

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté de Pharmacie

ANNÉE 2014

THÈSE N°

Huile d'argan : propriétés pharmacologiques et mise en place d'un processus de contrôle.

THÈSE POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement

le 9 mai 2014

par

Nisrine BENJELLOUN

née le 30 janvier 1988 à Safi (Maroc)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

Mme. le Professeur Christine DELAGEPrésident

M. le Professeur Serge BATTU Juge

Mme le Professeur Lengo MAMBU Directrice

Mme la Pharmacienne Félice POPOT Juge

Huile d'argan : propriétés pharmacologiques et mise en place d'un processus de contrôle.

THÈSE POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement

le 9 mai 2014

par

Nisrine BENJELLOUN

née le 30 janvier 1988 à Safi (Maroc)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

Mme. le Professeur Christine DELAGEPrésident

M. le Professeur Serge BATTU Juge

Mme le Professeur Lengo MAMBU Directrice

Mme la Pharmacienne Félice POPOT Juge



DOYEN DE LA FACULTÉ : Monsieur le Professeur Jean-Luc **DUROUX**
1^{er} VICE-DOYEN : Madame Catherine **FAGNÈRE**, Maître de Conférences
2^{ème} VICE-DOYEN : Monsieur le Professeur Serge **BATTU**

PROFESSEURS :

BATTU Serge	CHIMIE ANALYTIQUE
BENEYTOUT Jean-Louis	BIOCHIMIE ET BIOLOGIE MOLÉCULAIRE
BOTINEAU Michel	BOTANIQUE ET CRYPTOGRAMIE
BROSSARD Claude	PHARMACOTECHNIE
BUXERAUD Jacques	CHIMIE ORGANIQUE ET THÉRAPEUTIQUE
CARDOT Philippe	CHIMIE ANALYTIQUE ET BROMATOLOGIE
DELAGE Christiane	CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE
DESMOULIÈRE Alexis	PHYSIOLOGIE
DUROUX Jean-Luc	BIOPHYSIQUE, BIOMATHÉMATIQUES ET INFORMATIQUE
MAMBU Lengo	PHARMACOGNOSIE
ROUSSEAU Annick	BIOSTATISTIQUE
VIANA Marylène	PHARMACOTECHNIE

**PROFESSEURS DES UNIVERSITÉS – PRATICIENS HOSPITALIERS DES DISCIPLINES
PHARMACEUTIQUES** :

LACHÂTRE Gérard	TOXICOLOGIE
MOESCH Christian	HYGIÈNE HYDROLOGIE ENVIRONNEMENT
ROGEZ Sylvie	BACTÉRIOLOGIE ET VIROLOGIE

MAÎTRE DE CONFÉRENCES DES UNIVERSITÉS – PRATICIEN HOSPITALIER DES DISCIPLINES PHARMACEUTIQUES : (en détachement)

PICARD Nicolas PHARMACOLOGIE

MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

BASLY Jean-Philippe CHIMIE ANALYTIQUE ET BROMATOLOGIE
BEAUBRUN-GIRY Karine PHARMACOTECHNIE
BILLET Fabrice PHYSIOLOGIE
CALLISTE Claude BIOPHYSIQUE, BIOMATHÉMATIQUES ET INFORMATIQUE
CLEDAT Dominique CHIMIE ANALYTIQUE ET BROMATOLOGIE
COMBY Francis CHIMIE ORGANIQUE ET THÉRAPEUTIQUE
COURTIOUX Bertrand PHARMACOLOGIE, PARASITOLOGIE
DELEBASSÉE Sylvie MICROBIOLOGIE-PARASITOLOGIE-IMMUNOLOGIE
DEMIOT Claire-Elise PHARMACOLOGIE
FAGNÈRE Catherine CHIMIE ORGANIQUE ET THÉRAPEUTIQUE
FROISSARD Didier BOTANIQUE ET CRYPTOGRAMIE
JAMBUT Anne-Catherine CHIMIE ORGANIQUE ET THÉRAPEUTIQUE
LABROUSSE Pascal BOTANIQUE ET CRYPTOGRAMIE
LÉGER David BIOCHIMIE ET BIOLOGIE MOLÉCULAIRE
LIAGRE Bertrand BIOCHIMIE ET BIOLOGIE MOLÉCULAIRE
MARION-THORE Sandrine CHIMIE ORGANIQUE ET THÉRAPEUTIQUE
MARRE-FOURNIER Françoise BIOCHIMIE ET BIOLOGIE MOLÉCULAIRE
MILLOT Marion PHARMACOGNOSIE
MOREAU Jeanne MICROBIOLOGIE-PARASITOLOGIE-IMMUNOLOGIE
PASCAUD Patricia PHARMACIE GALÉNIQUE
POUGET Christelle CHIMIE ORGANIQUE ET THÉRAPEUTIQUE
SIMON Alain CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE
TROUILLAS Patrick BIOPHYSIQUE, BIOMATHÉMATIQUES ET INFORMATIQUE
VIGNOLES Philippe BIOPHYSIQUE, BIOMATHÉMATIQUES ET INFORMATIQUE

PROFESSEUR de LYCEE PROFESSIONNEL :

ROUMIEUX Gwenhaël

ANGLAIS

ATTACHÉ TEMPORAIRE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE :

MAMMARI Nour (1/10/13 au 31/08/14)

MICROBIOLOGIE

VEDRENNE Nicolas (1/11/13 au 31/08/14)

CHIMIE ANALYTIQUE

Remerciements :

Je tiens absolument à remercier toutes les personnes ayant participé de différentes façons à l'élaboration de ce manuscrit.

A ma directrice de thèse, Madame le professeur Lengo MAMBU,

Pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer et de juger ce travail, pour ses encouragements, ses précieux conseils et pour toutes ces heures qu'elle m'a consacrées. Pour sa patience et sa disponibilité malgré toutes les difficultés engendrées par la distance. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

A mes juges,

Madame le professeur Christine DELAGE,

Pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Veuillez trouver ici l'expression de mon profond respect.

Monsieur le professeur Serge BATTU,

Pour avoir accepté de juger ce travail. Soyez assuré de l'honneur que vous me faites.

Mademoiselle la pharmacienne Félice POPOT,

Pour m'avoir accueillie lors du stage de sixième année de pharmacie et de m'avoir initiée à cette merveilleuse profession. Pour avoir aimablement accepté de participer à ce jury de thèse. Veuillez trouver ici le témoignage de ma reconnaissance et de mes sincères remerciements.

A ma mère,

Pour ton soutien infaillible, ta présence durant toute ces années, pour ta grande patience face mon caractère changeant lors des périodes de révision. Un immense merci pour ton amour inlassable. Je te dois tout maman.

A mon père,

Pour avoir toujours cru en moi, pour m'avoir soutenue, m'avoir encouragée, accompagnée jour après jour. Pour tes réveils à l'aube pour prier pour moi, pour tes ulcères provoqués par

mes examens. Merci de tout l'amour que tu me portes.

A ma petite sœur, Yousra,

Pour ta présence malgré la grande distance qui nous sépare, pour tes encouragements, ton soutien et ton amour. Je te souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans ta vie future. Tiens bon !

A Mamali,

Merci d'avoir pris soin de moi toutes ces années, d'avoir été une amie, une mère en France. Tu trouveras ici tout mon amour et ma sincère reconnaissance.

A Mamie,

Pour tes encouragements et ton soutien sans faille. Pour m'avoir écouté réciter mes cours avec tant d'intérêt et de patience. Pour tout ton amour, merci mille fois.

A Fatima et Jamal,

Pour votre aide précieuse durant toutes ces années à Limoges. Pour votre gentillesse et votre générosité. Avec toute ma gratitude.

A toute ma famille,

Pour tous ceux qui ne sont pas nommément cités mais qui n'ont eu de cesse de me soutenir depuis le début.

A mes amis,

Réda, pour ton soutien et ton aide précieuse.

Inès, pour ta présence, tes encouragements et ton épaule dans les moments difficiles.

Anita, Slimane, Lucile, Cindy et Xavier, pour tous ces moments partagés ensemble.

Que notre amitié dure toujours.

Droits d'auteurs

Droits d'auteur réservés.

Toute reproduction sans accord exprès de l'auteur à des fins autres que strictement personnelles est prohibée.

Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « **Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification** » disponible en ligne

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/>

Table des matières

Introduction.....	19
Chapitre 1: Généralités.....	21
1. Définition.....	21
1.1. Les huiles végétales.....	21
1.1.1 Rôles.....	21
1.1.2 Besoins et recommandations.....	23
2. Composition chimique.....	24
2.1 Les composés majoritaires	24
2.1.1 Les triglycérides.....	24
2.1.2 Les acides gras.....	26
2.2 Les composés minoritaires.....	30
2.2.1 Les tocophérols.....	30
2.2.2 Les phytostérols.....	33
2.2.3 Les triterpènes.....	35
2.2.4 Les composés phénoliques.....	36
2.2.5 Les hydrocarbures et les caroténoïdes.....	37
2.2.6 Les phospholipides.....	39
2.3 Usages.....	40
3. Production et consommation mondiale	41
3.1 Les huiles raffinées.....	41
3.2 Les huiles vierges.....	44
4. Les procédés d'obtention.....	50
4.1 Des graines oléagineuses aux huiles.....	50
4.1.1 La trituration.....	51
4.1.2 Le raffinage.....	53
4.2 Procédés d'obtention de l'huile d'olive.....	59
4.3 Procédés d'obtention de l'huile d'argan.....	61
4.3.1 Procédé d'extraction artisanale.....	63
4.3.2 Procédé d'extraction par presse mécanique.....	64
4.3.3 Procédé d'extraction industrielle.....	66
4.4 Les déterminants de la qualité.....	66
4.4.1 Caractéristiques qualitatives des huiles alimentaires.....	66
4.4.2 Caractéristiques sensorielles.....	68

Chapitre 2 : Valorisation de l'huile d'argan.....	73
1. L'arganier.....	73
1.1 Classification phylogénétique.....	73
1.2 Présentation.....	73
1.3 Cycle phénologique.....	74
1.3.1 Floraison.....	74
1.3.2 Pollinisation.....	75
1.3.3 Fructification.....	75
1.4 Usages locaux.....	76
2. L'arganeraie, un domaine en danger.....	79
3. Propriétés de l'huile d'argan et de ses coproduits.....	80
3.1 Propriétés nutritionnelles.....	80
3.2 Propriétés pharmacologiques.....	81
3.2.1 Usages traditionnels.....	81
3.2.2 Potentialités thérapeutiques.....	81
3.2.3 Usage cosmétique.....	91
3.2.4 Potentialités thérapeutiques du tourteau d'argan.....	106
Chapitre 3: L'oxydation des huiles végétales.....	110
1. L'oxydation des huiles.....	110
1.1 Les mécanismes de l'oxydation des huiles.....	111
1.2 Produits primaires de la réaction d'oxydation.....	117
1.3 Formation des produits secondaires d'oxydation.....	117
1.4 L'impact de l'oxydation sur les huiles.....	118
2. Les méthodes de mesure de l'oxydation.....	118
2.1 Mesure des composés primaires d'oxydation.....	119
2.2 Mesure des composés secondaires d'oxydation.....	119
2.3 Mesure de l'oxydation par des tests de vieillissements accélérés.....	123
3. Facteurs affectant l'oxydation de l'huile.....	124
4. Nature et mode d'action des antioxydants.....	127
4.1 Mécanismes d'action des antioxydants préventifs.....	127
4.2 Mécanismes d'action des antioxydants «briseurs de chaînes».....	128
4.3 Mécanismes d'action mixtes.....	129
4.4 Effets synergiques d'autres composés.....	129
5. La réaction de Maillard.....	130
Chapitre 4 : Contrôles de qualité et de pureté de l'huile d'argan.....	135
1. Réalisation des échantillons.....	135
1.1 Collecte.....	135
1.2 Conditionnement.....	135
1.3 Transport et stockage.....	135

2. Méthodes analytiques.....	136
2.1 Degré d'altération : détermination de l'acidité [ISO 660].....	136
2.2 Degré d'oxydation de l'huile.....	138
2.2.1 Détermination de l'indice de peroxyde [ISO 3960].....	138
2.2.2 Détermination de l'absorbance E232 et E270 par spectrophotométrie UV [ISO 3656].....	140
2.3 Détermination de la teneur en eau et en matière volatiles [ISO 662].....	142
2.4 Détermination de la teneur en impuretés insolubles [ISO 663].....	143
2.5 Détermination de l'indice d'iode [ISO 3961].....	144
2.6 Détermination de l'indice de saponification [ISO 3657].....	146
3. Analyses complémentaires.....	148
3.1 Analyse des acides gras [ISO 5509].....	148
3.2 Analyse des acides gras <i>trans</i> [ISO 5509].....	150
3.3 Détermination de la composition stérolique [ISO 6799].....	151
3.4 Analyse des tocophérols [ISO 9936].....	153
4. Analyse sensorielle de l'huile d'argan.....	155
4.1 Vue.....	155
4.2 Odorat.....	156
4.3 Toucher.....	157
4.4 Goût.....	158
5. Analyses de pureté.....	158
<i>Conclusion et Recommandations</i>	162
Références bibliographiques.....	166
Serment de Galien.....	181
Résumé.....	182

Liste des abréviations :

