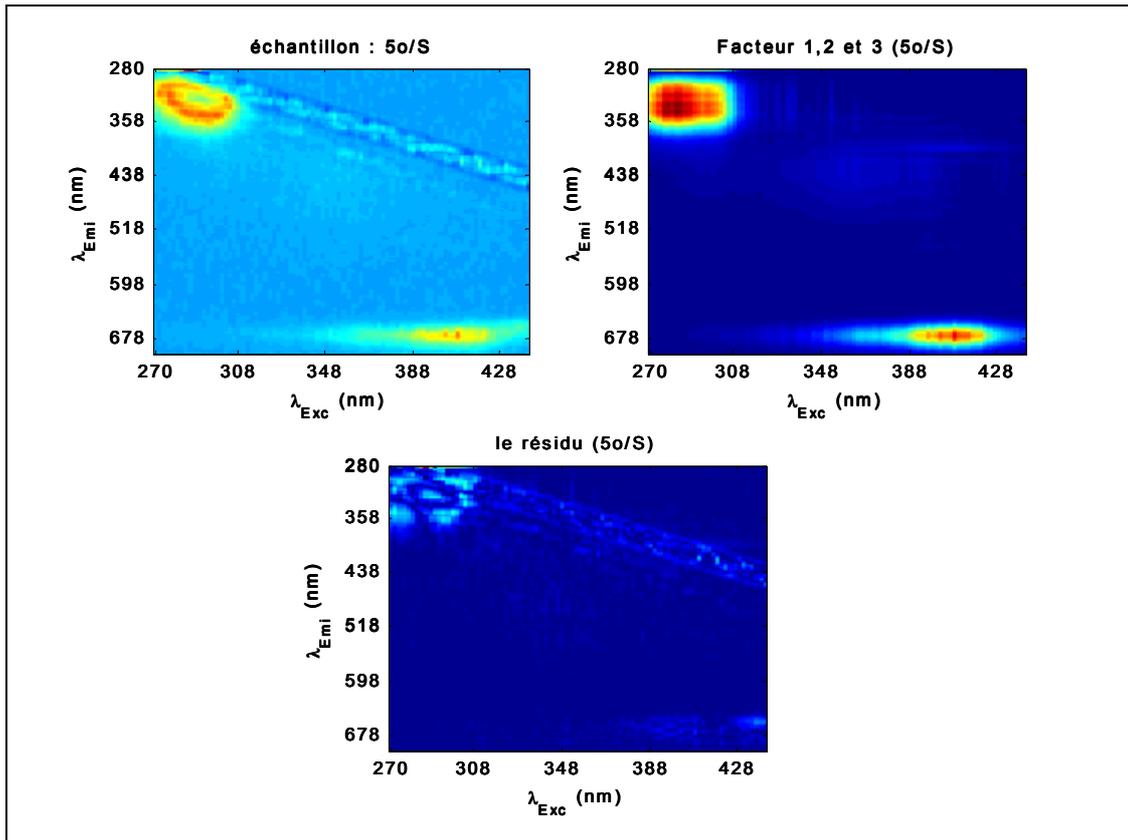




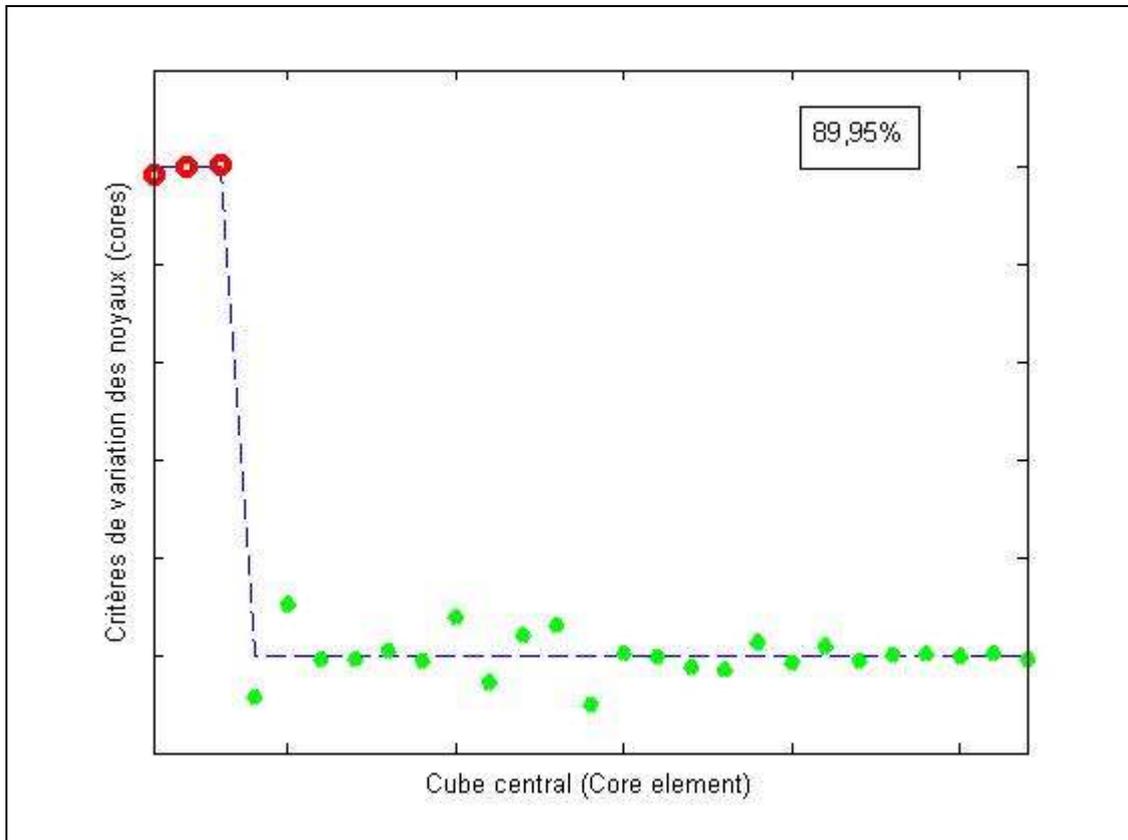




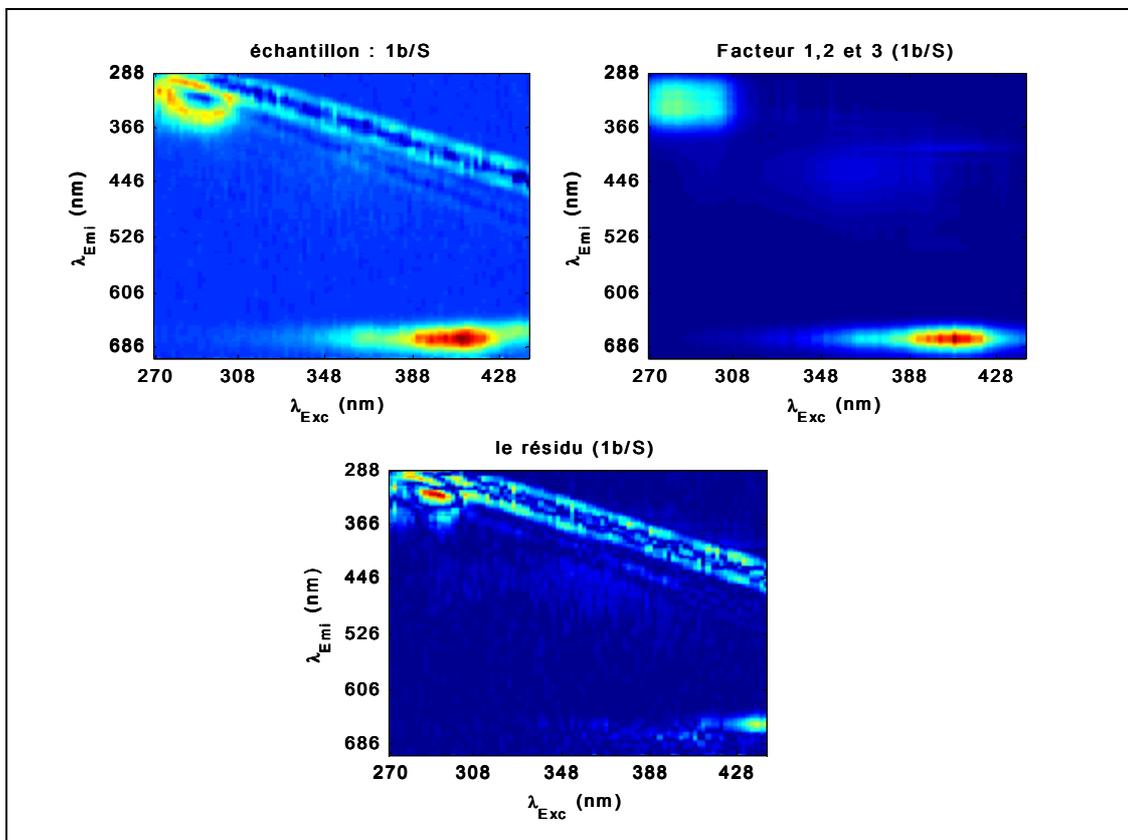
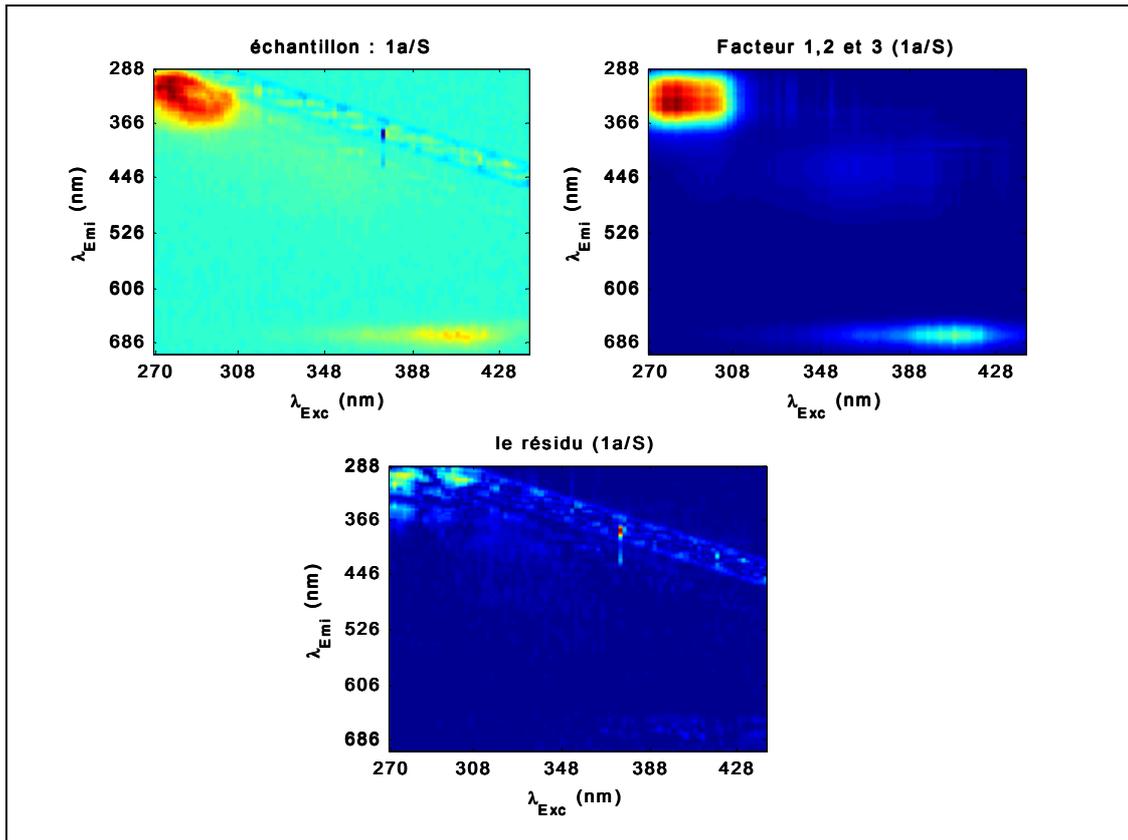


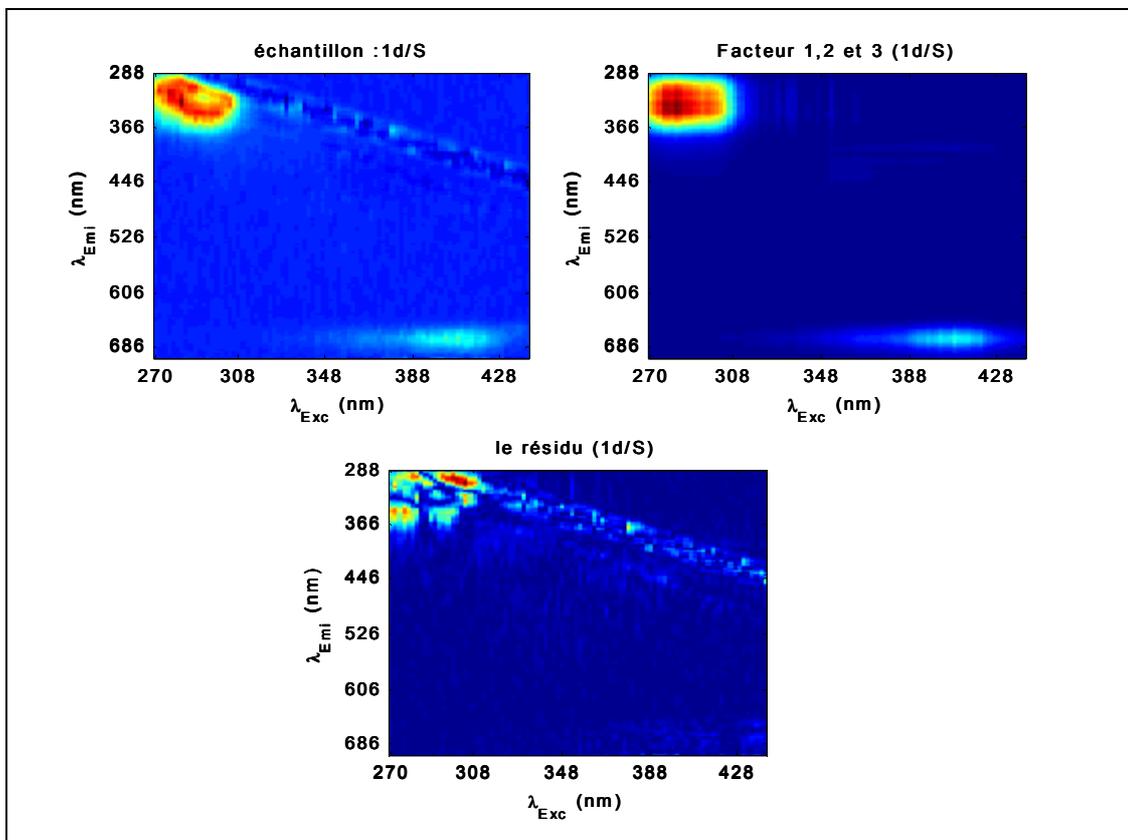
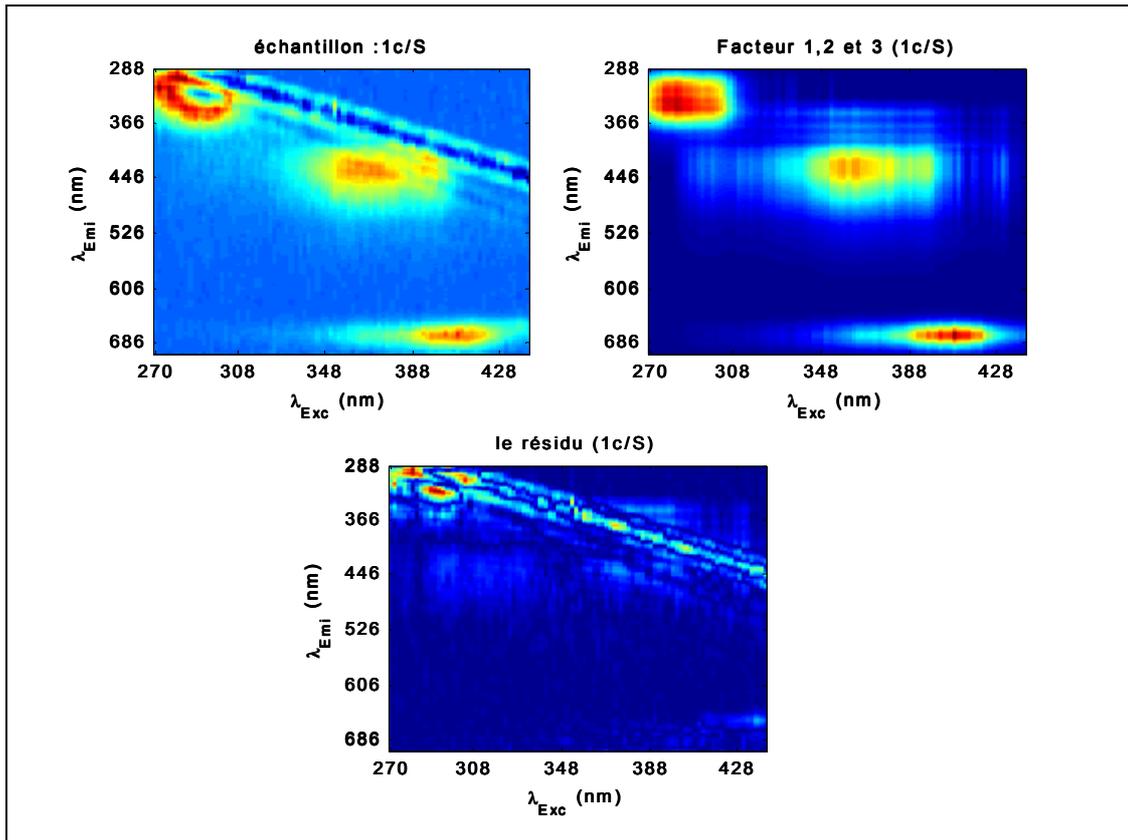


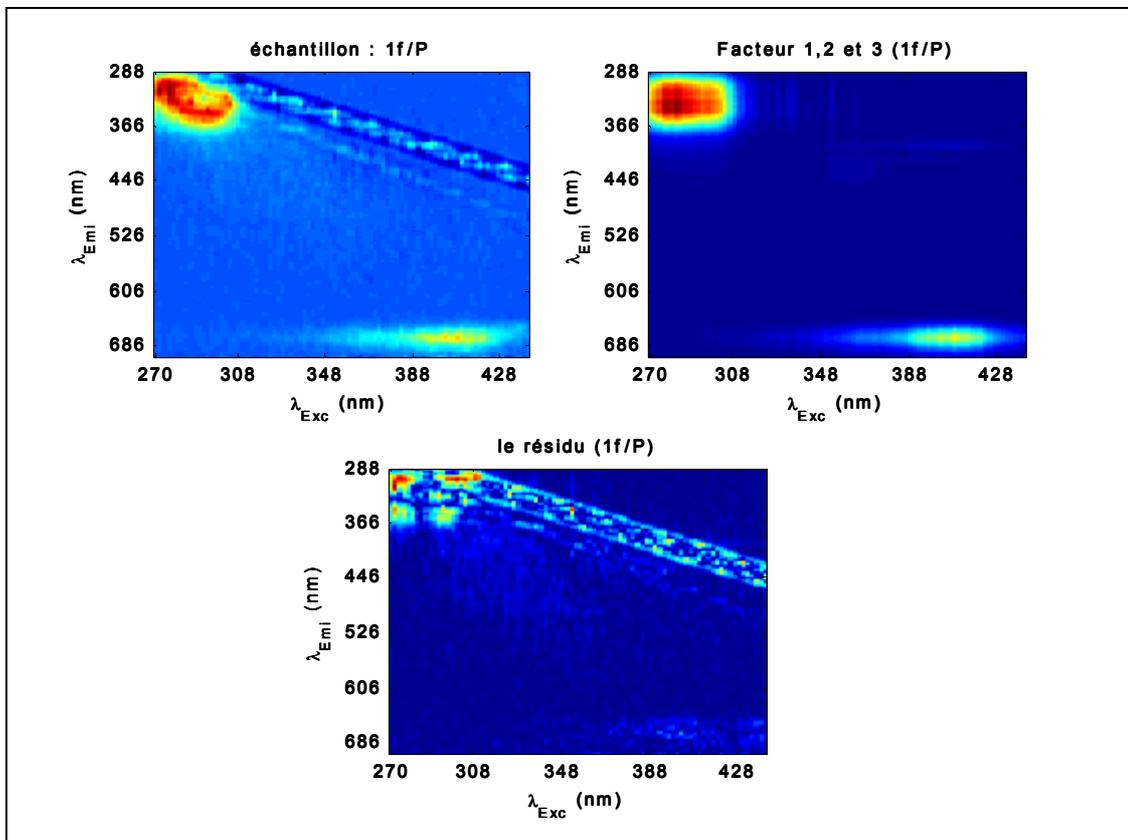
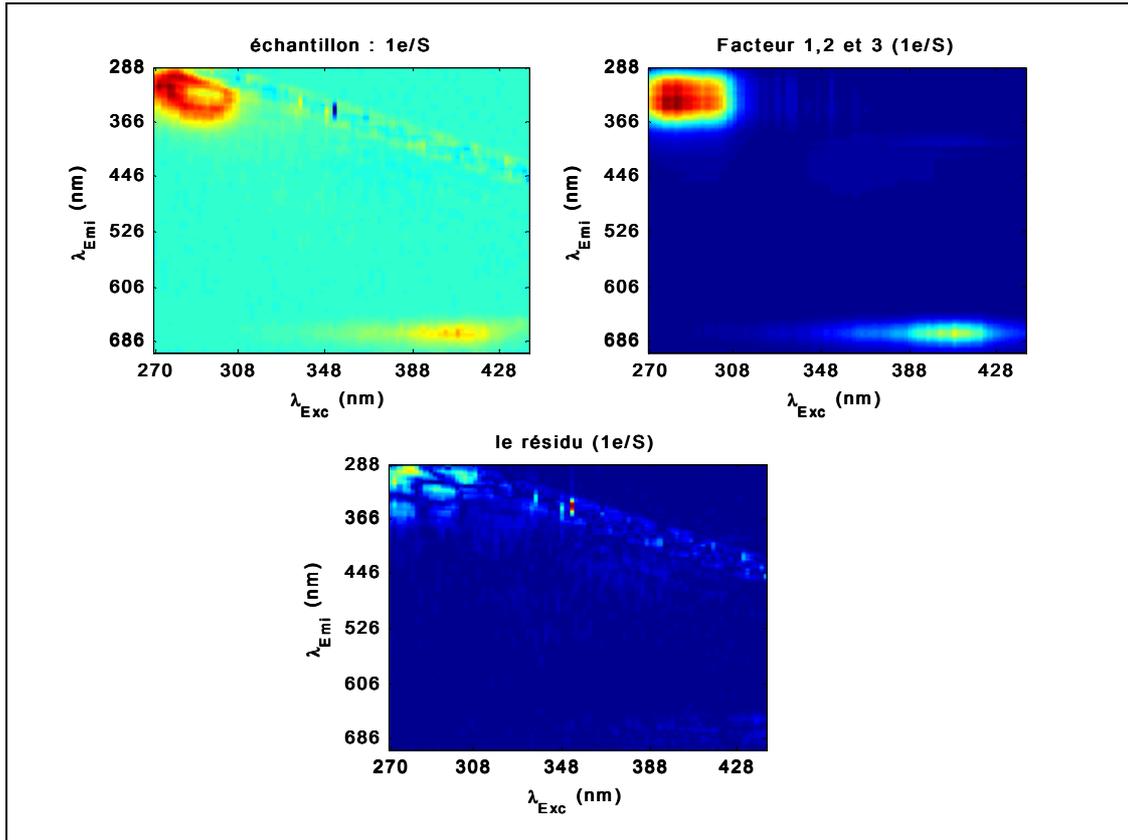
PARAFAC à 3 facteurs après traitement avec ACI et sans les 4 premières longueurs d'émission : (Parafac 3nn-CI1-4émi)

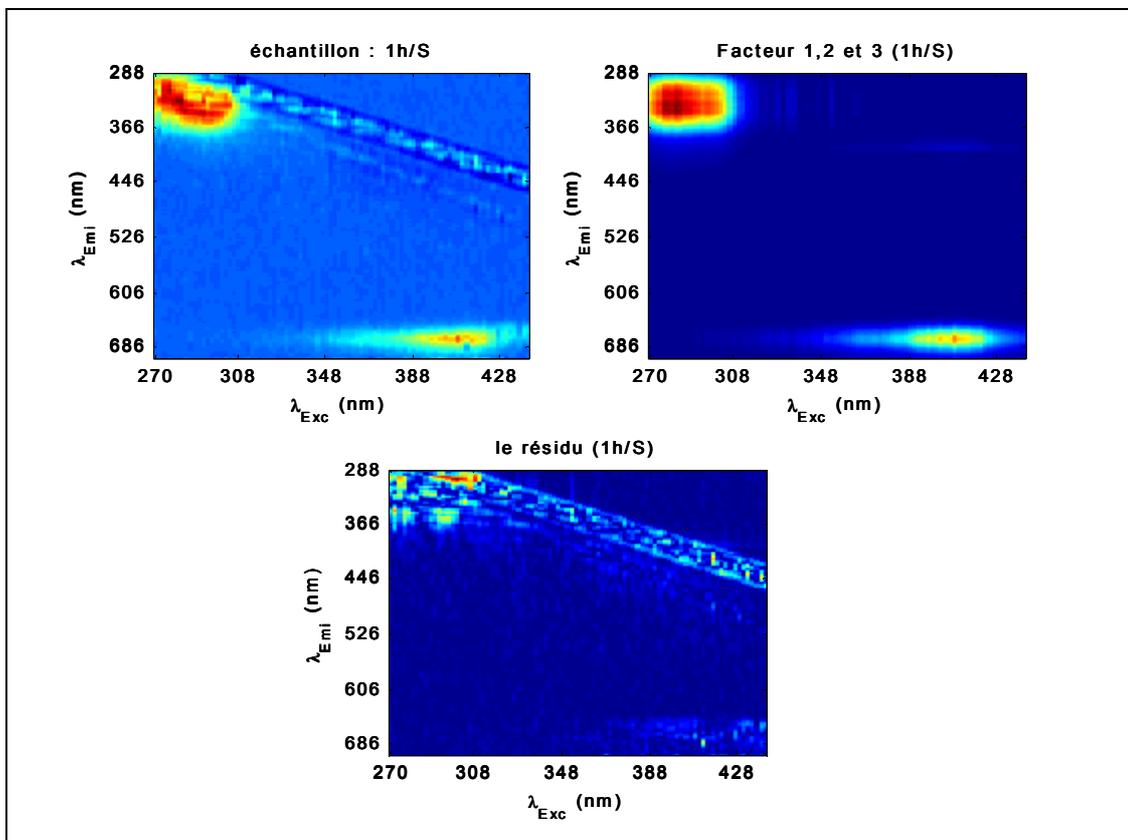
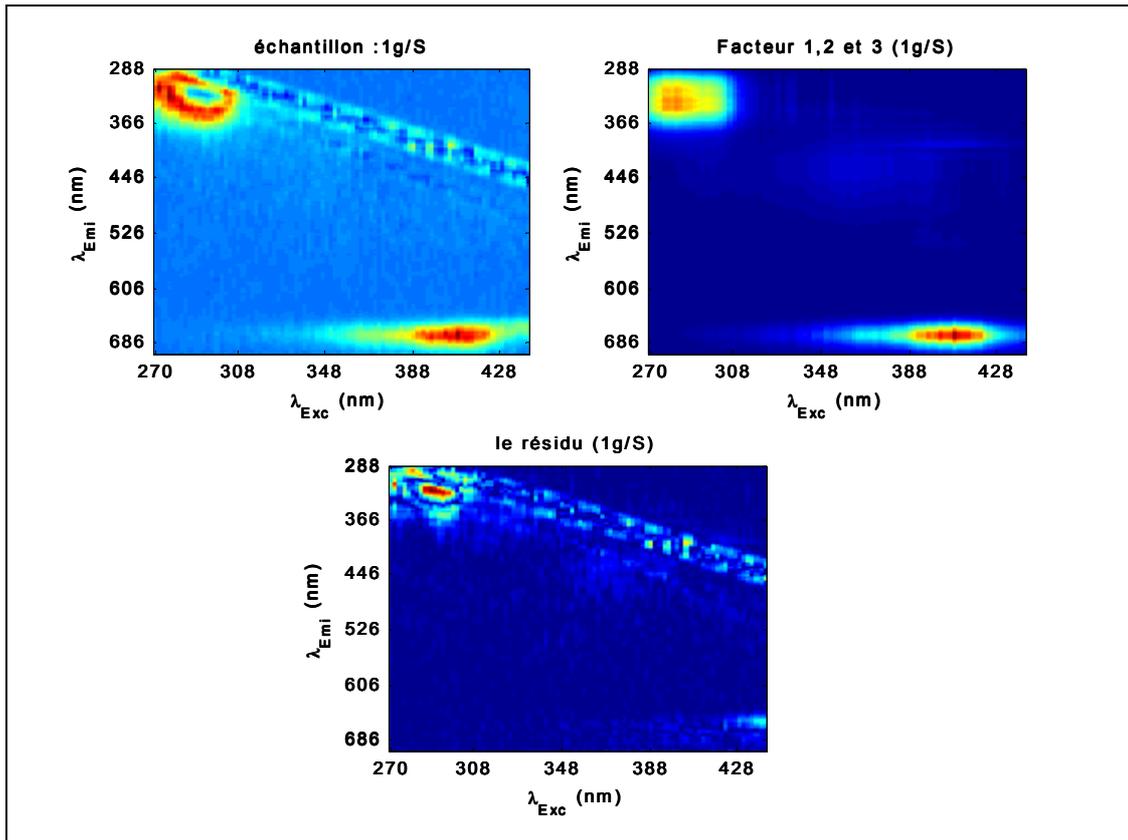