Ac : Acide

AE : Apport énergétique

AG : Acide gras

AGE : Acides gras essentiels

AGMI : Acide gras mono-insaturé

AGPI : Acide gras poly-insaturé

AGS : Acide gras saturé

ALAT : Alanine amino-transférase

ANC : Apports nutritionnels conseillés

Apo : Apolipoprotéine

ASAT : Aspartate amino-transférase

ATP : Adénosine triphosphate

β -FGF : Basic fibroblast grow factor

CL : Concentration létale

CLHP : Chromatographie liquide haute performance

COI : Comité Oléicole International

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

DHA : Acide docosahexaénoïque

DHT : Dihydrotestostérone

DL : Dose létale

EPA : Acide eicosapentaénoïque

ERO : Espèces réactives de l'oxygène

GAG : Glycosaminoglycanes

HDL : High density lipoprotein

HPA : Huile de presse alimentaire

HPC : Huile de presse cosmétique

IP : Indice de peroxyde

LDL : Low density lipoprotein

LOX : Lipooxygénase

NFS : Numération formule sanguine

NM : Norme marocaine

PON1 : Paraoxonase plasmatique 1

PDGF : Platelet derived grow factor

PE : Polyester

RL : Radicaux libres

RLO : Radicaux libres de l'oxygène

Sens : Photosensibilisateurs

TG : Triglycérides

TGF : Transforming growth factor

UE : Union Européenne

VO : Voie orale

Liste des illustrations

- **Table des figures**

Figure- 1 : Exemple d'un acide gras saturé : l'acide palmitique, 16 atomes de carbone

Figure- 2 : Exemple d'acide gras poly-insaturé : l'acide arachidonique

Figure-3 : Structure d'un triglycéride

Figure-4 : Position stéréospécifique dans la représentation de Fisher

Figure-5 : Structure de l'acide stéarique

Figure-6 : Structure de l'acide oléique

Figure-7 : Structure de l'acide linoléique

Figure-8 : Structure de l'acide linoléique

Figure-9 : Comparaison de la teneur des matières grasses alimentaires en acides gras

Figure-10 : Structure des tocophérols et des tocotriénols

Figure-11 : Stérols de l'huile d'argan

Figure- 12 : Terpènes et méthylstérols de l'huile d'argan

Figure- 13 : Structure du squalène

Figure-14 : Molécule du β -carotène

Figure-15: Structures des différents types de phospholipides

Figure- 16 : Consommation mondiale des huiles végétales en 2011

Figure-17 : Distribution d'*Argania spinosa*

Figure-18 : Répartition de la production de l'huile d'argan par région

Figure-19 : Evolution de l'exportation de l'huile d'argan

Figure-20 : Evolution du prix de l'huile d'argan

Figure-21 : Schéma de trituration des huiles végétales

Figure- 22 : Procédé du raffinage chimique des huiles végétales brutes

Figure-23 : Procédé de fabrication de l'huile d'olive

Figure-24 : Procédés (mécanique et artisanal) d'extraction de l'huile d'argan

Figure-25 : Huile d'argan alimentaire et cosmétique

Figure-26 : Etapes d'extraction artisanale de l'huile d'argan

Figure-27 : Les étapes d'extraction de l'huile d'argan par presse mécanique

Figure-28 : *Argania spinosa*

Figure-29 : Succession des interactions cellulaires dans l'athérosclérose

Figure-30 : Pourcentage de viabilité cellulaire de la lignée PC3 en fonction des concentrations en extrait de polyphénols de l'huile d'argan. Effet antiprolifératif des polyphénols sur les PC3

Figure-31 : Effet antiprolifératif des polyphénols sur les DPC1.

Figure-32 : Schématisation simplifiée du vieillissement de la peau.

Figure-33 : Voies biochimiques impliquées dans la production et le métabolisme de radicaux libres de l'oxygène (RLO)

Figure-34 : Effet de différentes concentrations en peptides d'argan sur la prolifération des kératinocytes

Figure-35 : Effet de différentes concentrations en peptides d'argan sur la prolifération des fibroblastes

Figure-36 : Fibroblaste jeune

Figure-37 : Fibroblaste sénescence

Figure-38 : Sénescence photo-induite + insaponifiable d'argan à 3µg/ml

Figure-39 : Mesure de la capacité de rétraction des fibroblastes dans une matrice de collagène

Figure-40 : Etude de la libération spontanée de TGFβ1 par les kératinocytes humains en culture

Figure-41 : Analyse de la hauteur épidermique sur un sujet après coloration Hémalun Eosine

Figure-42 : Structure des saponines de l'arganier

Figure-43 : Réaction d'oxydation d'un acide gras

Figure-44 : Schéma des voies catalytiques de l'oxydation de l'acide linoléique en 13-hydroperoxyde et/ou 9-hydroperoxyde par la lipoxygénase

Figure-45 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'auto-oxydation des huiles

Figure-46 : Schématisation de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés

Figure-47 : Mécanisme de formation des hydroperoxydes du linoléate

Figure-48 : Mécanisme d'action d'un antioxydant phénolique vis-à-vis d'un radical acide

Figure-49 : Principales étapes de la réaction de Maillard gras

Figure-50 : Addition nucléophile d'une fonction amine sur la fonction carbonyle d'un sucre réducteur (D-glucose) lors de la première étape de la réaction de Maillard

Figure-51 : Formation du composé d'Amadori dans la réaction de Maillard entre le glucose et un composé aminé

Figure-52 : Formation du composé de Heyns au cours de la réaction de Maillard

Figure-53 : Exemple d'un chromatogramme des acides gras d'huile d'argan

Figure-54 : Exemple d'un chromatogramme des stérols d'huile d'argan

- **Liste des tableaux :**

Tableau-1 : Valeurs nutritionnelles basées sur 100 grammes des huiles végétales

Tableau-2 : Fréquence de substitution de l'alcool du glycérol par les acides gras

Tableau-3 : Composition en acides gras des principales huiles végétales

Tableau-4 : Teneur en tocophérol de quelques huiles végétales

Tableau-5 : Composition en stérols des huiles végétales

Tableau-6 : Teneur en triterpènes de quelques huiles végétales

Tableau-7: Teneur en hydrocarbures de quelques huiles végétales

Tableau-8 : Composition en phospholipides des huiles végétales

Tableau-9 : Production mondiale d'oléagineux et principaux producteurs

Tableau- 10 : Production mondiale d'huile d'olive

Tableau-11 : Type de forme de l'amande et pourcentage en huile

Tableau-12 : Constituants indésirables dans les huiles brutes éliminés au cours du raffinage

Tableau-13: Comparaison des teneurs en tocophérols et phytostérols totaux avant et après raffinage de l'huile

Tableau-14 : Données physico-chimiques de classification des huiles d'argan et d'olive

Tableau-15 : Spécification des huiles raffinées

Tableau-16 : Différents mécanismes de l'oxydation des huiles

Tableau-17: Les types de décomposition des hydroperoxydes

Tableau-18 : Produits issus de la décomposition des hydroperoxydes du linoléate

Tableau-19 : Réactivité à l'oxydation des acides gras insaturés

Tableau-20 : Masse d'huile et Volume du réactif selon l'indice d'iode présumé

Tableau-21 : Pourcentage en acides gras de quelques huiles alimentaires

Tableau-22 : Pourcentage et temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse des stérols contenus dans l'huile d'argan

Tableau-23 : Teneur de quelques huiles en Campesterol

INTRODUCTION

L'arganier (*Argania spinosa*, Skeels (L.), Sapotaceae) est un arbre endémique du Sud-ouest marocain, où il joue un rôle socio-économique et écologique de premier ordre.

Celui-ci se manifeste de façon directe par la production de l'huile d'argan, de fourrage (feuille, pulpe, tourteaux) et de bois et de manière indirecte via les productions agricoles et les trois millions de personnes dont l'arganeraie assure la subsistance.

Son rôle environnemental quant à lui, est dû principalement aux racines primaires et secondaires de l'arganier car l'arganeraie est considérée aujourd'hui comme une ceinture verte contre la désertification. En effet, la destruction de cet arbre entraînerait certainement de graves bouleversements au niveau de l'écosystème et exposerait des millions de ruraux à l'exode rural.

Alors que jusqu'aux années 1990 l'huile d'argan, très abordable, constituait la principale source de matières grasses du régime amazigh (population berbère marocaine), son prix et son abondance dans certaines régions du Maroc la reléguait à une place de deuxième ordre jusqu'à en faire une source d'éclairage dans les villages dénués d'électricité. Sa production traditionnelle et sa consommation étaient alors réservées au cercle familial.

Aujourd'hui, cette huile est largement connue pour ses effets bénéfiques pour la santé humaine démontrés par plusieurs études scientifiques. Ses caractéristiques font de ce produit l'une des huiles les plus chères au monde (son prix peut atteindre jusqu'à 100 euros le litre).

Mais si l'huile d'argan est un produit intéressant d'un point de vue nutritionnel, c'est tout d'abord grâce à sa teneur en acides gras et en insaponifiables puisque celle-ci renferme 80 % d'acides gras insaturés (oméga 9 et oméga 6).

Outre sa composition particulière, elle puise ses caractéristiques dans ses composés minoritaires tels que les tocophérols (elle en contient deux fois plus que l'huile d'olive), les phytostérols, le squalène et les triterpènes.

En plus de sa valeur nutritionnelle, elle est également dotée de nombreuses propriétés pharmacologiques et cosmétologiques. En effet, des travaux de recherche récents ont démontré des effets bénéfiques pour le bien être et dans la prévention des maladies cardiovasculaires en mettant en exergue ses propriétés hypocholestérolémiantes, hypolipidémiantes, hydratantes, régénérantes mais également anti-oxydantes.

L'huile d'argan est directement issue des amandons des fruits de l'arganier. En effet, selon la norme marocaine (Snima, 2003 ; service de la normalisation industrielle

marocaine), elle doit être produite uniquement par des procédés physiques sans recourir à des étapes de raffinage. L'absence de cette étape permet à l'huile d'argan de conserver tous ses antioxydants.

Le procédé d'extraction des amandons d'arganier peut conduire à deux types d'huile : la première à usage alimentaire, la seconde à usage cosmétique.

L'huile alimentaire est produite par pressage à froid des amandons préalablement torréfiés pendant quelques minutes alors que l'huile à usage cosmétique est produite par la même technique, mais à partir d'amandons non torréfiés.

Mais du fait de sa richesse en acides gras insaturés, l'huile d'argan est sujette à l'oxydation. Ce phénomène est un ensemble complexe de réactions qui se produisent en présence d'oxygène et qui conduisent à ce que l'on appelle couramment le rancissement.

L'oxydation conduit à la diminution de la valeur nutritionnelle et organoleptique, la formation des composés parfois cytotoxiques et mutagènes ainsi qu'une diminution de la valeur marchande qui déprécie la qualité du produit.

Les statistiques officielles de l'huile d'argan fournies par l'établissement autonome de contrôle et de coordination des exportations (EACCE) montrent que la consommation nationale et l'exportation sont en pleine évolution. Ainsi, l'exportation de l'huile d'argan progresse régulièrement, elle atteignait plus de 720 tonnes en 2010/2011 soit une valeur moyenne de 464 millions de dirhams (environ 45 millions d'euros).

Pour pérenniser une telle position, la contrepartie est la capacité d'assurer une qualité constante et, en conséquence, de pouvoir assurer l'authenticité de l'huile d'argan mais également d'en détecter les fraudes.

Dans ce manuscrit, la première partie concerne la composition chimique, la consommation et la production des huiles végétales dans le monde et celle de l'huile d'olive et l'huile d'argan au Maroc.

Les techniques d'obtention des huiles végétales en général et celles de l'huile d'olive et d'argan seront abordées par la suite.

Après la présentation de l'arganier et de ses utilisations traditionnelles, ce travail tentera de mettre en exergue les intérêts nutritionnels, pharmacologiques et cosmétiques associés à l'huile d'argan.

Enfin, avant la description des contrôles applicables à cette huile, une partie sera consacrée à l'étude des phénomènes d'oxydation responsables de l'altération des corps gras au cours du temps.

Chapitre 1 : Généralités

1. Définition

1.1. Les huiles végétales

Les lipides ou corps gras alimentaires comprennent aussi bien les huiles que les graisses d'origine végétale ou animale. On les différencie généralement par leur point de fusion. En effet, les huiles sont des corps gras liquides à 15°C, alors que les graisses sont plus ou moins solides à cette même température (Lecerf, 2011).

Les huiles alimentaires d'origine végétale sont obtenues par extraction des graines oléagineuses (soja, colza, tournesol, argan, arachide, etc...) ou de fruits oléagineux comme l'huile de coprah, olive, palme, obtenue respectivement à partir de la noix de coco, de l'olivier, et du palmier à huile. Les corps gras d'origine animale quant à eux, proviennent de la graisse de porc (saindoux) ou des bovins (suif), mais essentiellement de certains produits de la pêche en haute mer (morue, baleine). Les corps gras de ces derniers sont dotés d'une grande valeur nutritionnelle de par leur teneur élevée en acides gras essentiels, ce qui les prédestine à une consommation spécifique limitée, le plus souvent à caractère pharmaceutique (Benabid, 2009).

1.1.1. Rôles

Les corps gras jouent trois rôles essentiels (Combe et Castera, 2010 ; Legrand, 2010) : Ils sont une source d'énergie, une source d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles et possèdent également un rôle structurant important.

1.1.1.1. Source d'énergie

Le rôle nutritionnel des huiles alimentaires est lié à leur apport énergétique -Tableau-1- puisqu'un gramme de lipides apporte environ 9 kcal. Ce rôle énergétique est principalement assuré par les acides gras saturés, mais également par les acides gras insaturés qui génèrent de l'ATP grâce à leur potentiel d'oxydation biologique (β oxydation).

Tableau-1 : Valeurs nutritionnelles basées sur 100 grammes des huiles végétales (MAC-OIL 2009).