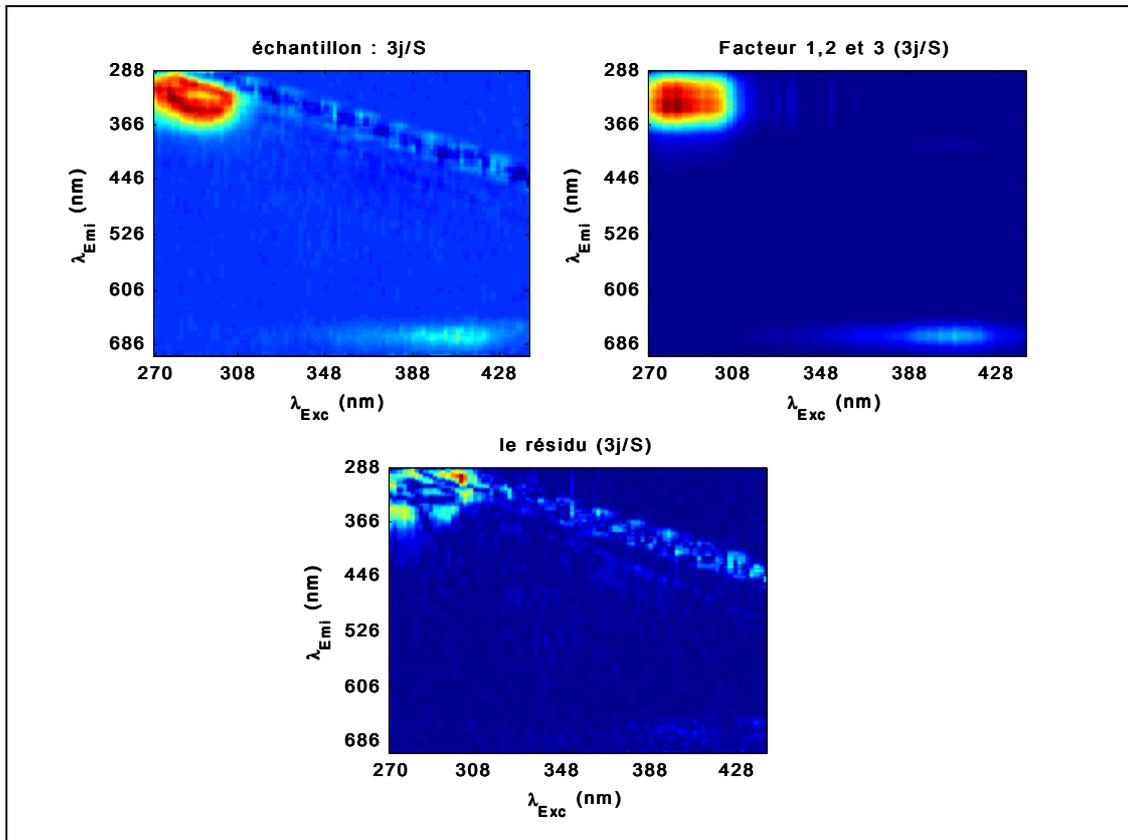
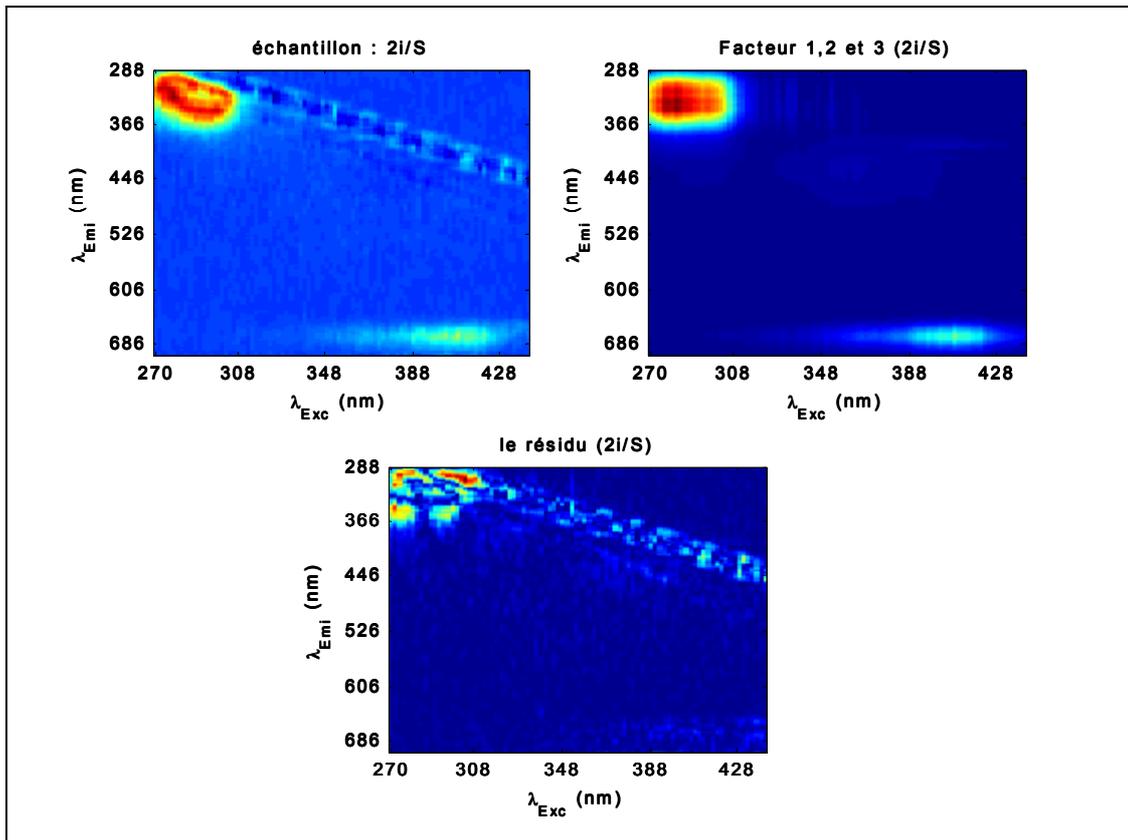
« Core Consistency Diagnostic » à 3 facteurs PARAFAC

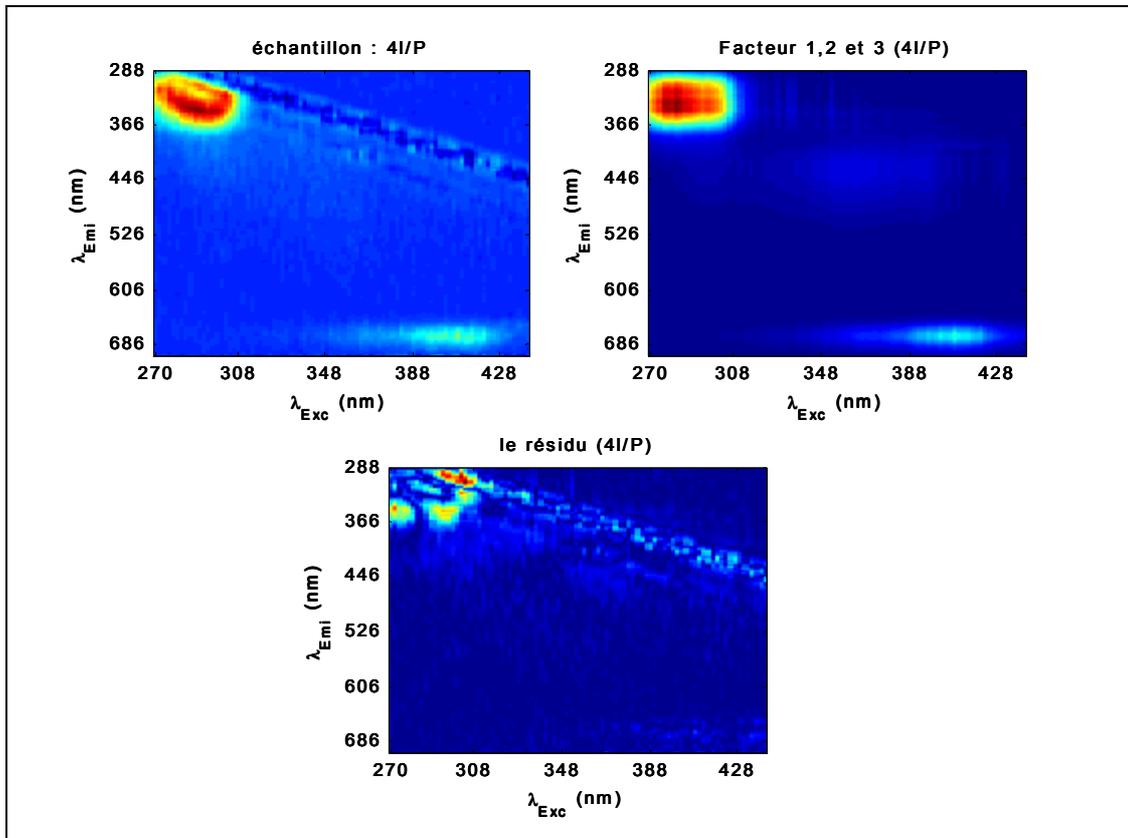
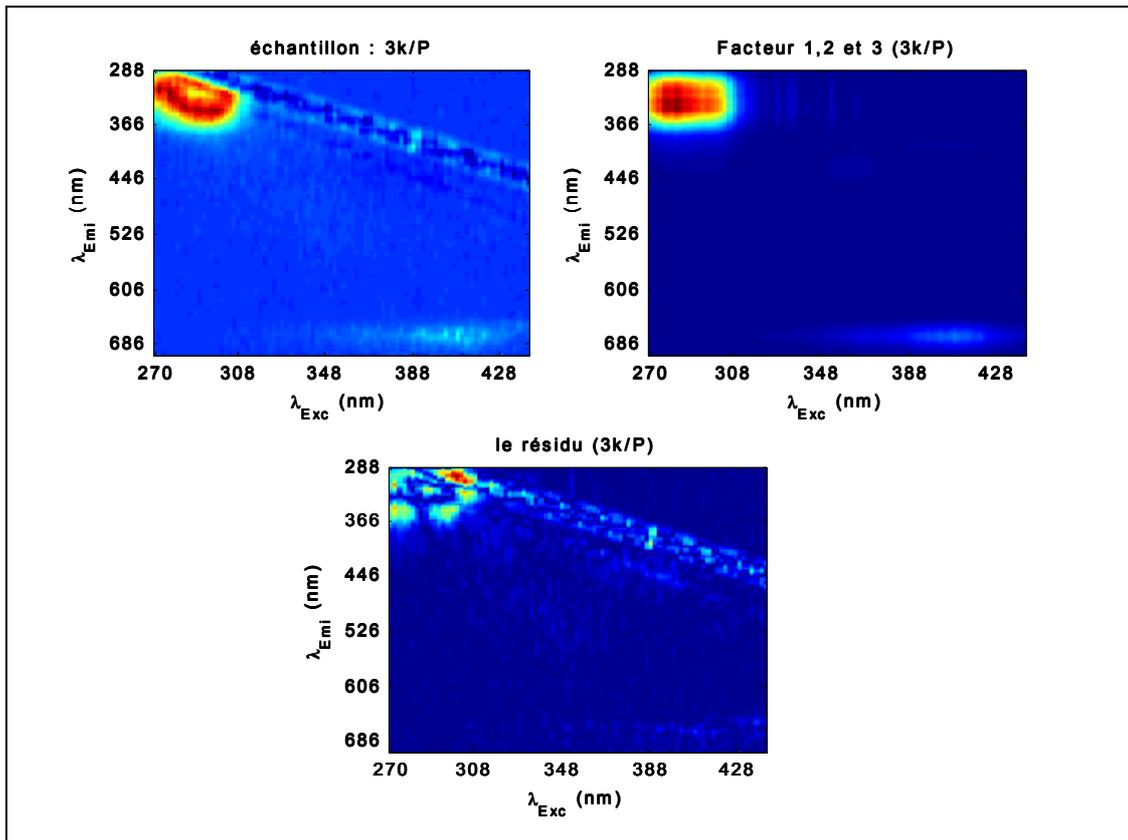


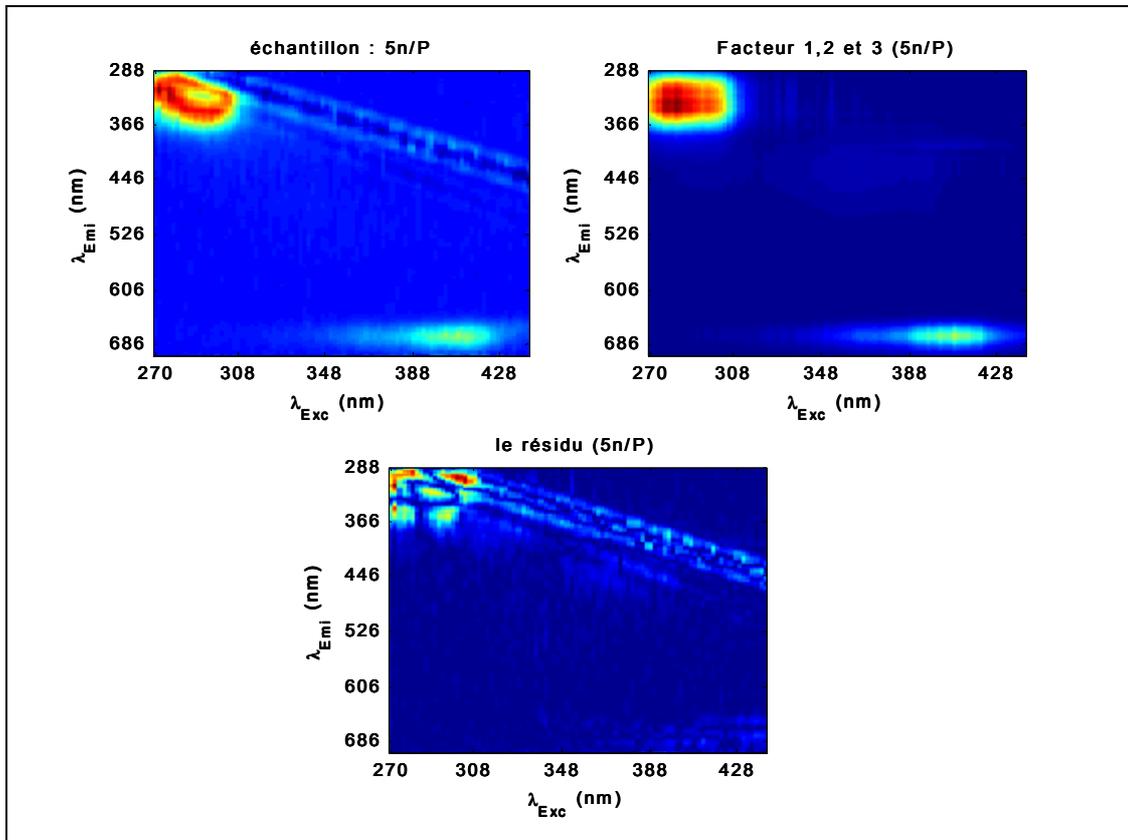
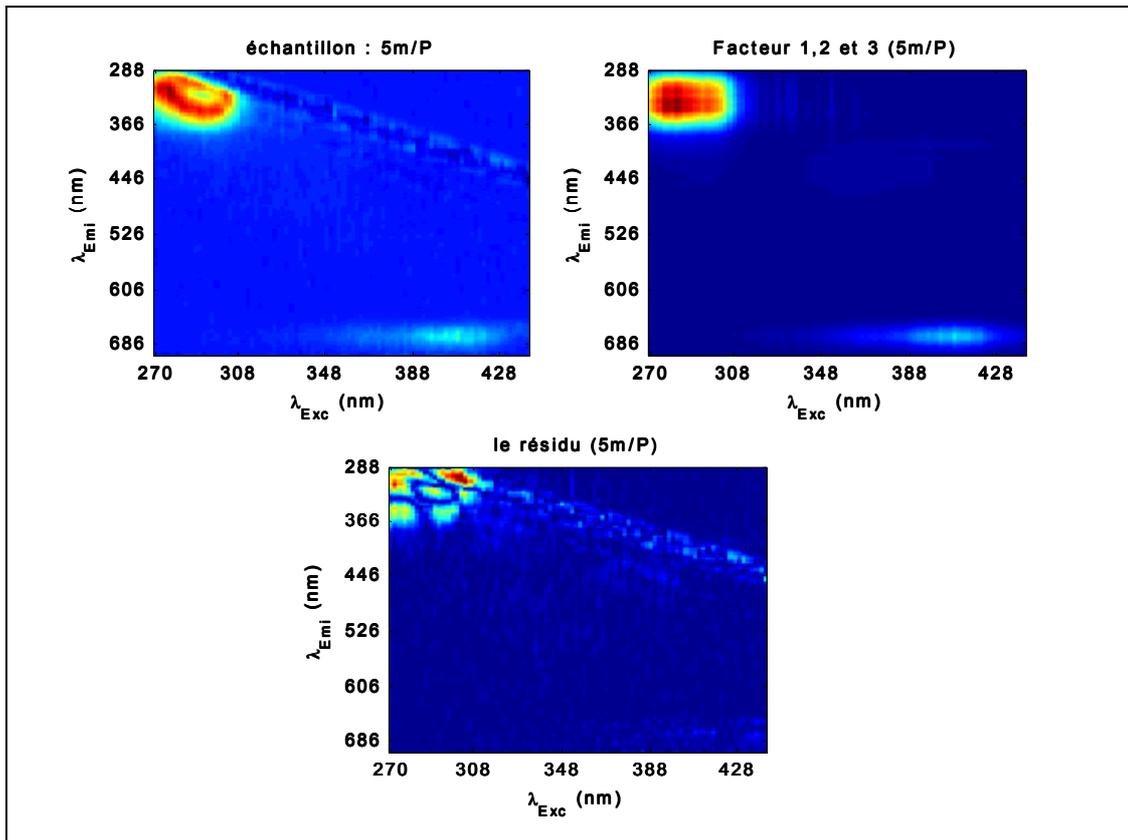


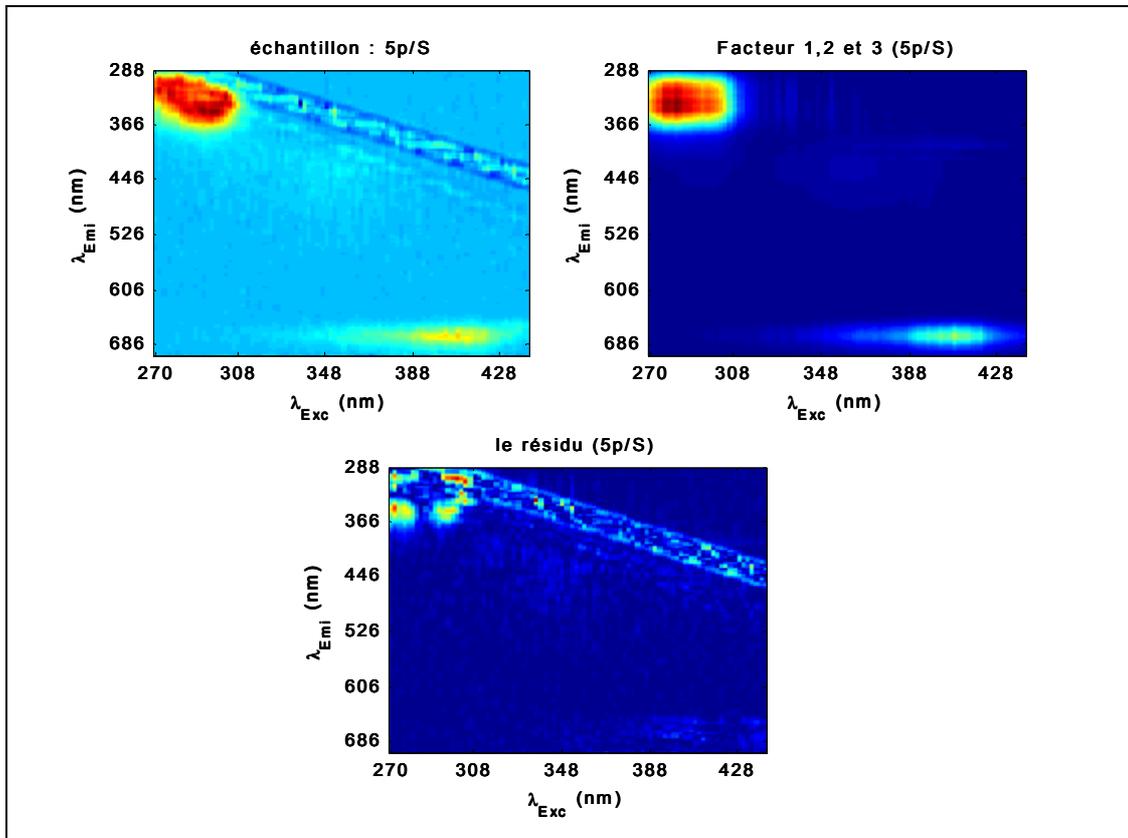
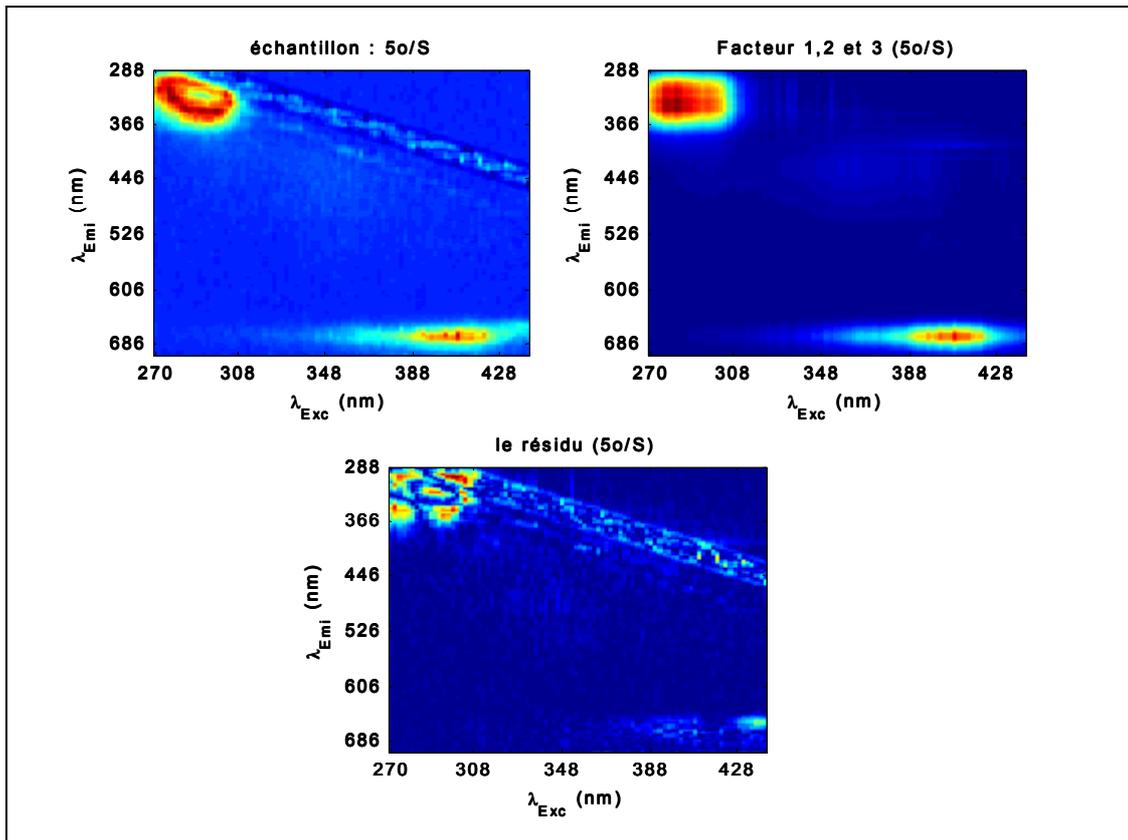