	Argan	Olive	Tournesol	Arachide	Soja	Colza
Lipides totaux	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Saturés totaux	18,0	14,0	11,3	19,5	14,5	7,0
Mono insaturés	48,0	69,0	25,0	52,0	23,5	63,5
Total polyinsaturés	30,0	12,0	60,5	27,5	66,5	30,5
Valeur énergétique (Kcal)	899	899	899	899	899	899
Valeur énergétique (KJ)	3761	3761	3761	3761	3761	3761

Nous pouvons ainsi observer que toutes les huiles sont composées à 99.9% de lipides. Sachant que chaque gramme de lipide apporte environ 9 kcal, 100 gr d'huile apporte donc environ 899 kcal soit 3761 KJ.

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique. Lorsque les atomes de carbone portent le maximum d'hydrogènes possible, toutes les liaisons entre les carbones sont simples et l'acide gras est alors dit saturé (AGS).

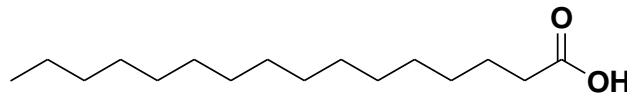


Figure-1 : Exemple d'un acide gras saturé : l'acide palmitique, 16 atomes de carbone.

L'acide gras insaturé comporte une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Il est dit mono-insaturé (AGMI) lorsque la molécule ne comporte qu'une seule double liaison, et poly-insaturé (AGPI) lorsqu'il en comporte plus.

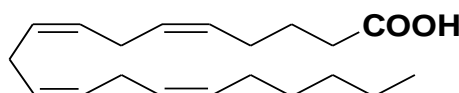


Figure-2 : Exemple d'acide gras poly-insaturé : l'acide arachidonique (20 atomes de carbone et 4 insaturations).

1.1.1.2. Source d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles

Les huiles végétales représentent une source intéressante d'acides linoléiques (C18 : 2 n-6 ou oméga 6) qu'on retrouve dans l'huile d'argan, de tournesol... et α -linoléique (C18: 3 n-3 ou oméga 3) dans l'huile de soja ou de colza par exemple.

Ces AGPI sont dits essentiels, car ils sont indispensables pour le bon fonctionnement du corps humain, ils doivent donc être apportés par l'alimentation. En effet, les acides linoléique et α -linoléique sont les deux précurseurs respectifs des acides gras oméga 6 et oméga 3, tels que l'acide arachidonique (C20: 4 n-6), l'EPA (acide eicosapentaénoïque) (C20: 5 n-3) et le DHA (acide docosahexaénoïque) (C22: 6 n-3). Ces derniers jouent un rôle essentiel au niveau de plusieurs processus comme l'agrégation plaquettaire, l'inflammation, l'immunité, etc...(Lecerf et Vancassel, 2011). Ces huiles sont également la source principale de la vitamine E.

1.1.1.3. Rôle structural

Les glycérides, sous la forme de phospholipides, constituent l'ossature des membranes cellulaires. Les AGPI apportés par les huiles végétales et leurs dérivés métaboliques contribuent à la structure des membranes cellulaires. Les principaux AGPI intervenant sont les acides linoléique (C18:2 n-6) ; arachidonique (C20:4 n-6) et docohexaénoïque (C22:6 n-3) (Lecerf et Vancassel, 2011).

1.1.2. Besoins et recommandations

Les apports nutritionnels conseillés (ANC) sont basés sur les besoins physiologiques et les aspects physiopathologiques des acides gras (Martin, 2001 ; Combe et Castera, 2010). A titre d'exemple, il est recommandé pour un adulte consommant 2000 kcal, de choisir ses corps gras équilibrés comme suit :

Lipides totaux : 35-40 % de l'apport énergétique (AE), répartis de la façon suivante :

- AGS totaux : ≤ 12 %, dont ≤ 8 % pour la somme : C12: 0 (acide laurique) + C14: 0 (acide myristique) + C16: 0 (acide palmitique) ;
- AGMI : 15-20 % de C18: 1 n-9 (acide oléique) ;

- AGPI : 4 % de C18: 2 n-6 (acide linoléique), 1 % de C18: 3 n-3 (acide α -linoléique) ; 250 mg d'EPA et 250 mg de DHA.

Concernant les acides gras *trans*, la limite maximale est maintenue à 2 % de l'apport énergétique.

2. Composition chimique

Les huiles végétales sont principalement composées de triglycérides (90-99 %) eux-mêmes essentiellement constitués d'acides gras (90-95 %), de glycérol (3-5 %), et de composés minoritaires naturels (1-5 %) regroupant des molécules de structure variées tels que les stérols, les tocophérols, les caroténoïdes ou les phospholipides (0,1 à 0,2 %) (Evrard et al., 2007).

2.1. Les composés majoritaires

2.1.1. Les triglycérides

Les triglycérides ou triacylglycérols (TG) représentent la partie majoritaire des graisses alimentaires. Ils sont composés d'une molécule de glycérol dont les trois fonctions alcool sont estérifiées par trois acides gras semblables ou différents (Figure-3). Selon la combinaison et l'assemblage des acides gras sur le glycérol, le glycéride aura une structure différente et pourra être monoglycéride, diglycéride ou triglycéride.

Chaque huile est caractérisée par la composition en acides gras de l'espèce végétale dont elle est extraite.

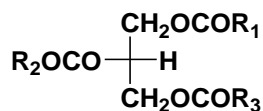


Figure-3 : Structure d'un triglycéride.

Les triglycérides les plus fréquemment rencontrés dans l'huile d'argan, classés en fonction de leur estérification sont :

- OOO : estérification du glycérol par trois acides oléique.

- LLO : estérification du glycérol par deux acides linoléiques et un acide oléique externe.
- POL : estérification du glycérol par un acide palmitique, un acide oléique interne et un acide linoléique.
- OOL : estérification du glycérol par deux acides oléiques et un acide linoléique externe.
- POO : estérification du glycérol par un acide palmitique externe et deux acides oléiques (Maurin et al., 1992).

Les acides gras en position 2 du glycérol sont généralement insaturés et sont représentés principalement par les acides linoléique, oléique et linoléique. Cependant, certains TG renferment des acides gras saturés en position 2. Ceci est rencontré uniquement lorsqu'il existe une concentration très élevée en acides gras saturés dans la matière grasse (Kiritsakis et Christie, 2000). Pour l'huile de Colza par exemple, 62 % de l'acide α -linoléique est en position 2, 27 % seulement en ce qui concerne l'huile de soja.

L'analyse stéréospécifique (Hilali, 2008) de la fraction triglycéridique de l'huile d'argan a montré que les acides gras saturés (palmitique et stéarique) sont très fréquemment substitués au niveau des positions externes 1 (Sn-1) ou 3 (Sn-3) (Figure-4). L'acide linoléique occupe en majorité la position (Sn-2) (Tableau-2).

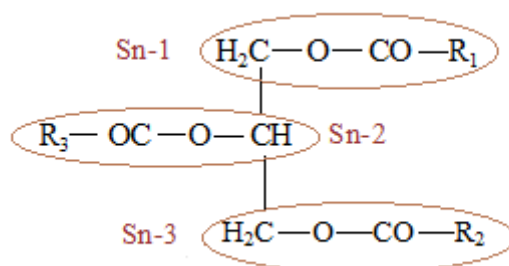


Figure- 4 : Position stéréospécifique dans la représentation de Fisher.

Tableau- 2: Fréquence de substitution de l'alcool du glycérol par les acides gras
(Khalouki et al., 2005 ; Hilali, 2008).

	Sn-1	Sn-2	Sn-3
Palmitique	54,0	9,4	3,6
Stéarique	19,4	1,7	78,9
Oléique	33,3	39,7	27,9
Linoléique	29,5	40,0	30,5

2.1.2. Les acides gras

Les huiles végétales se définissent essentiellement par leur composition en acides gras (Lecerf, 2011). Celle-ci est très différente d'un corps gras à l'autre (tableau-3). Les huiles végétales n'ont cependant pas une composition fixe puisqu'elles varient selon les arrivages, la génétique, la culture des plantes et les saisons.

Comme décrit précédemment, les acides gras sont classés en trois groupes (Evrard et al., 2007) :

— **Les acides gras saturés (AGS)**, chaînes hydrocarbonées sans insaturation (ou double liaison), avec principalement des longueurs de chaîne comprises entre 14 (acide myristique) et 18 atomes de carbone (acide stéarique) (Figure- 5).

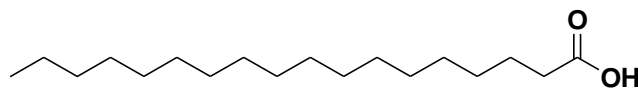


Figure- 5 : Structure de l'acide stéarique.

— **Les acides gras mono-insaturés (AGMI)**, chaînes hydrocarbonées comportant une double liaison (figure- 6). Le principal représentant de cette série est l'acide oléique (C18: 1, n-9 ou ω 9).

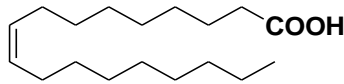


Figure- 6 : Structure de l'acide oléique.

—**Les acides gras polyinsaturés (AGPI)**, chaînes hydrocarbonées comportant plusieurs doubles liaisons (Figure- 7). Les acides linoléiques (C18: 2 n-6 ou ω 6) et α -linoléique (C18: 3 n- 3 ou ω 3) en font partie et représentent les acides gras essentiels et indispensables (Combe et Castera, 2010).

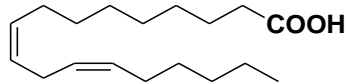


Figure- 7 : Structure de l'acide linoléique.

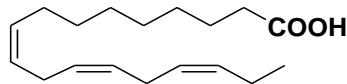


Figure- 8 : Structure de l'acide linoléique.

Les huiles végétales peuvent ainsi être regroupées en fonction de la nature de leurs acides gras majoritaires (ou spécifiques) : oléiques, linoléiques ou α -linoléique (Lecerf, 2011 ; Vigneron et al., 2006).

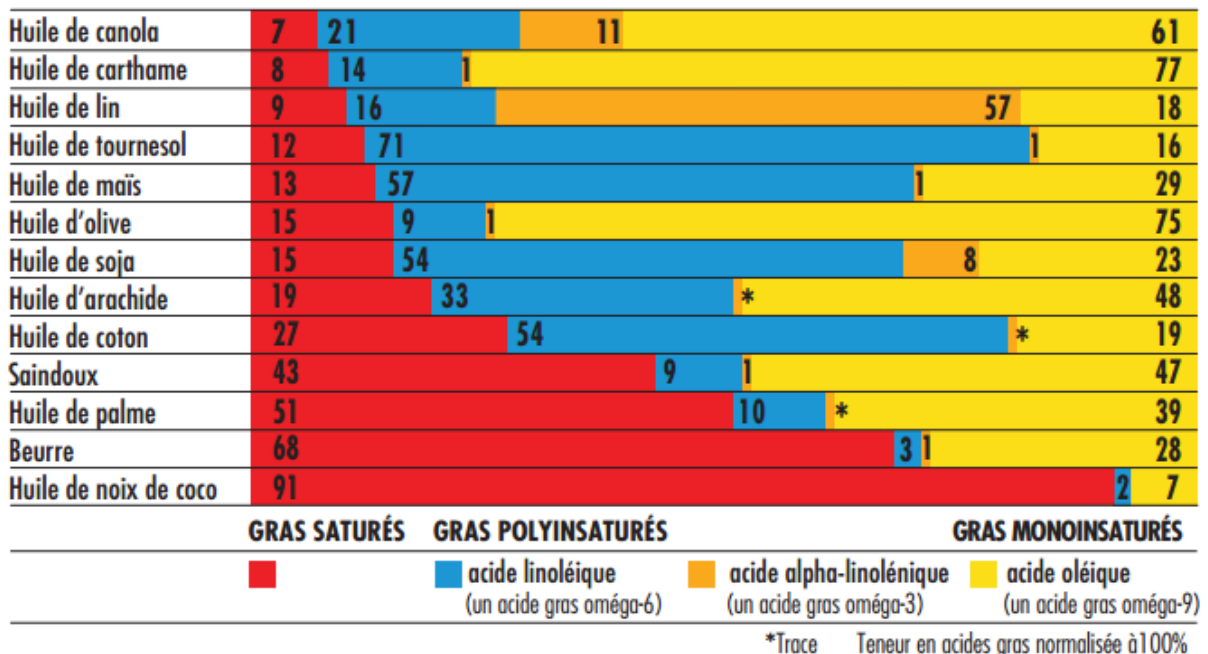


Figure- 9 : Comparaison de la teneur des matières grasses alimentaires en acides gras (Pros pilot plant corporation).

—**Les huiles à teneur élevée en acides oléiques (AGMI C18: 1, ω 9)** : telles que l'huile d'olive (75%), de carthame (77%).

— **Les huiles à teneur élevée en acides linoléiques (AGPI, C18: 2, ω 6)** : telles que l'huile de tournesol (71%), de maïs (57%).

— **Les huiles à teneur élevée en acides α -linoléiques (AGPI, C18: 3, ω 3)** : telles que l'huile de lin (57%).

—**Les huiles à teneur élevée en acides gras type oléiques-linoléiques (AGMI C18: 1, ω 9 et AGPI, C18: 2, ω 6)** : telles que l'huile d'argan (Charrouf et Guillaume, 2008a) ou d'arachide.

Ainsi, l'huile d'argan est très riche en acide gras insaturés de type oléique-linoléique. D'ailleurs, ces acides en représentent des fractions importantes, à savoir 45 et 35 %, respectivement (Charrouf et Guillaume, 2008a ; El monfalouti et al., 2010). Ce sont notamment ces acides gras qui confèrent à l'huile d'argan certaines propriétés développées en seconde partie.