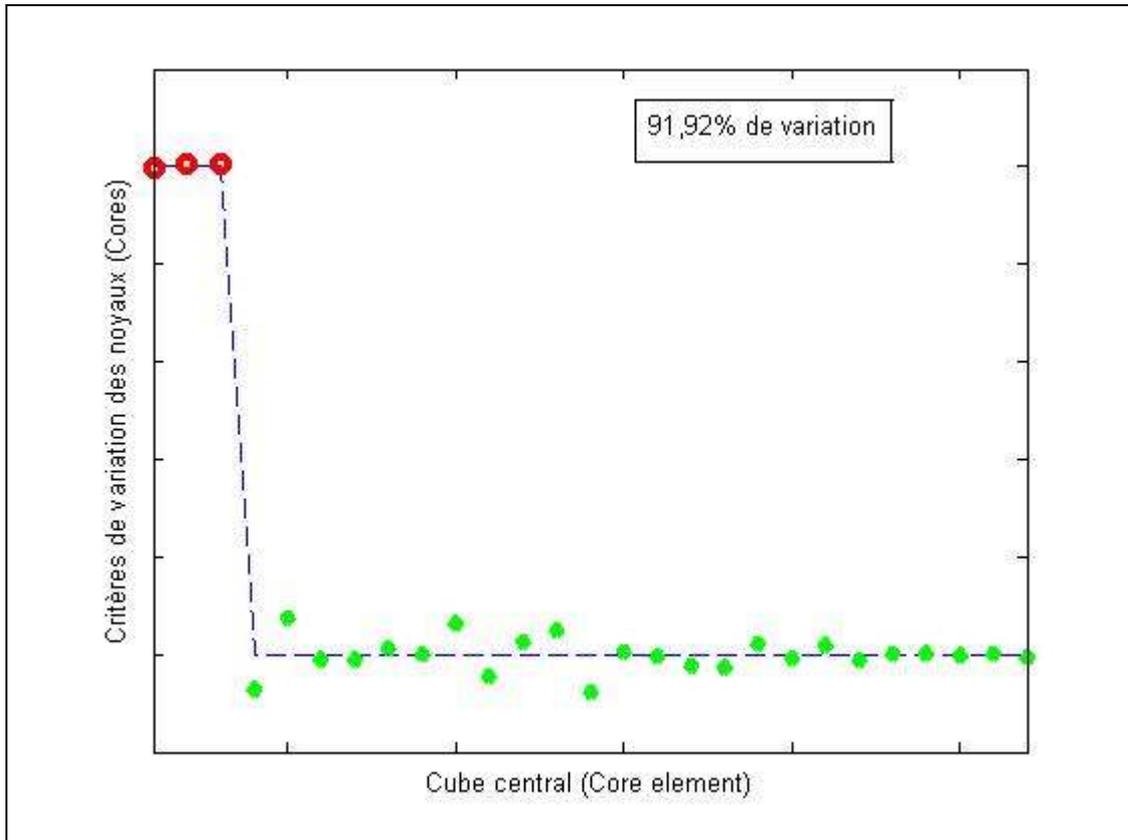




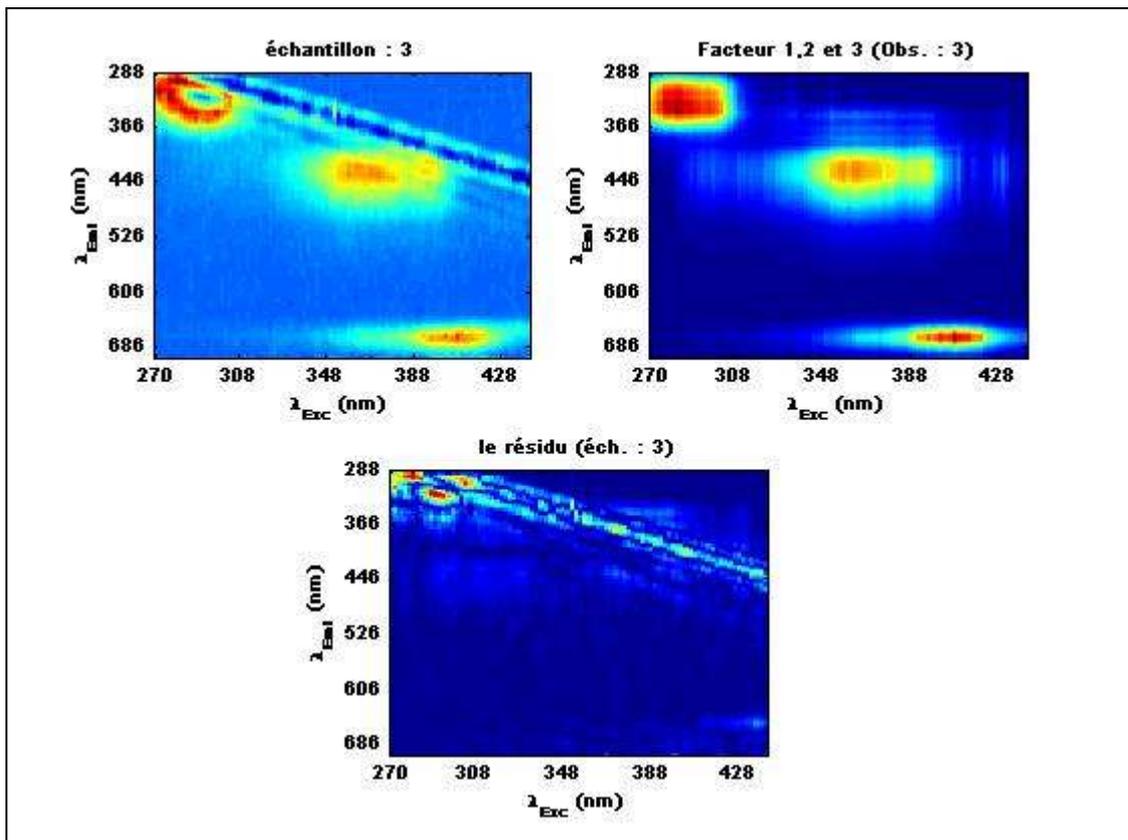
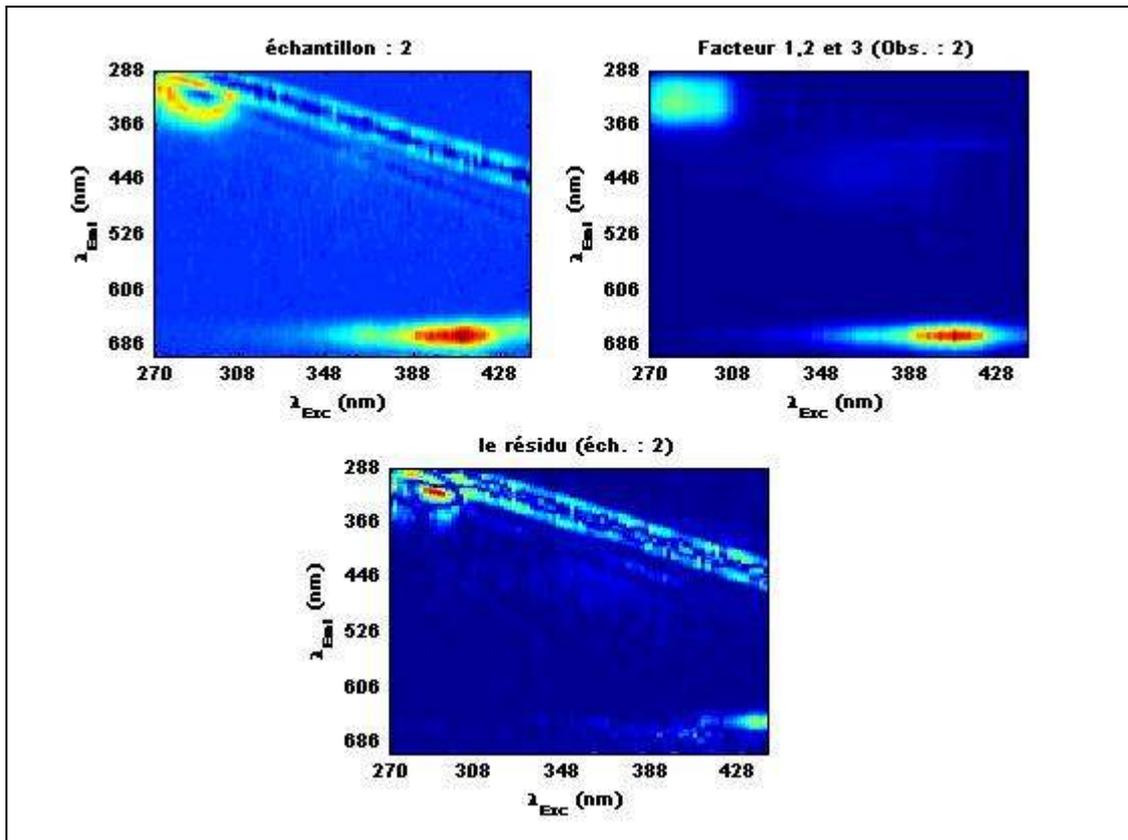


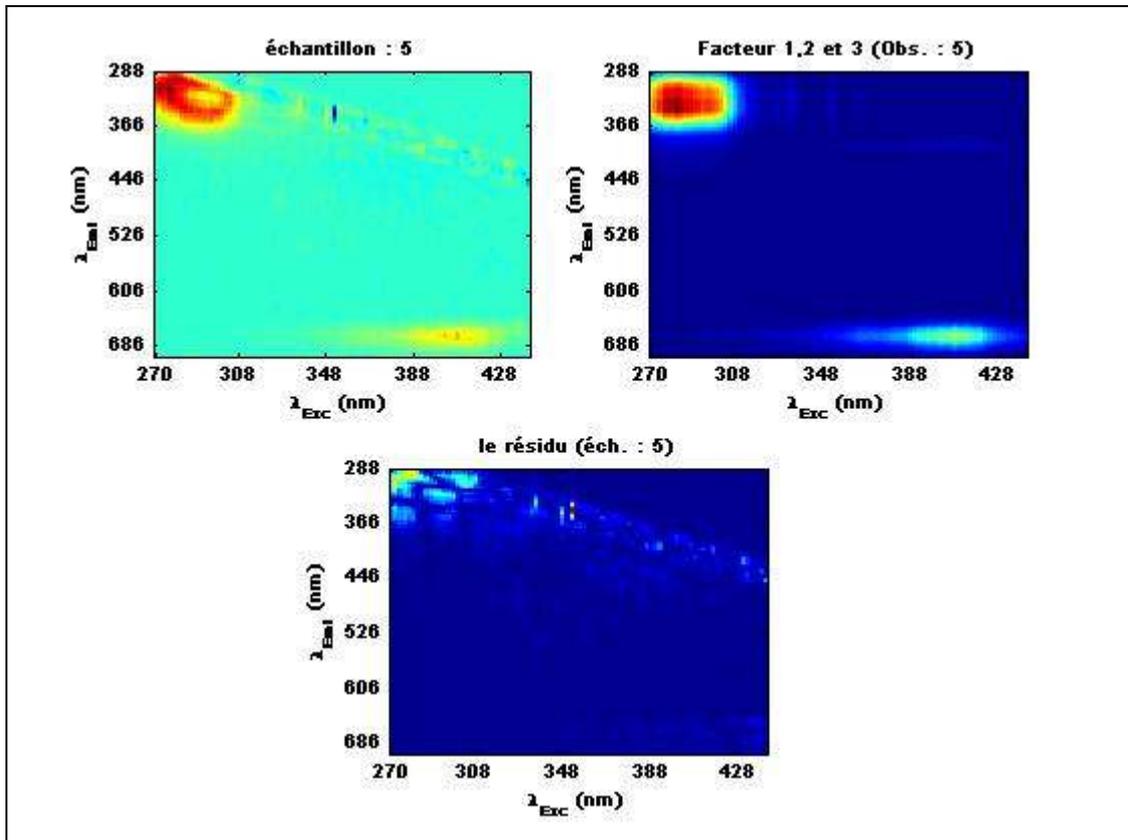
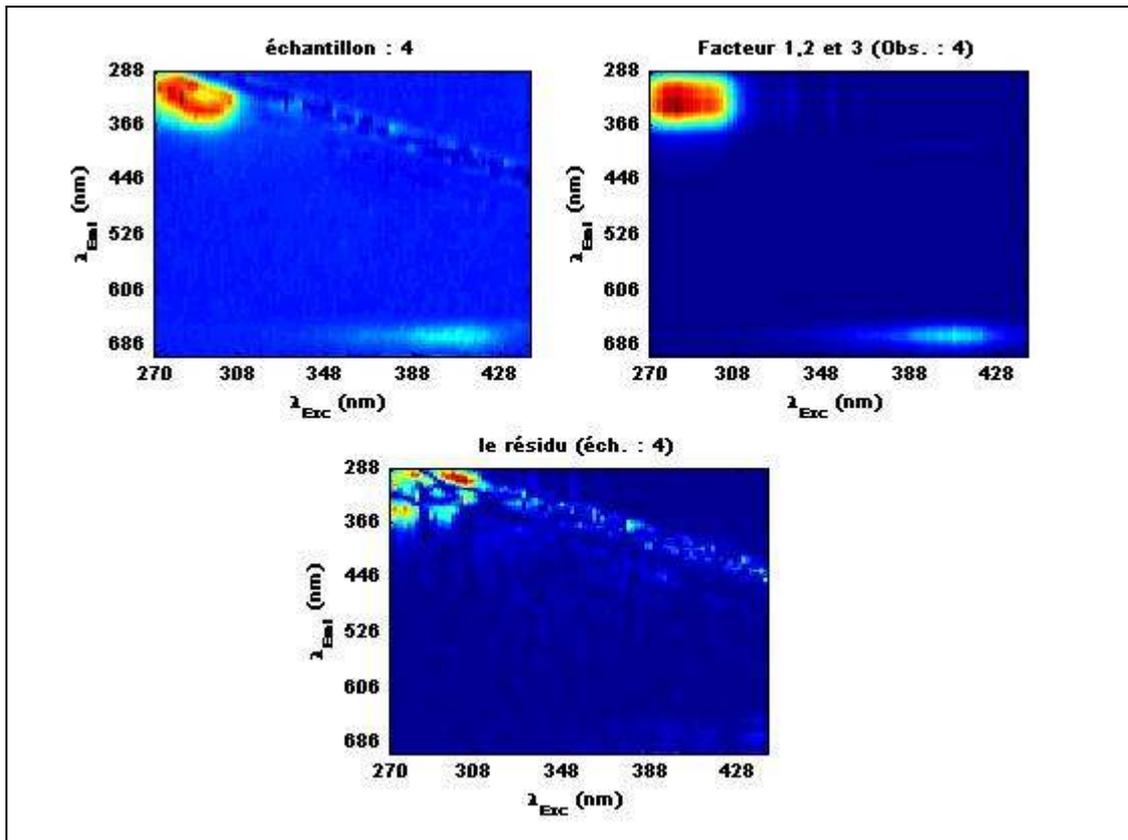


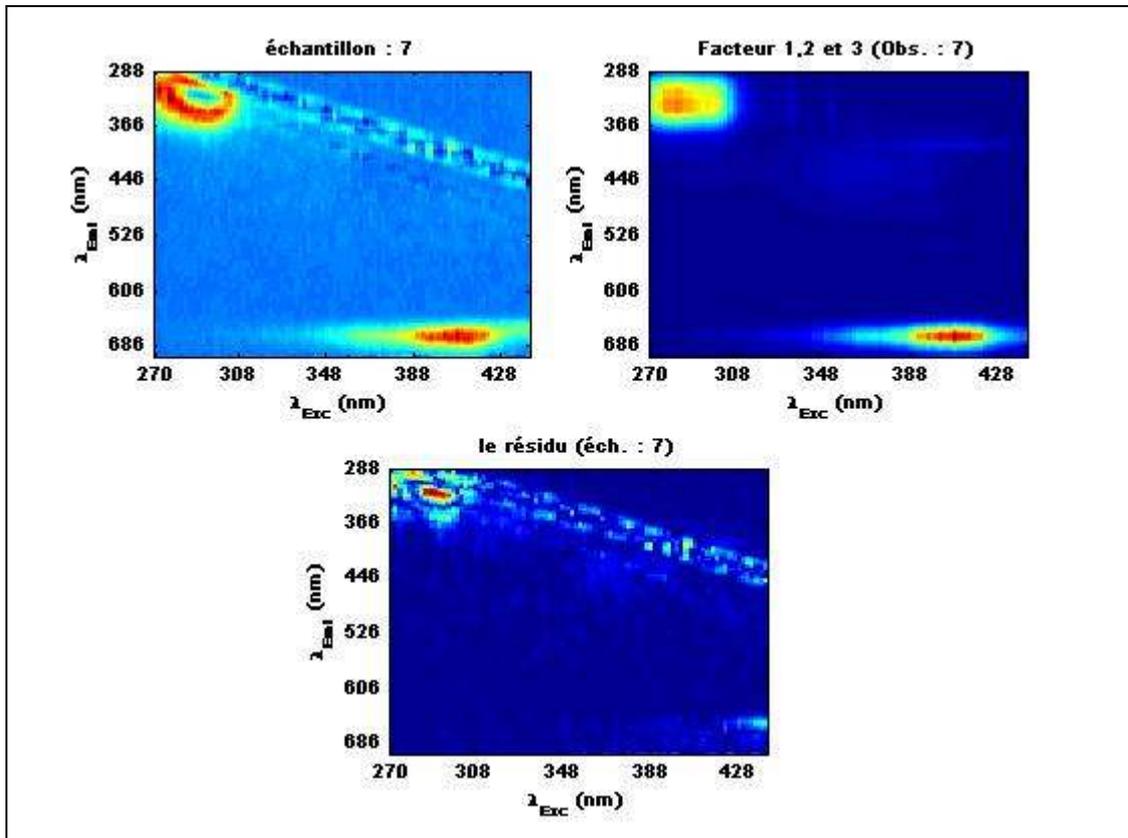
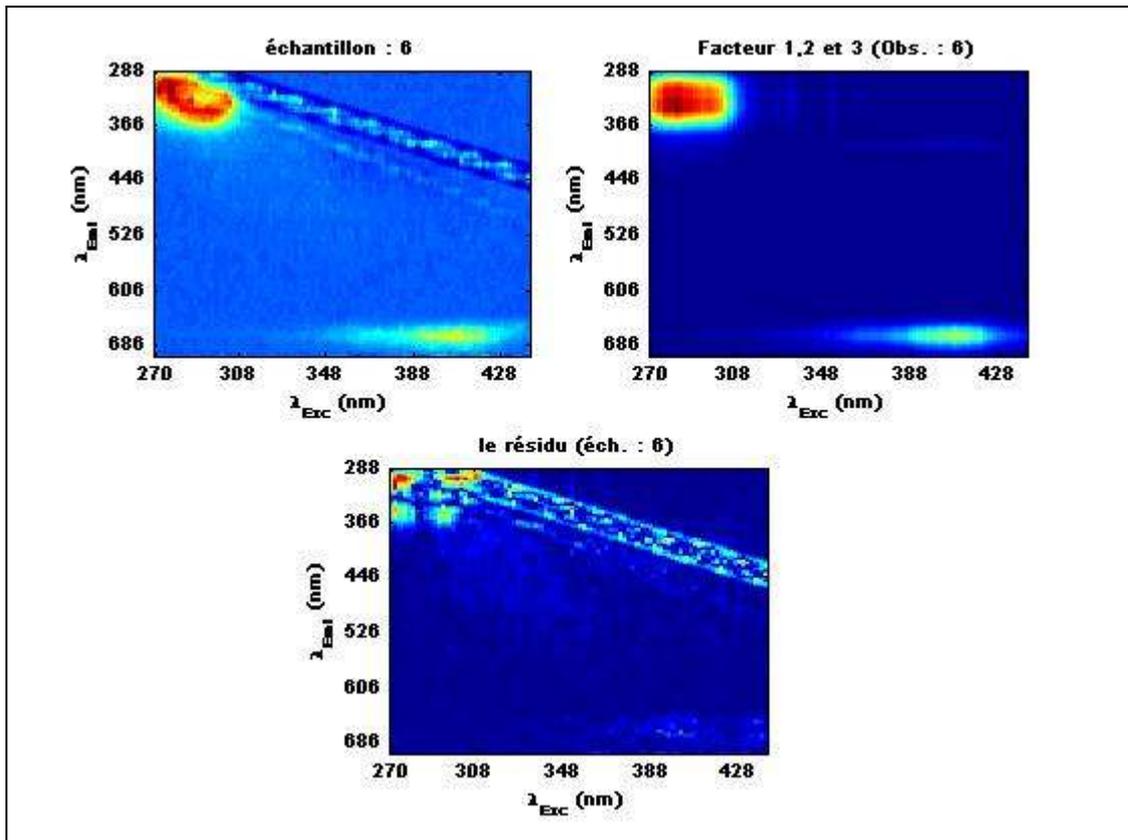
Parafac 3nn -CI1- 4emi et sans l'échantillon 1 :

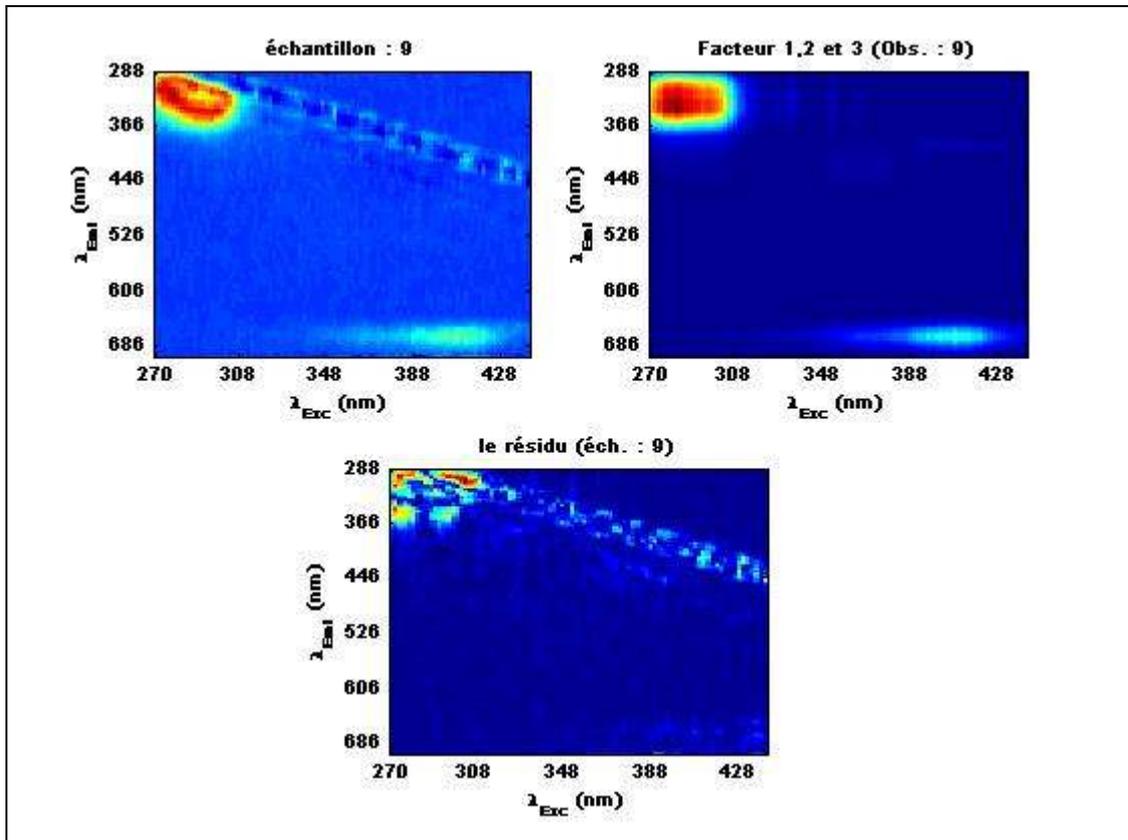
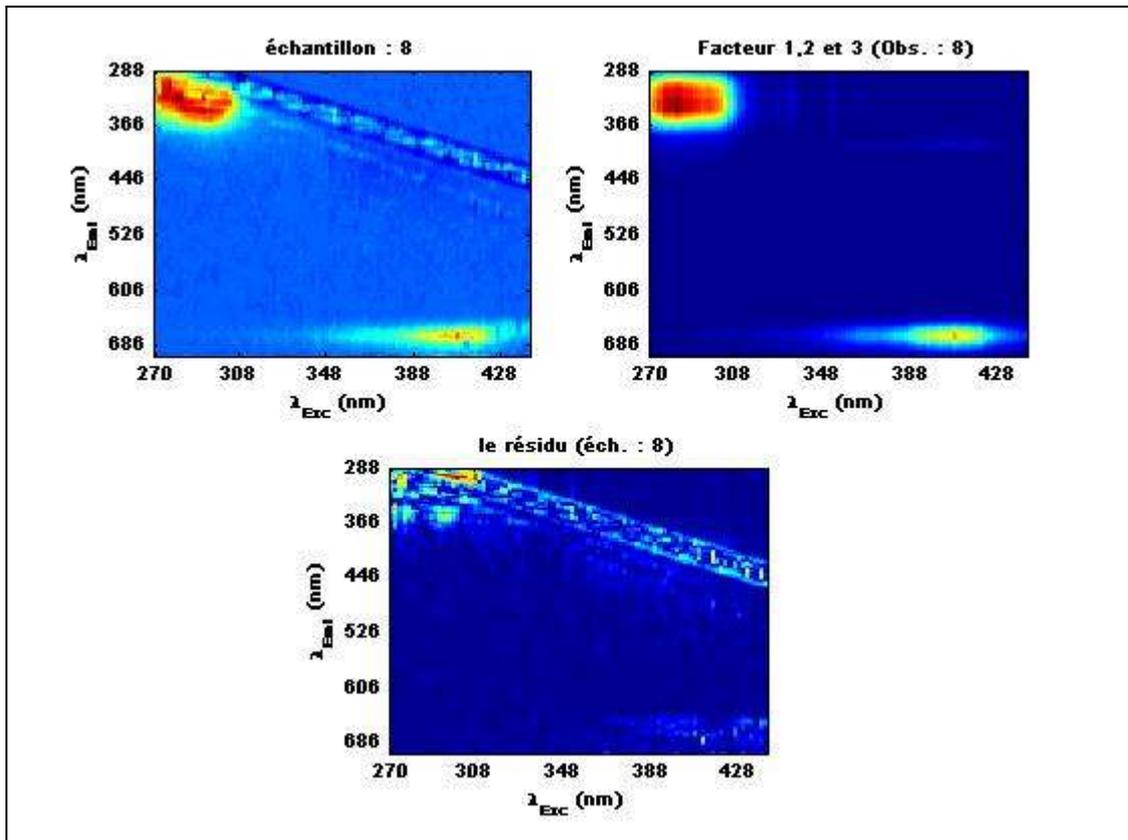


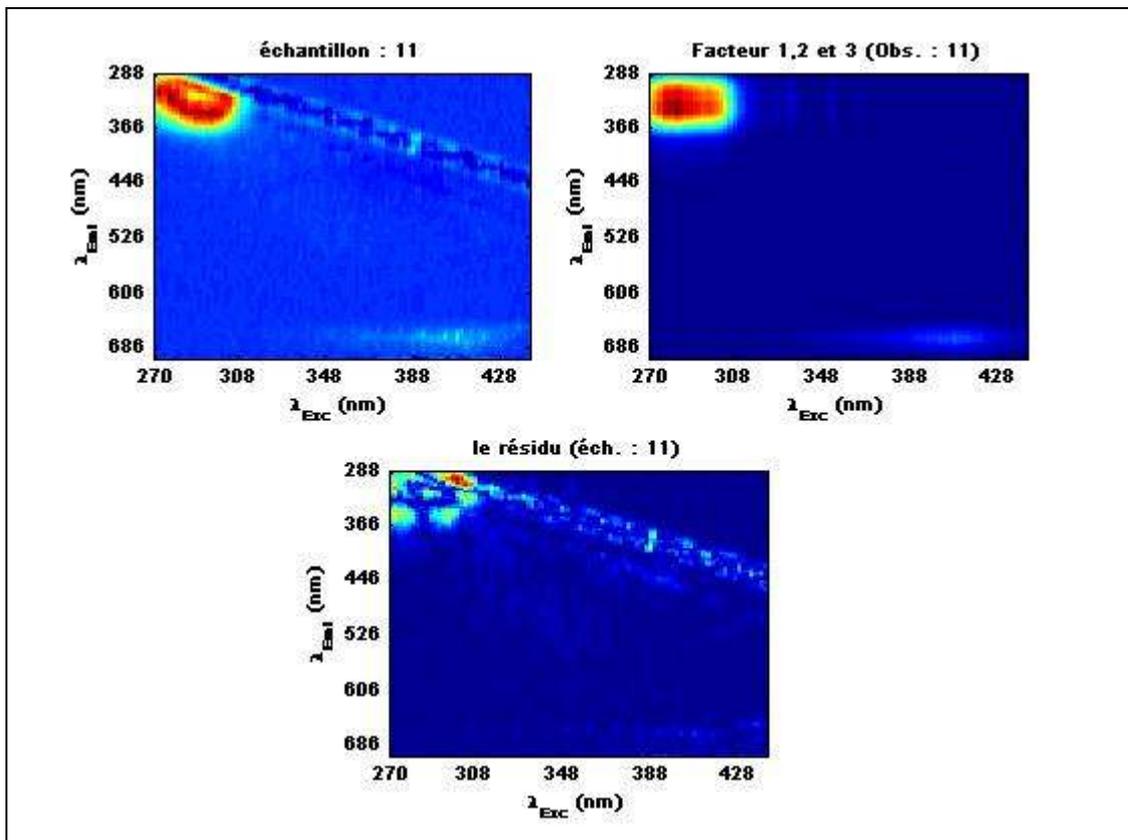
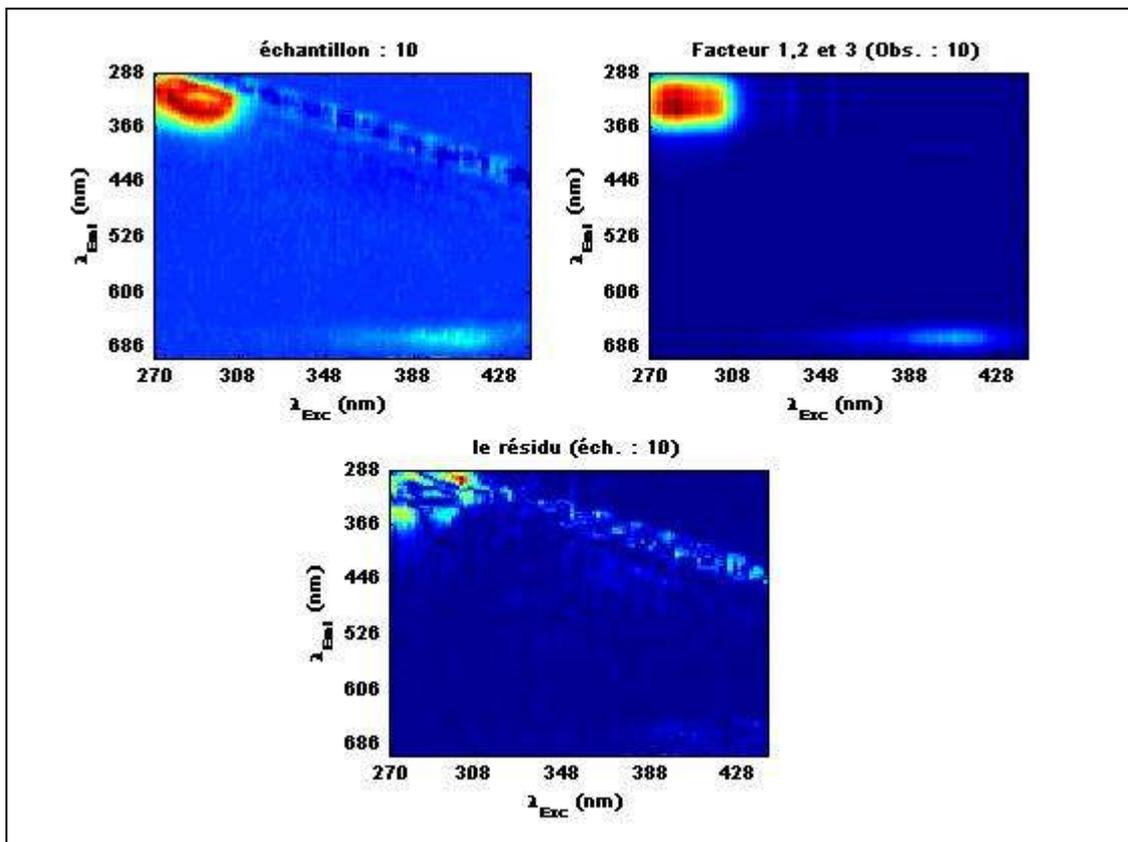
« Core Consistency Diagnostic » à 3 facteurs PARAFAC