Les acides gras saturés rencontrés dans l'huile d'argan sont l'acide stéarique (5 %) et l'acide palmitique (14 %) (Tableau-3).

La composition en acide gras de l'huile d'argan est donc très différente de celle de l'huile d'olive qui renferme 75 % d'acide oléique (Charrouf et Guillaume, 2010) mais paraît similaire à celle de l'huile d'arachide et de sésame (Tableau-3).

Tableau-3: Composition en acides gras des principales huiles végétales. Source a: CODEX 2003; b: Lecerf 2011; c: COI 2009; d: SNIMA 2003.

	Tournesol ^a	Soja ^a	Colza ^a	Noisette ^b	Noix ^b	Arachide ^b	Olive ^c	Argand ^d
Ac. Palmitique C 16 :0	5-7	8-13	1-5	5-9	6-8	8-13	8-14	11,5
Ac. Margarique C 17:0	0,1	-	-	-	<0,1	<0,1		<0,1
Ac. Stéarique C18:0	46	25	1-2	14	1-3	3-4	3-6	4,3-7,4
Ac. Arachidique C20:0	< 1	<1,2	<1	<0,3	<0,3	1-2	<0,5	0,3-0,5
Ac. Béhénique C22:0	<1	<0,5	<0,5	-	<0,2	2-4	<0,9	<0,2
Ac. Gras Saturés	1-11	12-20	2-8	6-13	7-11	15-25	13-22	14-24
Ac. Palmitoléique C16:1 n-7	0,4	<0,2	<1	<0,3	<0,2	<0,3	<1	0,1
Ac. Oléique C18:1 n-9	15-25	17-26	55-62	66-83	14-21	48-66	61-80	43-49,1
Ac. Gadoléique C20:1 n-11	<0,5	<0,4	1-2	-	<0,3	1-2	<0,4	0,4-0,5
Ac. Erucique C22:1 n-9	-	-	<1	-	-	-	-	-
Ac. Gras Monoinsaturés	16-26	18-27	56-65	66-83	14-21	49-68	62-81	43-51
Ac. Linoléique C18:2 n-6	62-70	50-62	18-22	8-25	54-65	14-28	3-14	28-36
Ac. Linoléique C18:2 n-3	0,2	4-10	8-10	<0,6	9-15	<0,3	<1	<0,4
Ac. Gras Polyinsaturés	62-70	54-72	26-32	9-26	63-80	14-28	4-15	28-37

En comparaison aux autres huiles végétales, les huiles de Soja et de Colza sont riches en acide α -linoléique. En plus de ce dernier, ces huiles renferment également de l'acide linoléique ainsi que de l'acide oléique (Lecerf, 2011). Les huiles d'argan, olive et tournesol ne renferment que 0,1 à 1 % de cet acide.

En matière d'acides gras saturés, c'est l'huile de palme qui arrive en tête avec plus de 45 %. Elle est suivie par les huiles d'arachide, d'olive et d'argan qui en contiennent en général entre 8 et 15 %. L'huile de colza est celle qui en contient le moins (Vigneron et al., 2006).

2.2. Les composés minoritaires

Ils représentent 1 à 5 % de la composition totale d'une huile végétale et sont constitués d'éléments très variés (Harwood et al., 2000). Ces composés jouent un rôle nutritionnel de première importance.

Ils sont constitués de deux fractions : une fraction insaponifiable et une fraction soluble. Les tocophérols, stérols et caroténoïdes appartiennent à la fraction insaponifiable (dénommée ainsi, car elle ne peut pas réagir avec une base pour donner du savon). Les composés mineurs de la fraction soluble sont innombrables et sont responsables, non seulement d'une grande partie des propriétés des huiles, mais également de leur goût et de leur trouble (exemples : phénols simples et polyphénols, sécoïridoïdes ...).

Une majeure partie des caractéristiques biologiques des huiles, et en particulier de l'huile d'argan et l'huile d'olive, sont attribuées à la partie insaponifiable (Adlouni, 2010 ; Lecerf, 2011). En effet, de nombreuses études expérimentales comparant l'effet nutritionnel d'une huile d'olive raffinée et d'une huile d'olive vierge ont démontré que la différence observée était liée à la présence de polyphénols, de phytostérols et de tocophérols (Covas et al., 2006 ; Combe et Castera, 2010).

Concernant l'huile d'argan, sa fraction insaponifiable ne dépasse pas 1,1 %. Elle est constituée d'éléments « nobles » dont la composition varie entre 6,5 % et 37,5 %. Les tocophérols représentent 7,5 % de la partie insaponifiable. Ils jouent un rôle important dans la stabilité de l'huile en cours de stockage ou de traitements culinaires. Elle contient aussi des hydrocarbures et des carotènes (37,5 %), des triterpènes (20 %), des méthyl-stérols et stérols (20 %) et des xanthophylles (6,5 %) (Charrouf et Guillaume, 1999). La recherche de la provitamine (A) sous forme de trans-béta-carotène dans l'huile d'argan s'est avérée négative (Collier, 1974).

2.2.1. Les tocophérols

Les tocophérols désignent un ensemble de molécules composées d'un noyau 6-OH-chromane, et d'une chaîne latérale à 16 atomes de carbone, de structure isoprénique (Verleyen, 2002 ; Hilali, 2008). La chaîne carbonée existe sous deux formes : une forme comprenant trois insaturations : ce sont les tocotriénols ; et la forme totalement saturée qui caractérise les tocophérols (Figure-10).

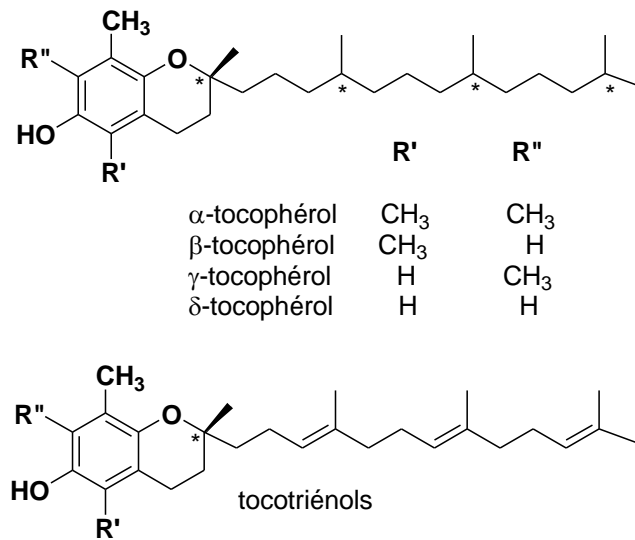


Figure- 10 : Structure des tocophérols et des tocotriénols (Laguerre et al., 2007).

Quatre groupes de tocophérols peuvent être rencontrés au niveau d'une huile végétale (α , β , γ , et δ) (DellaPenna et al., 2006). Ceux-ci participent à la conservation des huiles et possèdent des propriétés anti-oxydantes grâce à leur capacité à piéger les radicaux libres (Vara-ubol et Bowers, 2001; khallouki et al., 2003; Reboul et al., 2007; Reiter et al., 2007; Charrouf et Guillaume, 2008b). De plus, ces composés peuvent constituer un critère analytique pour le contrôle de la pureté d'une huile.

L'huile d'argan est remarquablement riche en tocophérols (Charrouf et Guillaume, 2010) puisqu'elle en contient entre 600 et 900 mg/kg (Hilali et al., 2005; Charrouf et al., 2007a). Cette valeur est comparée dans le Tableau-4 à la teneur en tocophérols de quelques huiles végétales comme l'huile d'olive (68-244 mg/kg), l'huile de tournesol (400-1600 mg/kg) ou de maïs (300-3810 mg/kg).

Tableau-4 : Teneur en tocophérol de quelques huiles végétales

	Tocophérols (mg/Kg)					Source
	α	B	γ	Δ	Totaux	
Argan	18-75	1-5	640-810	54-110	600-900	Snima 2003
Olive	63-227	0-2	5-15	-	68-244	COI 2009
Colza	100-400	0-150	180-780	-	400-2700	Codex 2003
Tournesol	400-1000	0-2	5-15	-	400-1600	Codex 2003
Soja	10-360	0-50	90-2400	-	560-3400	Codex 2003
Maïs	20-600	0-370	60-2500	0-250	300-3810	Codex 2003
Coco	0-8	0-11	0-15	0-44	0-50	Codex 2003
Palme	2-190	0-240	0-500	2-350	90-1500	Codex 2003
Arachide	180	100	220	-	460	Lecerf 2011

Les quatre principaux tocophérols isolés de l'huile d'argan sont : les α -tocophérols, les β -tocophérols, les γ -tocophérols, et les δ - tocophérols (Khalouki, 2003 ; Hilali et al., 2005). La comparaison de la teneur de l'huile d'argan en différents types de tocophérol par rapport à la teneur en ces même composés d'autres huiles met bien en exergue la richesse de l'huile d'argan en γ - tocophérols (640-810 mg/kg). En effet, seules les huiles de soja (90-2400) et de maïs (60-2500) peuvent présenter des taux supérieurs en γ -tocophérol.

Cette donnée conjuguée à sa faible teneur en acide linoléique, très sensible à l'oxydation, lui confère une grande stabilité pendant la conservation (Rahmani, 2005 ; Charrouf et al., 2008b ; Adlouni, 2010) puisque le γ -tocophérol a montré une activité antioxydante très élevée in vitro (Khallouki et al., 2003 ; Reboul et al., 2007 ; Charrouf et Guillaume, 2008b).

L'huile de tournesol quant à elle, renferme principalement l' α -tocophérol (vitamine E) qui est aussi la forme prédominante dans l'huile d'olive (Tableau-4).

Le pouvoir vitaminique des tocophérols est lié à la teneur en vitamine E (α -tocophérol). Ce tocophérol est le plus fréquent dans la nature et le plus actif biologiquement. Les β et γ -tocophérols ont une activité vitaminique réduite (respectivement 30 et 15 % environ de l'activité de la forme α). Le δ -tocophérol quant à lui, est pratiquement inactif. Ainsi, il est convenu d'exprimer la teneur en vitamine E en α -tocophérol Equivalent (α -Tocophérol).

D'autres composés voisins des tocophérols existent dans la nature, ce sont les tocotriénols (α , β , γ , et δ). Il est à noter que deux les type α et β possèdent une certaine activité vitaminique (respectivement 20 et 5 % environ de l'activité de la forme α -tocophérol). Le groupe des tocols englobe ainsi tocophérols et tocotriénols (Evrard et al., 2007).

2.2.2. Les phytostérols

Toutes les huiles végétales contiennent des phytostérols. Cette fraction représente en moyenne de 0,1 à 0,5 % (Evrard et al., 2007) soit 100 à 500mg/100g d'huile (Piironeen et al., 2000). Ces éléments présentant une analogie de structure avec le cholestérol, sont des molécules complexes comportant une fonction alcool, trouvée à l'état libre ou estérifiée. Ils dérivent du noyau stéroïde et sont constitués de 4 cycles dotés d'un hydroxyle en position 3 et d'une chaîne latérale (Verleyen., 2002).

Les stérols d'origine animale sont appelés zoo-stérols. Parmi eux, le cholestérol, principal stérol des vertébrés, est apporté par une alimentation carnée comme la viande, les produits laitiers et les œufs.

Les graisses d'origine végétale contiennent des phytostérols tels que le β -sitostérol présent dans toutes les huiles végétales (olive, soja, tournesol, colza, arachide...), le δ -7-stigmastérol retrouvé en quantité significative dans l'huile de tournesol et le brassicastérol présent dans les huiles de colza.

L'huile d'olive renferme principalement le β -sitostérol, représentant jusqu'à 90-95% du total de ses stérols (Piironeen et al., 2000). Cependant, le campestérol et le stigmastérol sont également présents mais à des taux inférieurs à 4 %.

L'huile d'argan quant à elle, contient une fraction stérolique originale, car elle est constituée de δ -7-stérols (figure-11). Elle est composée principalement du spinastérol et du schotténol (Rahmani, 2005 ; Charrouf et Guillaume, 1999) mais également de deux stérols minoritaires identifiés sur la base de leur spectre de masse à savoir le stigmasta-8,22-diène

et le stigmasta- 7,24-28-diène (ou δ -7-avénastérol) qui représentent entre 3,2 % et 7 % du mélange des stérols totaux (Tableau-5).

Bien que la composition en acides gras de l'huile d'argan se rapproche des huiles d'arachide ou de sésame, la combinaison des phytostérols qui la constitue se distingue nettement de celles de ces huiles. Rarement rencontrés dans les huiles végétales, les δ -7-stérols sont présents dans d'autres végétaux : le spinastérol par exemple est présent dans les feuilles d'épinard et l'avénastérol dans l'avoine.

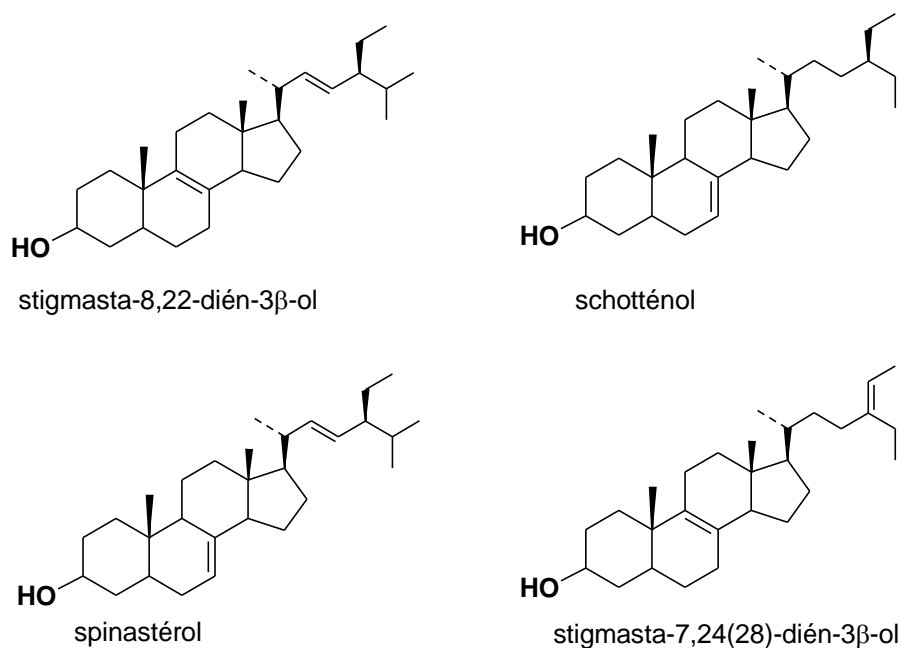


Figure-11 : Stérols de l'huile d'argan (Harhar et al., 2010a ; Hilali, 2008).

La teneur en campestérol de l'huile d'argan est très faible (< 0,4 %) par rapport aux autres huiles de graine ou à l'huile d'olive. En effet, les huiles de tournesol et de noisette ont une composition en campestérol qui varie entre 4 % et 11 %. L'huile de soja présente une teneur est plus élevée (entre 19 % et 23 %) (Hilali et al., 2007 ; Piironeen et al., 2000). Cette spécificité constitue l'empreinte analytique pour détecter des mélanges frauduleux avec des huiles alimentaires par dosage du campestérol (Hilali et al., 2007).

Le tableau-5 présente les gammes de variation de concentration en stérols au sein de différentes huiles. Le colza renferme le plus de phytostérols totaux 540-880 mg /100 g.

Tableau-5 : Composition en stérols des huiles végétales.

	Tournesol ^a	Colza ^a	Soja ^a	Palme ^a	Sésame ^b	arachide ^b	Noisette ^b	Olive ^c	Argan ^c
Stérols									
Teneur (mg/100g)	325-515	540-880	250-418	30-70	539-636	240-380	75-195	<100	170-250
Composition									
Cholestérol	<0,4	<4	<0,1	2,6-7,6	<0,3	<0,2	<1	<0,5	<0,4
Brassicastérol	-	13-17	-	ND	<0,1	-	<0,5	<0,1	<0,1
Campestérol	8-11	28-40	19-23	18,7-27,5	18-19	10-16	4-7	<4	<0,4
Sigmastérol	7-10	<1	17-19	8,5-13,9	6-7	8-15	<2	<camp	-
Sigma-8,22-dien-3b- α	-	-	-	-	-	-	-	-	3,2-5,7
Shotténol	-	-	-	-	-	-	-	-	44-49
B-sitostérol	58-64	45-61	47-59	50,2-62,1	59-62	52-60	82-88	93	-

Sources : a : Codex, 2003 ; b : Lecerf, 2011 ; c : COI, 2011 ; d : Hilali, 2008.

2.2.3. Les triterpènes

Ils sont particulièrement importants du point de vue biologique. L'huile d'olive par exemple en contient à des concentrations variant de 100 à 150 mg/100g d'huile (Tableau-6).

Deux dialcools principaux de triterpène, - érythrodiol et uvaol - ont été identifiés dans l'huile d'olive (Fedeli et al., 1977), cinq ont été observés au niveau de l'huile d'argan. Il s'agit du : lupéol (7,1 %), butyrospermol (18,1 %), tirucalol (27,9 %), β -amyrine (27,3 %) et 24-méthylène cycloartanol (4,5 %). En plus de ces molécules, deux méthylstérols ont été mis en évidence, à savoir, le 4-Z- méthylstigmasta- 7,24-28-diène-3-ol ou citrostadiénol (3,9 %) et le cycloeucalénol < 5 % (Figure- 12).

Les cinq alcools triterpéniques de l'argan sont de distribution courante dans certains végétaux : le butyrospermol est présent dans le beurre de karité, le tirucalol dans certains latex d'Euphorbiacées, le 24-méthylène cycloartanol dans de nombreuses parties aériennes de plantes telles que les feuilles de salade, le lupéol dans certaines plantes comme les fleurs de camomille romaine, la β -amyrine dans certaines feuilles comme celles de la myrtille.

Ceci donne à l'huile d'argan une valeur nutritionnelle importante dénuée de toute toxicité (AFSSA, 2001).

Tableau-6 : Teneur en triterpènes de quelques huiles végétales.

	Argan	Olive	Tournesol	Colza	Sésame
Triterpènes (mg/100g)	170-200	100-150	100	46-108	180

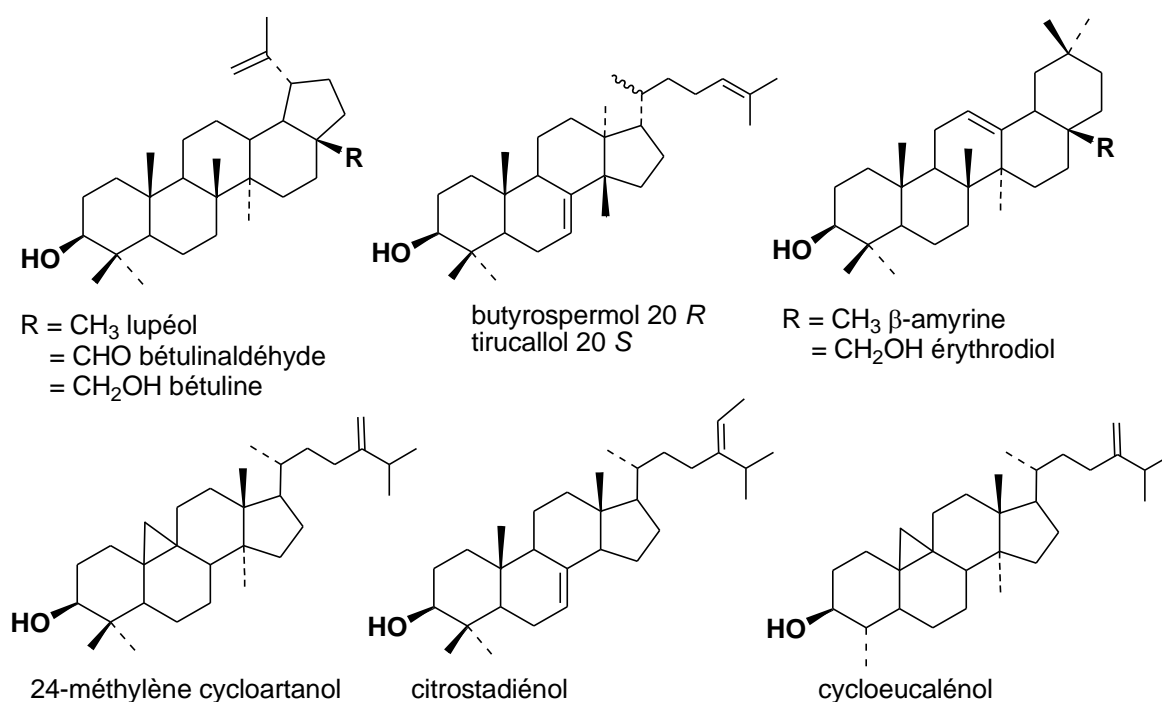


Figure- 12 : Terpènes et méthylstérois de l'huile d'argan.

2.2.4. Les composés phénoliques

Les polyphénols attirent de plus en plus l'attention des chercheurs et des industriels en raison de leurs importantes potentialités. En effet, ces molécules ont toujours été considérées comme ayant d'intéressantes propriétés pour l'organisme, tant au niveau nutritionnel que médical (Charrouf et Guillaume, 2007a). D'ailleurs, les progrès des techniques d'analyses chimiques, de génie génétique et des biotechnologies en général, ont permis une nouvelle approche de ces composés organiques (Hilali, 2008) mettant en évidence d'importantes

propriétés antioxydantes. Ces constituants, appelés encore « biophénols », sont des substances naturelles présentes notamment dans les huiles d'olive vierges. Notons que la proportion des polyphénols dans l'huile d'argan reste faible par rapport à celle de l'huile d'olive (Chimi et al., 1990 ; Chimi et al., 1998).

Les produits identifiées sont : acide caféique, ac 4-hydroxybenzoïque, ac vanillique, ac syringique, ac ferrulique 4-o-glycosylé, de l'oleuropéine, 3-hydroxy-pyridine (3- Pyridinol), 6-méthyl-3-hydroxypyridine et catéchol, du résorcinol, de l'alcool vanillyle, tyrosol, du 4-hydroxy-3-méthoxyphénéthyle, de l'épicatéchine et de la catéchine (El monfalouti et al., 2012).

2.2.5. Les hydrocarbures et les caroténoïdes

Les hydrocarbures des huiles sont présents en quantité généralement inférieure à 0,2 % (Tableau-7) à l'exception de l'huile d'olive et d'argan qui en contiennent respectivement 400-450mg/100g et 320mg/100g (Owen et al., 2000 ; Charrouf et Guillaume, 2008b). Ces hydrocarbures sont d'ailleurs principalement constitués de squalène (Figure- 13).

Tableau-7: Teneur en hydrocarbures de quelques huiles végétales.

	Argan	Olive	Soja	Colza	Noisette	Tournesol	Sésame
Hydrocarbures (mg/100g)	320	400-450	-	35-44	-	15-20	200

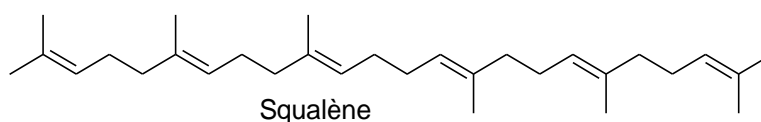


Figure- 13 : Structure du squalène.

De nombreuses études ont démontré l'action bénéfique du squalène appliqué localement ou administré par voie systémique sur des cancers de la peau, du côlon et du poumon, chimiquement induits chez la souris. D'autres travaux mettent en exergue son rôle dans la

prévention du cancer du sein (Trichopoulou et al., 1995) et du pancréas (La Vecchia, 1997). Dans leur ensemble, les résultats montrent clairement que le squalène alimentaire exerce d'incontestables effets anticarcinogènes (Smith et al., 1999).

D'autre part, le squalène qui apparaît dans la voie de biosynthèse de tous les triterpènes et stéroïdes notamment le cholestérol agit comme puissant piègeur de radicaux d'oxygène réactifs à la surface de la peau humaine (Kohno Y et al., 1995).

Dans des modèles animaux, le squalène paraît également jouer un rôle important au niveau de l'oeil, et en particulier sur les bâtonnets rétiens. Par ailleurs, plusieurs équipes ont montré que la capacité d'excrétion des toxines, comme la strychnine ou l'hexachlorobenzène, s'accroît chez les animaux auxquels on apporte du squalène à très hautes doses (Kamimura et al., 1992 ; Richter et al., 1982).

Ces données sont d'ailleurs en faveur de l'utilisation de l'huile d'argan et l'huile d'olive à des fins thérapeutiques.

Les caroténoïdes et plus particulièrement le trans- β -carotène (Figure-6), sont des précurseurs de la vitamine A présents généralement à de faibles quantités au niveau des huiles végétales non raffinées (10mg/100g). Aussi, ces pigments caroténoïdes (xanthophylles) contribuent en partie à la coloration des huiles.

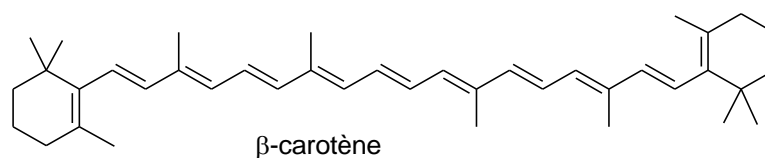


Figure-14 : Molécule du β -carotène.

L'huile de palme par exemple, est particulièrement riche en carotènes. Elle en contient entre 500 à 800 mg/kg ; cette importante quantité induit la coloration foncée qui la caractérise.

L'huile de colza quant à elle, en contient environ 95 mg/kg mais une grande partie de ces molécules est éliminée pendant le raffinage et se trouve réduite à une quantité inférieure à 1 mg/kg (Chapman et al., 1994).

L'huile d'argan doit également sa coloration rougeâtre à sa teneur élevée en pigments caroténoïdes. Sa teneur en xanthophylles se situe autour de 500 mg/kg (Rahmani, 2005).

2.2.6. Les phospholipides

Ces composés sont naturellement présents dans les huiles végétales. Ils sont constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en 1 et 2 par des acides gras et en 3 par un acide phosphorique, lui-même associé à un sucre (inositol) ou une amine. On parle alors de phosphatidylcholine (lécithine), phosphatidyléthanolamine et phosphatidylsérine (Figure-14 et Tableau-8).

Les teneurs en phospholipides des huiles brutes dépendent du mode de trituration employé et de la matière première. Ils sont pratiquement absents dans les huiles concrètes (palme, palmiste, coprah), et peuvent représenter 3 % de l'huile de soja et 1,5 % de celle de tournesol et de colza (Evrard et al., 2007).