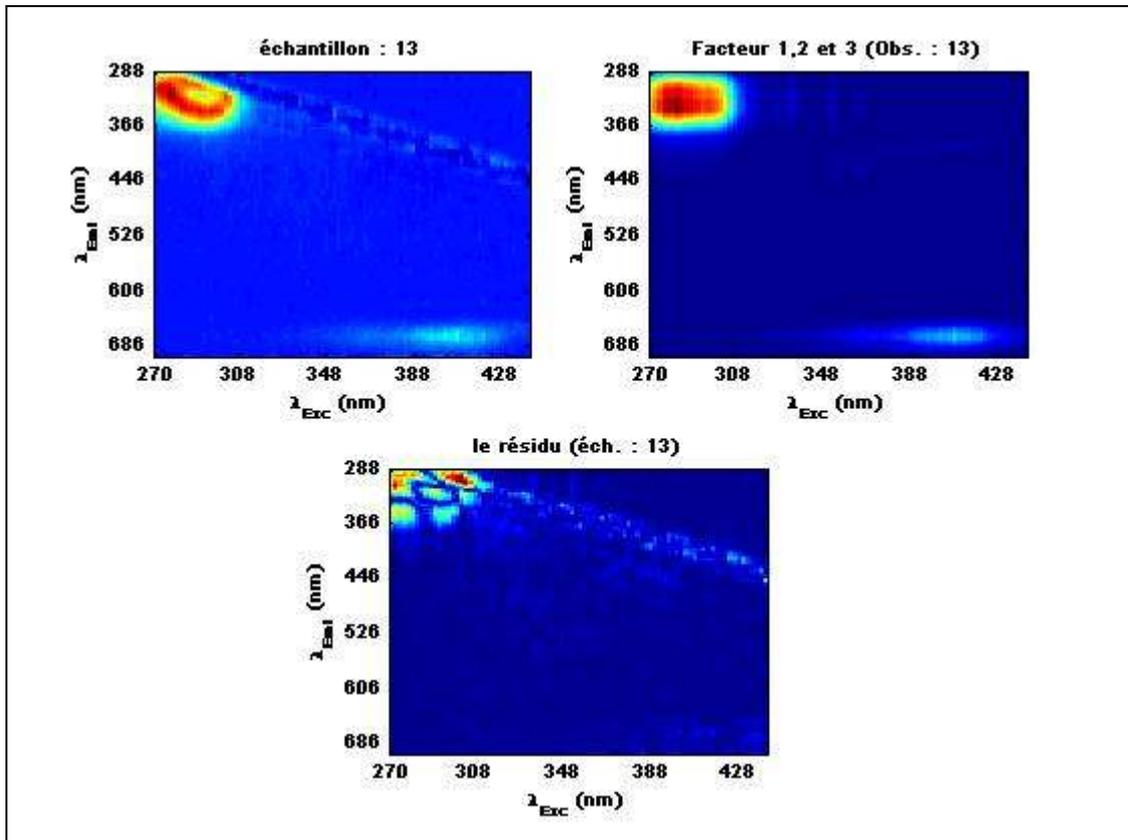
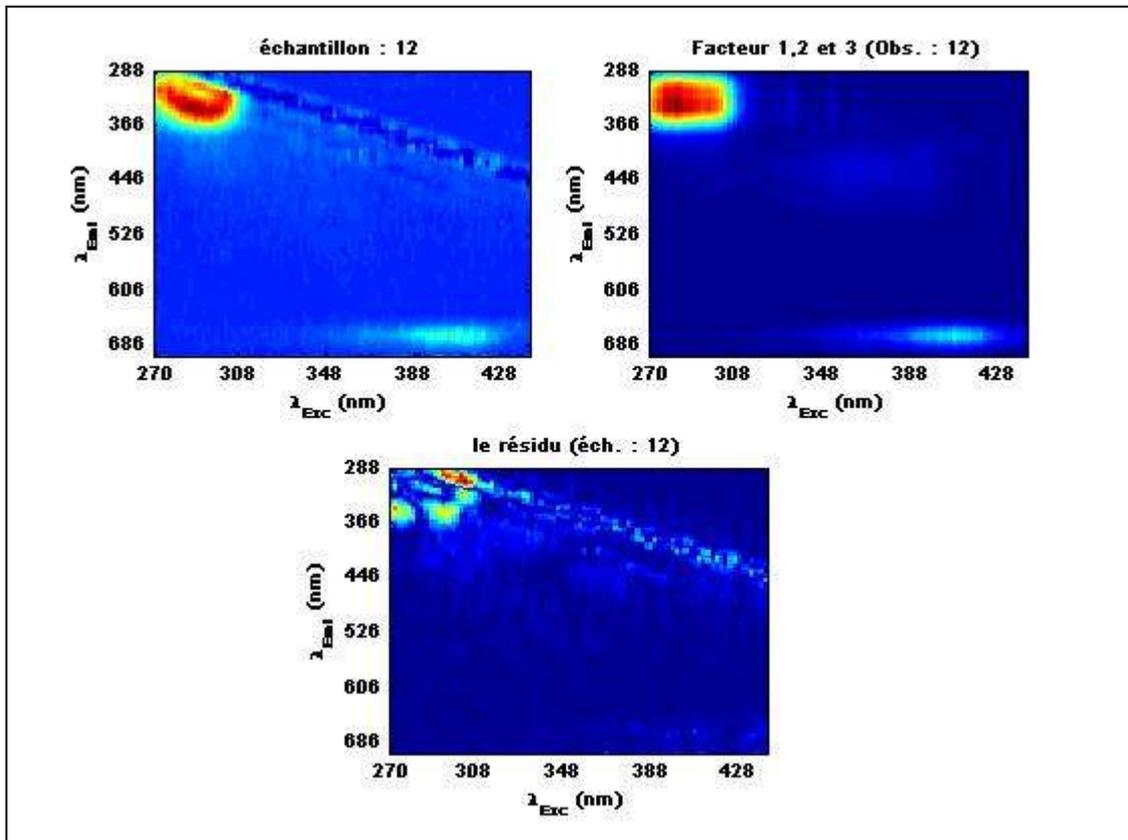


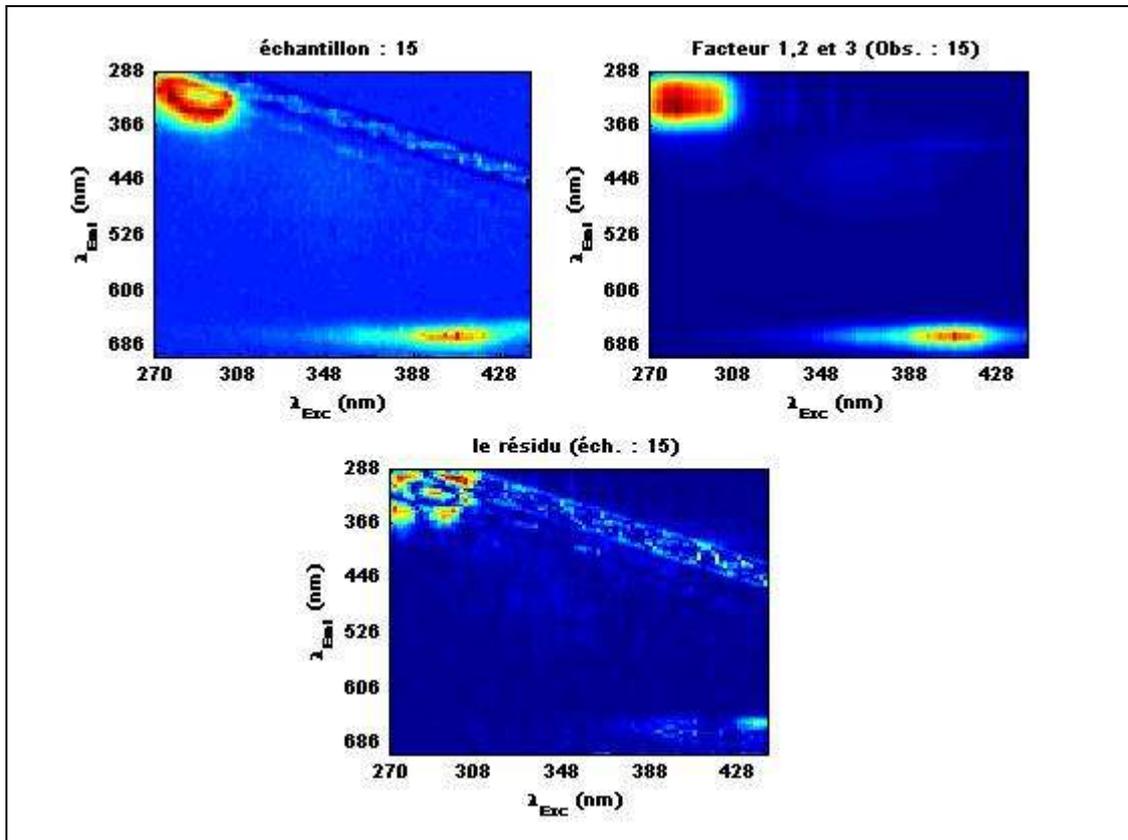
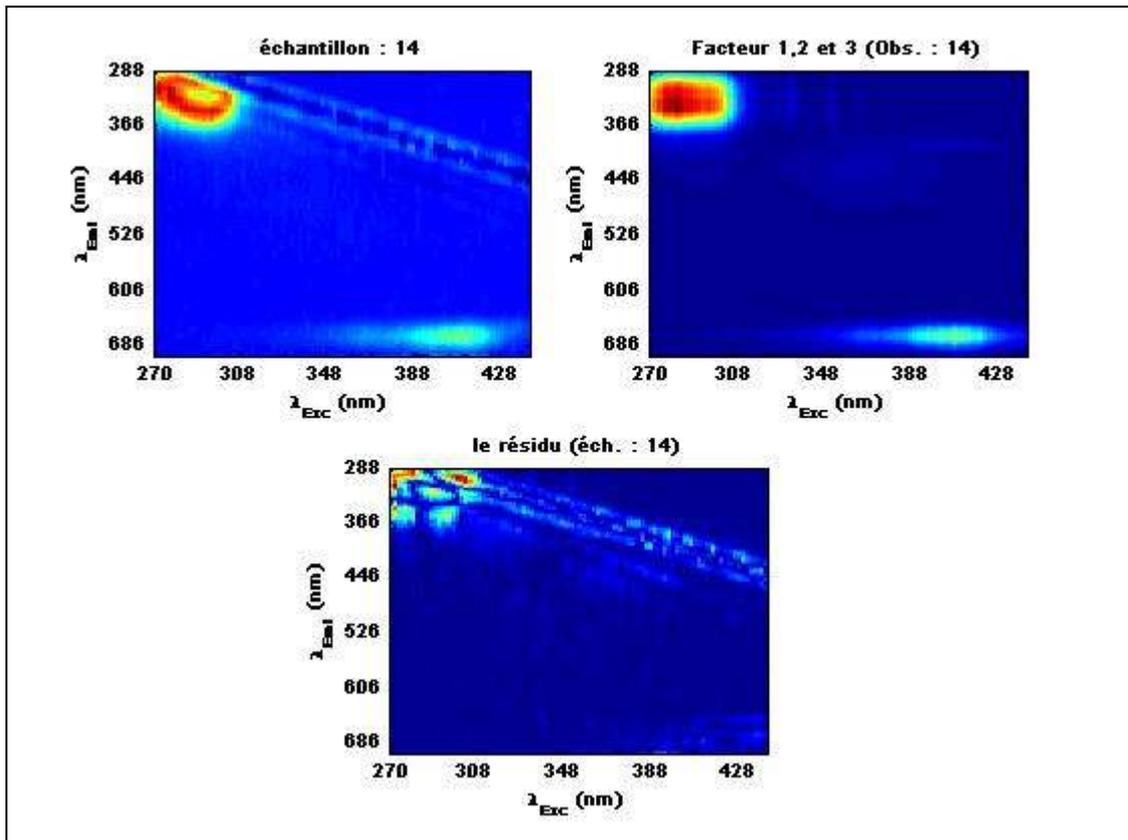


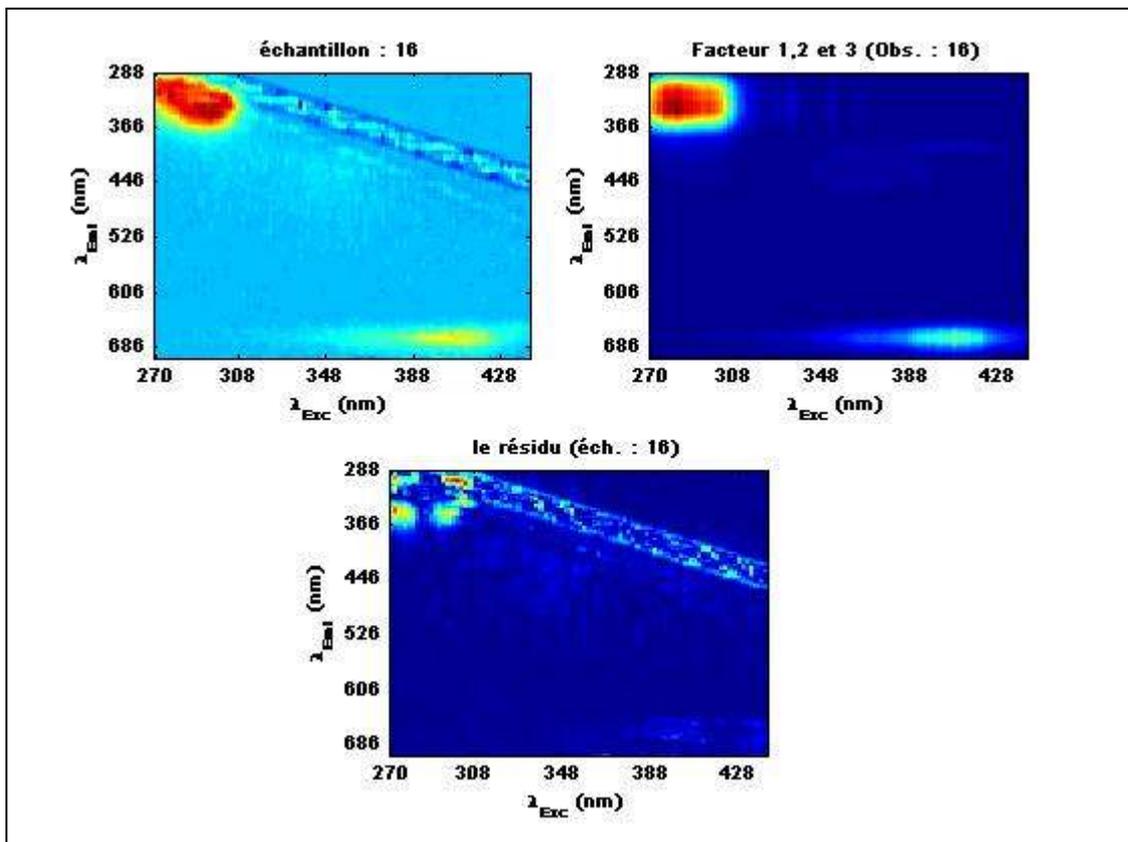












PUBLICATIONS:

D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, H. Benabid, D.N. Rutledge (2007). Independent Component Analysis as a pretreatment method for parallel factor analysis to eliminate artefacts from multiway data. *Anal. Chim. Acta*, 589: 216-224.