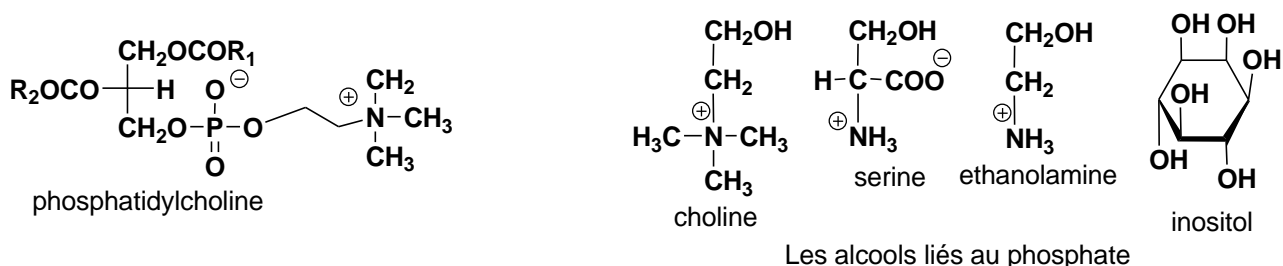


Figure-15: Structures des différents types de phospholipides.

En raison de leur polarité (hydrophilie liée à la fonction aminée ou phosphore et hydrophobie liée aux AG), les phospholipides jouent un rôle majeur dans la constitution d'interfaces membranaires, de transporteurs d'acides gras et d'émulsifiants (Camciuc et al., 1997). Ces propriétés émulsifiantes gênent les procédés de raffinage, si bien que leur élimination constitue le premier stade de cette opération. Par ailleurs, ces mêmes propriétés permettent une large utilisation de ces phospholipides tant au niveau des agro-industries où ils entrent dans les processus de fabrication de produits alimentaires (chocolat, margarine, glace...), qu'au niveau pharmaceutique et cosmétique.

Aussi, les phospholipides peuvent contribuer à une amélioration de la stabilité oxydative des huiles et des graisses (Velasco, 2002) puisqu'il agissent en synergie avec d'autres anti-oxydants au niveau des huiles végétales notamment (Judde et al., 2003). Ils constitueraient une barrière contre l'atome d'oxygène (Frankel, 1998), joueraient ainsi un rôle protecteur des lipides contre l'oxydation et préviendraient la propagation des radicaux libre (Hamilton et al., 1998). Cependant, certains chercheurs affirment que la présence de certains

tocophérols est nécessaire pour augmenter le pouvoir antioxydant des phospholipides. En effet, les γ et δ -tocophérols élèvent leur effet d'anti-oxydation en agissant en synergie avec les phospholipides (Koga et Terao, 1995 ; Judde et al., 2003). L'ajout d' α -tocophérol par exemple (Judde et al., 2003) n'a pas modifié la résistance à l'oxydation de l'huile saindoux raffinée ne contenant aucune trace de tocophérols, alors que l'ajout des γ et δ -tocophérols a pu augmenter considérablement cette résistance. Cependant, certains auteurs précisent que les phospholipides peuvent également agir comme pro-oxydants (Choe et Min, 2006 ; Koprivnjak et al., 2008). Leur type d'action dépend de leur concentration, de la présence d'ions métalliques (Choe et Min, 2006) ou de tocophérols (Judde et al., 2003).

Le pouvoir anti-oxydant de l'huile d'argan s'explique donc en partie par son niveau très élevé en γ - tocophérols (Charrouf et al., 2008a).

Outre ce pouvoir antioxydant, les phospholipides possèdent des propriétés chélatrices de métaux (Zambiasi et al., 1998).

Tableau-8 : Composition en phospholipides des huiles végétales. (Sources a : Gharby et al., 2012; b : Velasco, 2002 ; c : Schneider, 1997).

Phopholipides (mg/100g)	Argan^a	Olive^b	Tournesol^c	Colza^c	Soja^c
Phosphatidylcholine	40,2	-	25,4	24,6	21,9
Phophatidylethanolamine	30,5	-	11	22,1	13,9
Phosphatidylserine	-	-	-		-
Totaux (mg/100g)	141,4	4-13,5	-	-	-

2.3. Usages

Chaque huile est caractérisée par une composition et des propriétés qui lui sont propres. Les intérêts et les usages de ces corps gras sont donc complémentaires (Lecerf, 2011). Les huiles riches en acides gras mono- insaturés sont résistantes à la cuisson : olive et arachide en particulier. L'huile d'olive, du fait de la diversité et la complexité de ses arômes ainsi que des propriétés de ses composés mineurs, présente un intérêt particulier

sur le plan nutritionnel à être consommée crue.

Les huiles riches en acides gras polyinsaturés oméga 6, de type huile de tournesol, ont un usage mixte, à savoir cuisson et assaisonnement ; ce sont souvent de bonnes sources de vitamine E. L'huile d'argan vierge est riche en acide gras oléique, linoléique, et composés mineurs qui lui confèrent des propriétés à la fois pharmacologiques et gustatives. Les huiles riches en acide α -linoléique, telles que colza, noix, soja et germe de blé, permettent d'accroître la consommation de cet acide gras et donc ses bienfaits nutritionnels. L'huile de colza convient d'ailleurs parfaitement à l'assaisonnement. Les huiles riches en acides gras saturés sont très stables au chauffage et sont peu ou pas oxydables, c'est le cas de l'huile de palme notamment ; son point de fusion est élevé et sa stabilité lui permet des usages technologiques multiples.

3. Production et consommation mondiale des huiles végétales

3.1. Les huiles raffinées

3.1.1. Production

Il existe deux processus de fabrication d'une huile alimentaire : la méthode mécanique permet d'obtenir une huile vierge tandis que le procédé industriel aboutit à des huiles dites raffinées. Ces dernières subissent d'abord une pression à chaud accompagné d'un pressage qui s'effectue à une température se situant entre 80°C et 120°C. L'huile brute alors obtenue ne peut être consommée telle quelle mais doit alors subir une longue série de traitements dans le but d'éliminer les goûts et couleurs indésirables.

La production mondiale de graines oléagineuses a progressé régulièrement (Tableau-9). Elle atteignait plus de 434,3 millions de tonnes (Mt) en 2009/2010. Durant cette même campagne, la production mondiale des graines oléagineuses (soja, tournesol, colza) a franchi un record historique, enregistrant une hausse de plus de 12 % par rapport à 2008/09. A partir de 2010, cette croissance a connu un ralentissement : + 2,46 % pour l'année 2010/2011 et 0,6 % pour la saison 2011/2012, selon les estimations d'Oil World.

Les principaux producteurs sont les Etats-Unis, le Brésil, la Chine, l'Argentine, l'Inde et l'UE.

Concernant les graines de soja, la production de la période 2010/2011 atteignait 265,31 Mt et présentait alors une progression de 2,11 % par rapport à l'année précédente.

Les principaux producteurs sont aujourd'hui les Etats-Unis (90,61 Mt), le Brésil (75,31 Mt) et l'Argentine (49,20Mt). A eux trois, ces pays produisent plus de 80 % de la production mondiale. Ils dépassent de loin la Chine (14,60 Mt) et l'Inde (9,50 Mt). La production de l'UE quant à elle reste faible et oscille autour de 1Mt.

La production de colza a chuté en 2010/11 à 59,80 Mt. Les principaux producteurs sont l'UE (un tiers de la production mondiale), suivie du Canada et de la Chine (environ 20 % chacun).

Le tournesol est produit principalement par l'UE, la Russie et l'Ukraine qui atteignent à eux-trois plus de 60% de la production mondiale. Celle-ci a augmenté de 8 % en 2011/12 pour atteindre 36 Mt.

Tableau-9 : Production mondiale d'oléagineux et principaux producteurs.

	2009/2010	2010/2011	2011/2012
Soja (Mt)	259.81	265.31	261.42
Etats-unis	91.42	90.61	84.37
Brésil	68.39	75.31	73.30
Argentine	53.80	49.20	56
Chine	14.70	14.60	13.70
Inde	8.40	9.50	10.30
Tournesol (Mt)	32.87	33.20	36.00
Ukraine	7.30	8	8.30
Russie	6.6	5.60	8
U.E.	7	6.99	7.43
Argentine	2.65	3.56	3.40
Colza (Mt)	60.65	59.80	58.95
U.E.	21.73	20.50	18.93
Canada	12.42	12.38	13.20
Chine	13.10	12.20	11.60
Inde	6	7.10	7.20
Palmiste (Mt)	11.72	12.62	13.22
Indonésie	5.40	5.80	6.27
Malaisie	4.29	4.69	4.72
Total mondial (Mt)	434.3	445	447

3.1.2. Consommation

La consommation mondiale des huiles végétales est toujours en croissance. Elle est d'ailleurs soutenue par la demande des pays producteurs de biocarburants et celle des

pays en développement pour l'alimentation de leur population. En ce qui concerne les principales huiles, à savoir, l'huile de palme, de soja, et de tournesol, l'équilibre est globalement atteint entre l'offre et la demande. La consommation est passée de 131,53 Mt en 2008/2009, à 143, 20 Mt en 2010/2011 puis à 149,43 Mt en 2011/12.

Les huiles les plus consommées sont l'huile de palme (à hauteur de 33 %), l'huile de soja (29 %), l'huile de colza (15 %) et l'huile de tournesol (8,5 %) (Figure-8). La consommation des autres huiles oscille entre 3,5 et 5,5 Mt par an. La Chine demeure le premier consommateur mondial, suivie de l'Union européenne, de l'Inde et des Etats-Unis.

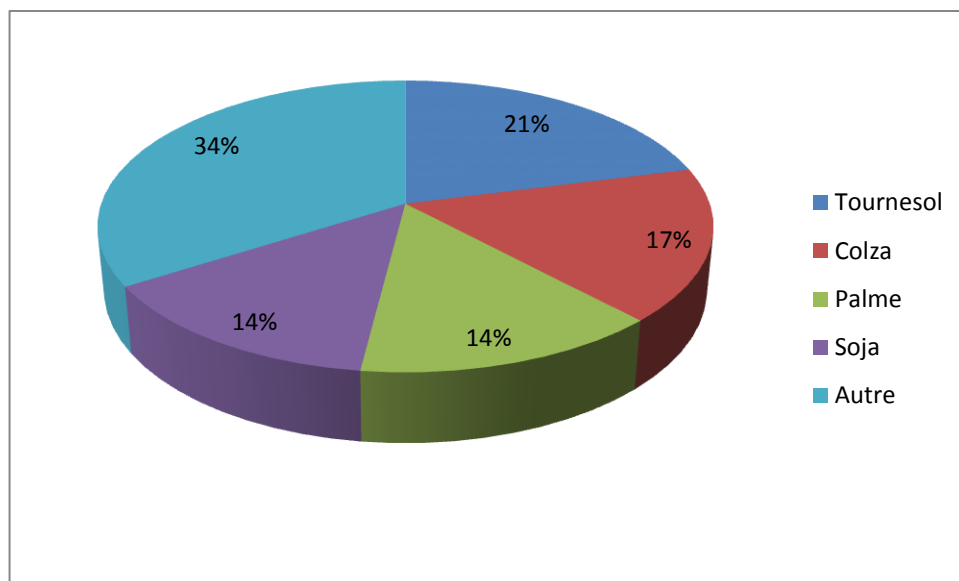


Figure- 16 : Consommation mondiale des huiles végétales en 2011(World Oil, 2011).

3.2 Les huiles vierges

3.2.1. L'huile d'olive

3.2.1.1. Production

La production d'huile d'olive a toujours été concentrée au niveau des pays méditerranéens à savoir, l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, la Tunisie et le Maroc. Ils représentent à eux seuls plus de 90 % de la production mondiale (Figure-17).

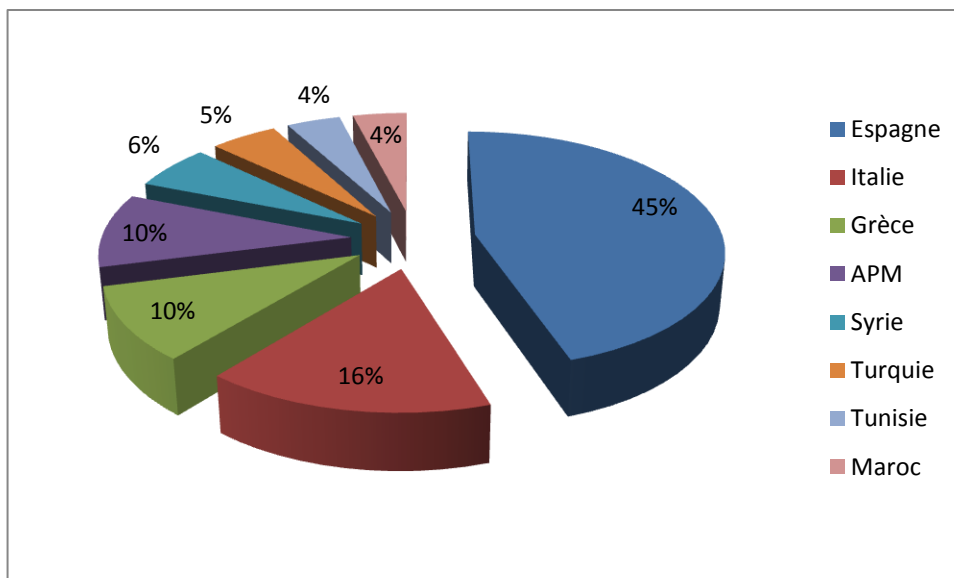


Figure- 17 : Répartition de la production mondiale de l'huile d'olive en 2011(COI, 2011).

Au cours de ces dernières années, la production mondiale est passée de 2767 Mt (2006-2007) à 3018.5 Mt (2010-2011), ce qui représente une hausse de 251500 tonnes ou de 8,3 % (Tableau-10). La campagne agricole 2008-2009 a marqué un léger ralentissement, mais la production est passée à la vitesse supérieure durant la saison suivante (2009-2010) dépassant les 2,9 millions de tonnes. La production a ensuite continué sa progression pour atteindre les 3 millions de tonnes en 2010-2011. Cette campagne a ainsi confirmé la stabilité de la production européenne (74 % de la production mondiale). Aujourd'hui, l'Union Européenne continue de représenter plus des 2/3 de la production mondiale (74 %).