Hamida Benabid, Hacène Naamoune, Hicham Noçairi and Douglas N. Rutledge (2008). Application of chemometric tools to compare Algerian olive oils produced in different locations. *Journal of Food, Agriculture & Environment* Vol.6 (2) : 43-51.

COMMUNICATIONS À DES CONGRÈS INTERNATIONNAUX:

Benabid Hamida, Berrabeh A, Dib M and Naamoune H. Physical and chemical criterion of olive oil in El Milia. Congrès Scientifique sur l'Agronomie à El Minia, faculté d'Agronomie, Université d'Al Minia, Décembre 2003, Al Minia, Egypte.

Hamida Benabid, Luc Eveleigh, Douglas N. Rutledge. Application de l'Analyse en Composante Principale (ACP) et l'Analyse Canonique Discriminante (ACD) sur la composition en acides gras des huiles d'olive Algériennes. *Chimiométrie* 2006, Paris, France.

Hamida Benabid, Hacène Naamoune, Douglas N. Rutledge. Characterization of fatty acids composition of some Algerian olive oils. 2nd INTERNATIONAL EURO FIR CONGRESS, 2007, Grenade, Espagne.

ABSTRACT 1: (Congrès Scientifique sur l'Agronomie à El Minia, faculté d'Agronomie, Université d'Al Minia, Décembre 2003, Al Minia, Egypte.

Physical and chemical criterion of olive oil in El Milia

Benabid Hamida, Berrabeh A, Dib M and Naamoune H

Institut de Nutrition et des technologies Agro-alimentaires, INATAA, Université Mentouri, Constantine, 25000, Algérie

Among a food, olive oil occupe a place. It is an important food for the Mediterranean population and it constitute a important place for nutritive research. The aim of our study is to evaluate the physical and chemical factors of some sample of olive oil which come from an area of El Milia (Jijel). These criterions allow us to determinate the quality of olive oil.

The results showed that olive oil presented an acid index ranged from 3.36 and 7.00, a percent of acidity varied between 1.69 and 3.52%, peroxyd index situated between 4.70 and 13.50, saponification index fixed in the meantime of 160.40 to 197.40, a tenors of ester index ranged from 160.04 to 191.80, an amount of index iodine situated between 89.46 and 91.18 and refractive index stable for all samples.

The obtained results permitted us to state that the difference not significant for olive oil of this area ($P < 0,05$).

It is to recommend to make known olive oil and to stimulate its consumption.

Key words: olive oil, chemical index, physical index, modern process, traditional process.

ABSTRACT 2: (Chimiométrie 2006, 30 Novembre-1 Décembre, 2006, Paris, France)

2nd International EuroFIR Congress

Role of food composition data in improving quality, healthiness and safety of European diets

7424

Characterization of fatty acids composition of some Algerian olive oils

Hamida Benabid¹, Douglas N. Rutledge², Hacène Naamoune¹

¹ INATAA, Université Mentouri de Constantine, Route de Ain El Bey, Constantine, 25000, Algérie,

² UMR 214 INRA/INA P-G "Ingénierie Analytique pour la Qualité des Aliments", 16, rue Claude Bernard, F- 75231 Paris Cedex 05

The fatty acid composition of olive is an important parameter that is quantitatively affected by factors such as the geographical region and extracted method.

The aim of this study was to characterize the fatty acid composition of 16 different samples of Algerian olive oils collected from five regions (El Milia, Constantine, Tizi Ouzou, Setif and Skikda), harvested in crop 2003/2004 and extracted by different process.

Statistical method such as analysis of variance (ANOVA) was used to evaluate significant differences on the studied fatty acids.

The results were subjected to statistical analysis in order to evaluate the influence of region on them.

The results obtained show that the composition of the fatty acids of the olive oils is variable. However, the percentages of the oleic acid (C18: 1) and of the palmitic acid (C16: 0) which ranges between 59.8 and 70.01% and between 12.54 and 18.07% respectively are prevalent one the hand, and by linoleic (C18: 2) and stearic (C18: 0) acids on the other hand. The variability of the fatty acid composition of the oil samples covered the normal range. The olive oil from Constantine had the highest content of oleic acid (70.1%) and that of Tizi- ouzou are characterized by the highest content in linoleic acid and less in oleic acid.

Palmitic acid, the major saturated fatty acid in olive oil, had a content varying from 12.54 (Setif) to 18.07% (El Milia) respectively. The ratio unsaturated/saturated was highest for Setif (4.73) and Skikda (4.47), and the lowest for El Milia (3.29).

Key words: Olive oil, fatty acid composition, geographical region, Algeria.

ABSTRACT 4: (2nd EuCheMS Chemistry Congress: II.3 Food Analysis: Pushing Detection Limits down to Nothing). 16th – 20th September 2008, Torino, Italy.

Application of PARAFAC model to fluorescence arrays of chlorophyll in olive oils

Hamida Benabid ^(a), Delphine Bouveresse ^(b), D.N. Rutledge ^(b)

Chlorophylls *a* and *b* are widely distributed in nature and are the best-known types. Analysis of chlorophyll in food is therefore important, and fluorescence spectroscopy is one of the most promising spectroscopic techniques with importance in complex food analyses.

The aim of the present work was to analyse the chlorophyll in the olive oils from Algeria by using the excitation-emission fluorescence spectroscopy and a parallel factor analysis (PARAFAC).

First, the fluorescence spectra were obtained with excitations from 270 to 440 nm and emission wavelengths from 280 to 700 nm (with a step of 2 nm) in 16 olive oils of Algeria. Therefore, the obtained data array had the dimension 16×211×86.

Second, we reconstructed the 3-dimensional array with a dimension 16 x 62 x 86, and a new PARAFAC model constructed in the emission range 578-700 nm, was then applied on these truncated data set.

The results presented show the advantages of the fluorescence techniques and PARAFAC for characterizing chlorophyll *a* and *b*.

Mots clés : 3D-Fluorescence; Excitation-Emission matrix; Olive oils ; Chlorophyll ; PARAFAC.

Résumé

L'huile d'olive est l'une des huiles végétales les plus anciennes et la seule qui peut être consommée sous sa forme brute sans traitement préalable. Ces bienfaits ont été liés l'un ou l'autre à sa composition en acides gras où l'acide oléique est le composant principal, et à la présence des biomolécules mineures, telles que les vitamines et les antioxydants naturels.

La forte demande en huile d'olive vierge de bonne qualité est due non seulement à ses vertus de santé mais également à ses propriétés organoleptiques.

En Algérie, les plantations se caractérisent par une grande hétérogénéité et pour la plupart, par un verger oléicole traditionnel. La consommation des huiles des maâsras constitue de nos jours un régime de base dans beaucoup de régions rurales du pays. Dans ces régions, et peut-être à tort, les huiles sont considérées comme étant de bonne qualité.

Le présent travail sur des huiles d'olive produites dans plusieurs régions oléicoles d'Algérie a pour double objectif d'étudier les paramètres chimiques et la composition en acides gras par des méthodes analytiques classiques, et de caractériser ces huiles par des méthodes spectrales, notamment par spectroscopie de fluorescence -3D.

Différentes méthodes chimiométriques : Analyse en Composante Principale (ACP), Analyse Canonique Discriminante (ACD), Analyse en Composante Indépendante (ACI), et PARAFAC (PARAllel FACtor analysis) sont appliquées pour traiter ces données.

Les premiers résultats de l'étude indiquent que la composition chimique des huiles d'olive de différentes régions d'Algérie est assez variable.

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) a été utilisée pour une première analyse exploratoire des données. Les trois premières variables latentes expliquent 64,10% de la variance totale des échantillons des cinq régions. Ensuite, une Analyse Canonique Discriminante (ACD) a montré que les variables les plus discriminantes sont K_{270} et Delta K pour des échantillons de l'huile issue de la région de Constantine, l'indice de peroxyde et γ -tocophérol pour les échantillons des régions de Tizi Ouzou et de Sétif respectivement.

Les variations dues à la présence de la dispersion de Rayleigh et de Raman dans des matrices de fluorescence d'excitation et d'émission, perturbent le modèle PARAFAC.

Une solution pour éliminer les artefacts interférant avec l'information appropriée est réalisée en appliquant l'Analyse en Composantes Indépendantes sur la matrice dépliée par rangée. Un modèle PARAFAC sur la matrice dépliée par rangée est alors établi sur le cube reconstruit, sans les Composantes Indépendantes liées à l'artefact.

Les composantes PARAFAC ainsi obtenues sont interprétées en les reliant à certains composés présents dans les échantillons analysés.

Les résultats des analyses multivariées révèlent que les paramètres chimiques des huiles d'olive contiennent suffisamment d'informations pour distinguer les régions de production des huiles algériennes étudiées.

Mots clé : Huile d'olive ; Caractérisation ; Régions ; Fluorescence ; Chimiométrie

Abstract

Olive oil is one of the oldest vegetable oils and the only one that can be consumed in its raw form without prior treatment. The well-known health benefits of olive oil are linked to its fatty acid composition in which oleic acid is the main component, and the presence of minor biomolecules, such as vitamins and natural antioxidants.

The strong demand for quality virgin olive oil is not only due to its health virtues, but also to its organoleptic properties.

In Algeria, plantations are characterized by great diversity and for the most part, by a traditional olive orchard. The consumption of oil maâsras is today a basic diet in many rural areas of the country. In these regions, oils are considered to be of good quality.

The present study on olive oil produced in several olive growing regions of Algeria has the dual purpose of studying the chemical parameters and fatty acid composition by conventional analytical methods, and of characterizing these oils by spectral methods, including 3D- fluorescence spectroscopy.

Different chemometric methods: Principal Component Analysis (PCA), Canonical Discriminant Analysis (CDA), Independent Component Analysis (ICA), and PARAFAC (PARAllel FACtor analysis) are used to treat the data.

The first results indicate that the chemical composition of olive oils from different regions of Algeria is quite variable.

The Principal Component Analysis (PCA) was used for an initial exploratory analysis of the data. The first three latent variables explain 64.1% of the total variance of the samples from the five regions. Then, a Canonical Discriminant Analysis (CDA) showed that the most discriminant variables are K_{270} and Delta K for oil samples from the region of Constantine, the peroxide and γ -tocopherol for samples from the regions of Tizi Ouzou and Sétif, respectively.

The variations due to the presence of Rayleigh and Raman scattering in excitation–emission fluorescence matrices, distort the PARAFAC model.

A solution to eliminate the artefacts interfering with the relevant information was achieved by applying Independent Component Analysis to the row-wise unfolded array. A PARAFAC model was then built on the refolded array, reconstructed without the independent component(s) related to the “artefact signals”.

The PARAFAC components obtained were interpreted by relating them to some compounds present in the analysed samples.

The results of multivariate analyses show that the chemical parameters of olive oils contain enough information to distinguish the production areas of studied Algerian oil.

Key words: Olive oil; Characterization; Areas; Fluorescence; Chemometrics.

ملخص

يعتبر زيت الزيتون من أقدم الزيوت النباتية و الوحيدة التي يمكن أن يستهلك في شكلها الخام دون معالجة وتكمن فوائده فيما تحويه تركيبته من أحماض دهنية و الذي يعتبر الحمض "OLEIQUE" العنصر الأساسي، بالإضافة إلى عناصر حيوية طفيفة كالفيتامينات و المضادات الطبيعية. و يمكننا القول أن وفرة الطلب لزيت الزيتون ذي نوعية لا ترجع لفضائله الصحية فقط بل ترجع أيضا لمؤثراته الحسية. تتميز المزارع الجزائرية بالتنوع الكبير و غالبيتها بمزارع الزيتون التقليدية، و يعد استغلال المعاصر التقليدية لإنتاج الزيت نظاما أساسيا في العديد من المناطق الريفية من البلاد، حيث تعتبر هذه الزيوت ذات نوعية جيدة.

الهدف من هذه الدراسة مزدوج، فمن جهة هي تهدف إلى دراسة المؤشرات الكيماوية و إلى تكوين الأحماض الدهنية في زيوت الزيتون المأخوذة من مناطق مختلفة، و من جهة أخرى الى تميز هذه الزيوت من قبل أساليب الأطياف، سيما و مضان الطبيعي ثلاثية الأبعاد "3D spectroscopie de fluorescence".

استعملت طرف كيميو مترية مختلفة لعلاج البيانات بما فيها ACP, ACD, ACI, PARAFAC.

تشير النتائج الأولى إلى أن التركيبة الكيماوية لزيوت الزيتون من الجزائر قد تكون نوعا ما مختلفة.

تحليل العنصر الأساسي "ACP" بين أن المتغيرات الثلاثة الأولى تفسر نسبة 64,1% من إجمالي التغيير للعينات الخمس ثم أن عملية التحليل ACD أظهرت أن المتغيرات K_{270} و ΔK تعد الأكثر تميزا بالنسبة لمنطقة قسطينة ، تليها مؤشر البيرو كسيد IP و γ توكوفيرول (γ -tocophérol) لعينات زيت الزيتون لمنطقتي تيزي وزو و سطيف على التوالي.

توجد اختلافات بسبب وجود انبعاثات Raman و Rayleigh في مصفوفات مضان للإثارة و الانبعاثات (MEE) تؤثر على نموذج PARAFAC .

تم إنشاء نموذج آخر لـ PARAFAC بعد تصحيحها من قبل ACI على مكعب جديد و بدون العناصر المستقلة ذات الصيلة بـ Artefact.

مكونات PARAFAC التي تم الحصول عليها سمحت فهم بعض مركبات العينات.

نتائج التحليلات المتعددة تكشف أن المؤشرات الكيماوية لزيت الزيتون تحتوي على معلومات كافية للتمييز بين مناطق إنتاج زيت الزيتون الجزائري التي تم دراستها.

الكلمات الدالة : زيت الزيتون، المناطق، مصفوفات مضان، كيميوميتري