L'Espagne a réalisé une bonne campagne durant l'année 2010-2011 avec 1375 Mt (soit plus de 175 000 tonnes par rapport à l'année précédente). L'Italie par contre, a vu sa production baisser et ce pour la 5ème année consécutive, pour passer de 673000 tonnes en 2005/06 à 480 000 tonnes en 2010/2011. La Grèce, quant à elle, a tenté de limiter les dégâts causés par les incendies de l'été 2007 et qui ont détruit près de 500 000 oliviers. Sa production a fortement baissé passant de 424 000 tonnes en 2005/06 à 300 000 tonnes en 2010/2011.

En dehors de l'Union européenne et grâce au projet Plan Maroc Vert, le Maroc a réussi à améliorer significativement la qualité et la perception de l'huile d'olive marocaine

sur les marchés internationaux. En effet, la production marocaine a subi une forte progression durant les dernières années passant de 75 000 t en 2006/07 à 135 000 t en 2010/2011 (Tableau-10).

Tableau- 10 : Production mondiale d'huile d'olive (COI, 2011)

	2006/2007	2007/2008	2008/2009	2009/2010	2010/2011
Espagne	1108	1228	1228	1200	1375
Italie	603	500	540	540	480
Grèce	370	360	350	348	300
Portugal	48	36	46	50	72
France	3	5.5	5	5	5.6
Total Europe (Mt)	2031	2118.5	1939	2224.5	2205
Syrie	154	100	130	150	180
Turquie	165	72	130	147	160
Tunisie	160	170	160	150	120
Maroc	75	85	85	140	130
Autres pays	182	167.5	225.5	162	223.50
Total Monde (Mt)	2767	271.3	2669.5	2973.5	3018.5

3.2.1.2. Consommation

Si les pays méditerranéens sont les plus gros producteurs d'huile d'olive, ils en sont aussi les plus gros consommateurs. La Grèce par exemple, arrive en tête des consommations mondiales de cette huile. Aussi, les 3 premiers pays utilisent à eux seuls plus de 50 % de la production mondiale. L'Europe quant à elle, est consommatrice d'environ 65 % de la production mondiale. En comparaison aux autres pays, l'utilisation de l'huile d'olive par les Marocains reste très faible. A noter que la consommation de l'huile d'olive sur le marché marocain, qui ne dépasse pas 2 kg/habitant/an, est bien inférieure à la moyenne de consommation au niveau du bassin méditerranéen (6 kg en Tunisie, 12 kg en Espagne, 14 kg en Italie, et 24 kg en Grèce).

3.2.2. L'huile d'argan

3.2.2.1. Production

La production potentielle de l'arganeraie demeure à ce jour très mal connue. En effet, il est très difficile d'obtenir des chiffres fiables de production moyenne par arbre ou par hectare, et ce, même dans les zones où l'huile d'argan est économiquement importante. La production varie également très largement selon les conditions climatiques de l'année de récolte ainsi que de l'année précédente : il se passe en effet plus d'un an entre la floraison et la chute du fruit mûr. Actuellement, la production de l'huile d'argan est estimée à 4 000 t par an. Cette production reste encore faible en comparaison à celle de l'huile d'olive, à savoir 130 Mt pour la campagne 2010-2011.

3.2.2.2. Consommation

L'huile d'argan est traditionnellement utilisée dans l'alimentation des populations du sud du Maroc et dans certaines préparations à base d'huile d'argan recommandées dans la pharmacopée marocaine notamment pour traiter des maladies de peau. Les populations berbères consomment l'huile d'argan quasi quotidiennement. Cette habitude a permis à ces peuples vivant souvent dans des zones pauvres et difficiles, de satisfaire en totalité leur demande métabolique en besoins lipidiques.

Concernant les statistiques, il n'existe toujours pas de données scientifiques concernant la consommation annuelle de l'huile d'argan.

3.2.2.3. Définition de l'aire géographique.

L'aire géographique protégée abritant l'arganeraie est située dans la frange littorale du nord d'Essaouira au sud de Tiznit avec des projections continentales dépassant les 100 km et allant jusqu'à des altitudes de 1300 à 1500 m, essentiellement sur les revers méridionaux du haut Atlas (Figure-17). Les grands peuplements restent localisés sur les franges littorales et la plaine de la région du Souss où elle couvre près de 800 000 hectares, soit 14,25 % de la forêt du Maroc. Dans cette région, l'aire de l'arganier s'étend de l'oued Tensift au nord, à Tiznit et Taфраout au sud, et aux abords du djebel Siroua à l'est. Sur le plan administratif, l'arganeraie englobe les communes rurales et urbaines réparties entre Taroudant, Essaouira, Tiznit, Agadir-Ida outanane, Inezgane-Ait melloul, Chtouka ait baha, Safi, Chichaoua et Guelmim.

Ces communes sont issues du découpage administratif actuel du Maroc. La majorité de l'étendue occupée par l'arganier est cantonnée au niveau de Taroudant 42 %, Tiznit 16 %, Essaouira 15 %, Agadir 25 %, Chichaoua- Safi-Guelmim 2 % (Figure-17).

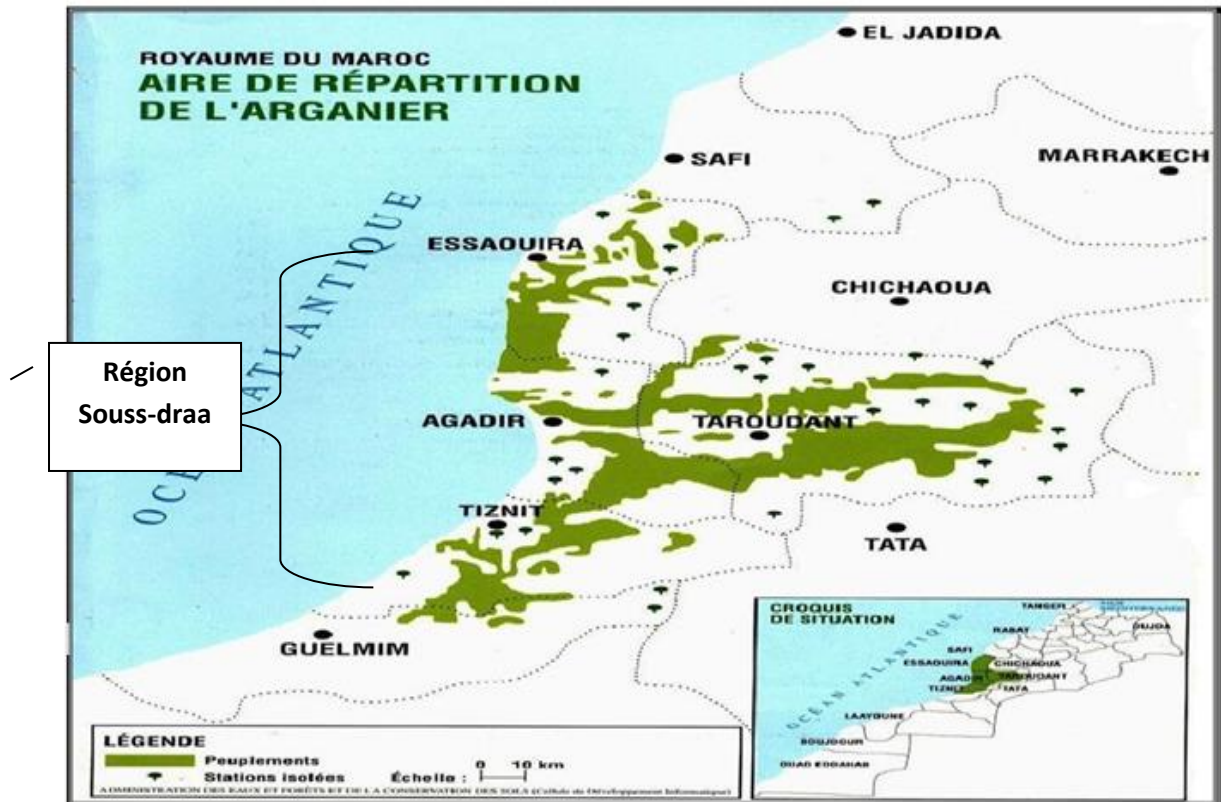


Figure-17 : Distribution d'*Argania spinosa* (Msanda et al., 2005).

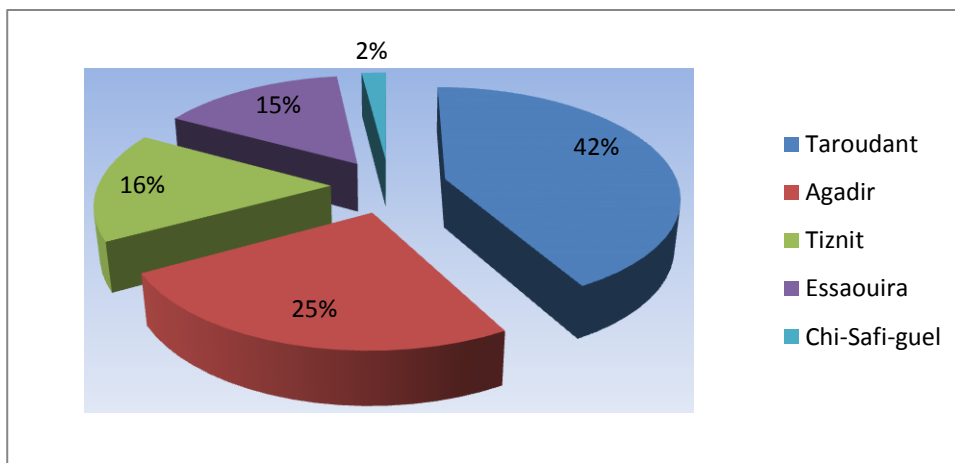


Figure-18 : Répartition de la production de l'huile d'argan par région (AMIGHA, 2010).

3.2.2.4. Exportation

Les statistiques officielles des exportations de l'huile d'argan fournie par l'EACCE permettent de traduire la tendance de leur évolution. Celles-ci ont progressé régulièrement. Elles atteignent plus de 720 t en 2010/2011, ce qui représente une valeur moyenne de 46,4 millions d'euros (Figure-12). L'exportation nationale a alors franchi un record historique, enregistrant une hausse de plus de 65 % par rapport à l'année 2009/2010. Le principal exportateur reste la région de Sous Massa Draa laquelle, à elle seule produit plus que 75 % de l'exportation nationale. Selon les statistique de l'EACCE, le marché français est celui qui absorbe le plus cette production nationale.

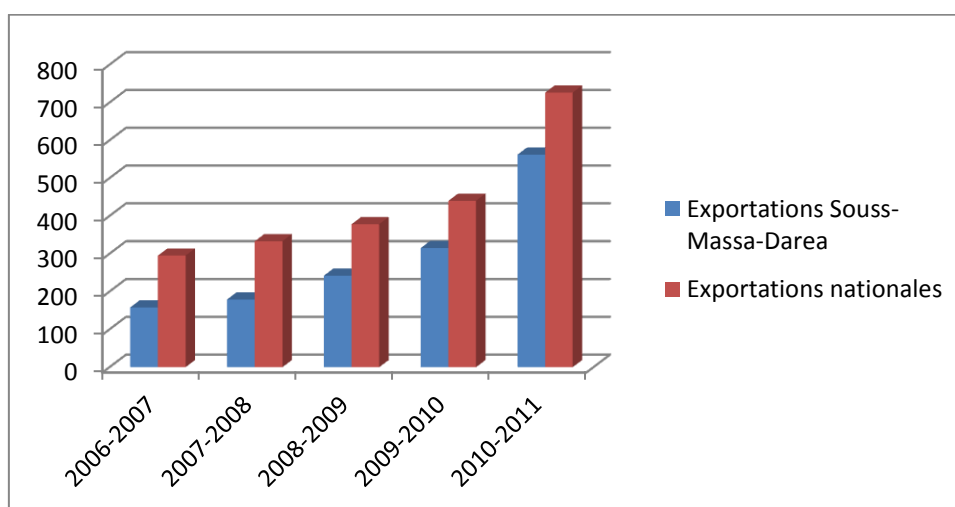


Figure-19 : Evolution de l'exportation de l'huile d'argan en Mt (EACCE, 2011).

Concernant le prix de l'huile d'argan, celui-ci a enregistré une baisse de 8 % au niveau national durant l'année 2009-2010 en comparaison à la période s'étendant de 2006 à 2009 où il a connu une hausse constante jusqu'à atteindre 22 euros/Litre. Son prix en 2011 était alors de 25 euros le litre (Figure-20).

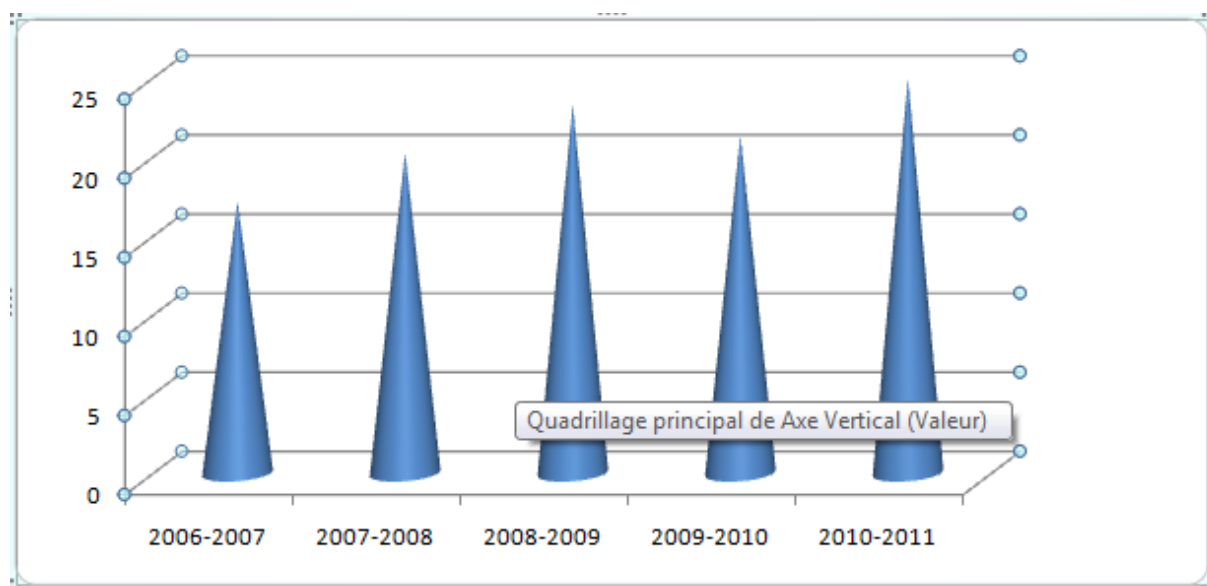


Figure-20 : Evolution du prix de l'huile d'argan en euros (EACCE 2011).

4. Procédés d'obtention des huiles végétales

4.1. Des graines oléagineuses aux huiles

L'huile contenue dans les graines oléagineuses est stockée dans les cellules oléifères sous forme de globules, organes de stabilisation et de stockage des réserves lipidiques des graines appelés oléosomes. Les huiles de graines requièrent généralement une technologie plus élaborée : nettoyage, triage, décorticage, trituration, extraction et enfin raffinage. Certaines huiles de graines sont parfois commercialisées non raffinées, c'est le cas des huiles vierges courantes « à goût huile d'argan » comme les germes de blé, germes de maïs... Quant aux huiles de fruits, elles sont souvent obtenues à partir de la chair des fruits oléagineux, par pression puis par filtration, ou par centrifugation et filtration, c'est le cas de l'huile vierge courante « à goût olive ». D'autres huiles de fruits comme le palme et le

coprah subissent en plus de ces étapes, un processus de raffinage (Burghart et Evrard, 2000).

4.1.1. La trituration

La trituration permet d'obtenir des huiles brutes par des moyens mécaniques. On effectue d'abord un broyage de la graine ou du fruit, puis une pression et enfin une extraction par un solvant organique.

Cette trituration conduit à une huile brute de pression et un coproduit appelé tourteau (Evrard et al., 2007). Alors que les huiles brutes de pression sont généralement raffinées pour être rendues propres à la consommation, les huiles d'olive et d'argan sont commercialisées à l'état vierge (c'est-à-dire qu'elles sont obtenues par des moyens mécaniques et non chimiques).

Lorsque le traitement s'arrête à la première pression à froid, la dénomination est alors « huile vierge » ou « huile vierge extra » selon la qualité chimique et organoleptique du corps gras.

Grâce à leurs teneurs élevées en huile (Tableau-11), le colza et le tournesol peuvent produire deux types d'huiles brutes : les huiles de pression et les huiles d'extraction. Le soja lui, produit uniquement une huile d'extraction.

Le tourteau, fraction riche en protéines, contient généralement 2 % environ d'huile résiduelle. Il est valorisé en alimentation animale (Burghart et Evrard, 2000).

Tableau-11 : Type de forme de l'amande et pourcentage en huile.

	Forme	% en huile	Source
Argan	Graine	50-56	Harhar 2010
Olive	Fruit	18-22	Merrien et al 2012
Colza	Graine	42-43	Evrard et al 2007
Tournesol	Graine	44-45	Evrard et al 2007
Soja	Graine	18-19	Merrien et al 2012
Palma	Fruit	20-24	Merrien et al 2012

4.1.1.1 Extraction de l'huile par pression (les huiles de pression)

Les étapes d'extraction de l'huile par pression sont les suivantes :

Nettoyage: les graines ou les fruits en provenance des organismes stockeurs sont nettoyés lors de leur réception en usine afin d'éliminer tous les corps étrangers qui pourraient nuire à la qualité des huiles et des tourteaux.

Aplatissage : les graines, chauffées à 60 °C, sont ensuite laminées entre des cylindres lisses. Cette opération contribue largement au rendement d'extraction de l'huile.

Cuisson : les « flocons » obtenus par l'aplatissage des graines sont cuits à une température voisine de 80-90°C. La cuisson a pour effet de dénaturer les protéines (oléosines) entourant les globules lipidiques (oléosomes) et de provoquer ainsi leur coalescence dans les cellules, ce qui facilitera l'extraction de l'huile lors de l'opération suivante de pression.

Pression : les flocons cuits, puis séchés, passent dans des presses continues. Cette opération permet d'extraire environ 50 % de l'huile contenue dans la graine. L'huile recueillie dite « huile brute de pression », chargée de matières solides est clarifiée par tamisage et décantation avant stockage (Figure-21).

Les graines partiellement déshuilées au cours de l'opération de pression, encore appelées tourteaux gras contiennent encore entre 10-20 % d'huile (Evrard et al., 2007).

4.1.1.2. Extraction de l'huile par solvant (les huiles d'extraction)

L'extraction à l'aide des solvants (hexane par exemple) a initialement été développée pour le traitement des graines oléagineuses à faible teneur en huile (Figure-21). Aujourd'hui, la combinaison d'une presse à vis et de l'extraction par solvant est la technique industrielle la plus développée y compris pour les graines riches en huile (Gotor, 2008). Cette opération est pratiquée dans des extracteurs continus à percolation dans lesquels le solvant est pulvérisé sur le tourteau puis recyclé plusieurs fois.

Le solvant s'enrichit progressivement en huile tandis que le tourteau s'appauvrit en matières grasses. Deux produits résultent de cette opération : un mélange huile-solvant (miscella) qui doit être distillé pour récupérer l'huile et un tourteau déshuilé (2 % d'huile résiduelle), mais imprégné de solvant qui doit être désolvaté (Evrard et al., 2007).

Ensuite, l'huile est séparée de l'hexane par distillation. Après trituration des graines, les huiles ainsi obtenues (huiles brutes) ne sont généralement pas utilisables en l'état et doivent être raffinées avant d'être proposées aux consommateurs (Pages et al., 2010).

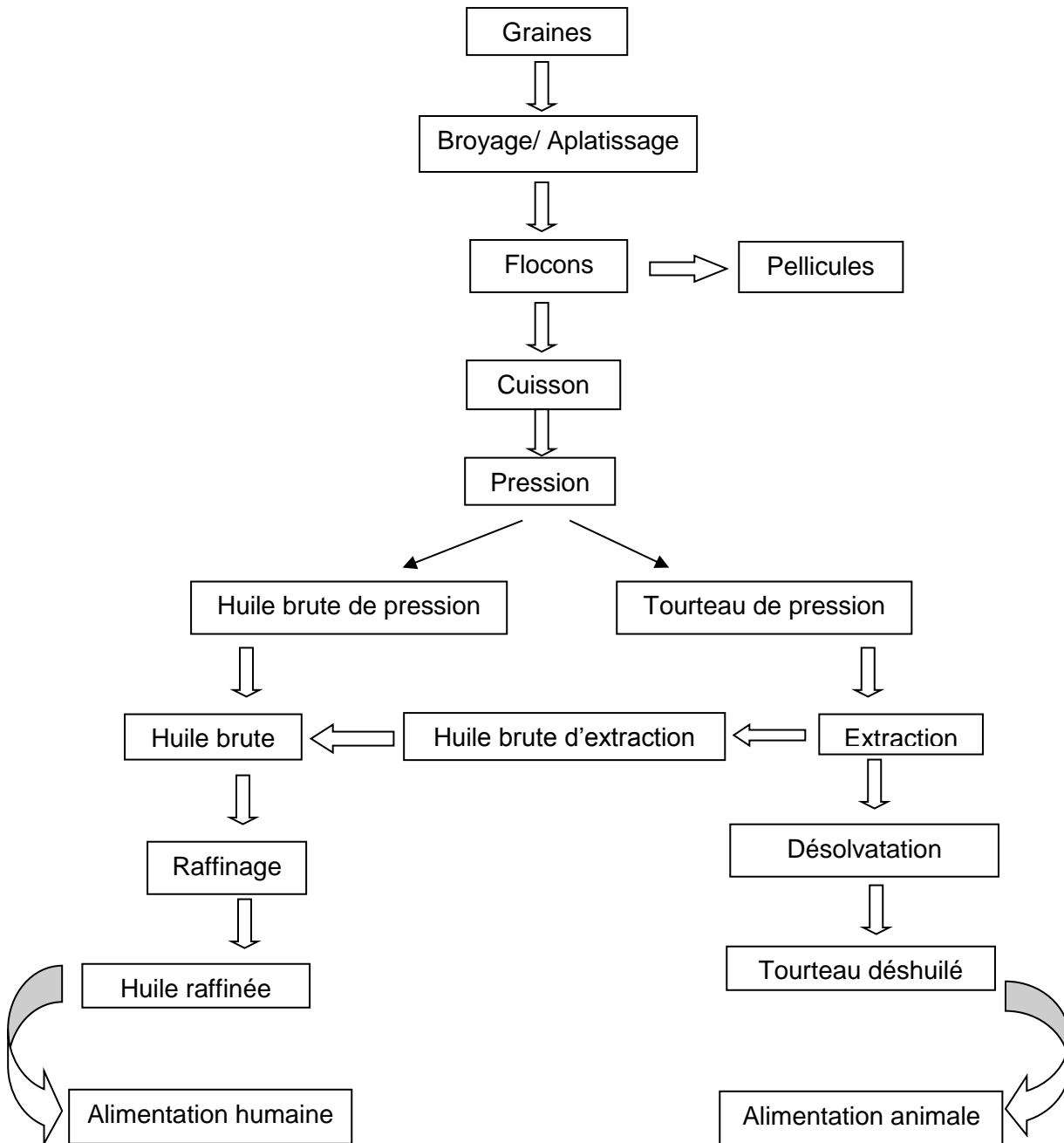


Figure-21 : Schéma de trituration des huiles végétales (Evrard et al., 2007).

4.1.2 Le raffinage

Les huiles végétales brutes, issues de la trituration des oléagineux, doivent être purifiées ou raffinées avant consommation, afin d'en éliminer les impuretés (aspect trouble, couleur prononcée, saveurs typées). En effet, les consommateurs et l'industrie agro-alimentaire réclament une huile raffinée de qualité, conforme aux spécifications établies qui prennent en

compte la sécurité alimentaire. L'huile doit être inodore et plutôt neutre de goût, limpide et peu colorée ; elle doit être exempte de tout contaminant (Gotor, 2008 ; Pages et al., 2010 ; Gladine et al., 2010). Les huiles brutes obtenues par pressage et extraction des graines oléagineuses contiennent de nombreuses substances en plus des triglycérides, en proportion minoritaire (Tableau-12). Si certaines d'entre-elles apportent des éléments intéressants comme les vitamines, les phytostérols et les tocophérols, d'autres ont un effet négatif sur la qualité et la conservation des huiles. Ces molécules peuvent donner un mauvais goût, un aspect indésirable, une mauvaise odeur et perturbent les propriétés fonctionnelles (Gibon et Tirtiaux, 1998 ; Evrard et al., 2007 ; Pages et al., 2010 ; Gladine et al., 2010). Le raffinage des huiles brutes est donc obligatoire pour fournir un produit d'aspect engageant, neutre de goût, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substances indésirables tel que résidus de pesticides, traces métalliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, dioxines et produits d'altération (Tableau-12) (Evrard et al., 2007; Pages et al., 2010 ; Gladine et al., 2010).

Tableau-12 : Constituants indésirables dans les huiles « brutes » éliminés au cours du raffinage (Evrard et al., 2007).

Nature des constituants	Origine	Inconvénients de leur présence
Acides gras libres	Constituants naturels libérés par hydrolyse	Goût fumé, hydrolyse
Phospholipides	Constituants naturels	Aspect trouble, instabilité organoleptique
Produits d'oxydation	Auto-oxydation	Instabilité organoleptique, couleur, nutrition
Flaveurs	Naturelle, auto-oxydation	Odeur, goût
Cires	Constituants naturels	Aspect trouble
Pigments	Constituants naturels	Couleur, instabilité organoleptique
Métaux (fer, cuivre)	Constituants naturels, contamination	Catalyseurs d'oxydation
Métaux lourds, pesticides, mycotoxines...	Contamination	Hygiène alimentaire, santé

Il existe trois type de raffinage : un procédé chimique, qui élimine les acides gras libres par une étape de neutralisation à la soude, un raffinage physique, qui élimine les composés indésirables (désacidification) par distillation sous vide poussé avec injection de vapeur (Kartika, 2005 ; Pages et al., 2010) et un dégomme enzymatique.

4.1.2.1. Raffinage chimique

- *Dégommage ou la démuclagination*

Cette opération permet l'élimination des « gommes » ou « mucilages ». Ces polysaccharides, facteurs d'instabilité tendent à troubler l'huile et induisent des colorations lors de son chauffage. Cette étape se fait généralement par chauffage de l'huile à 60-80°C, addition de 0,1 à 0,3 % d'acide phosphorique ou citrique puis passage dans un mélangeur. Pour certaines huiles, un premier dégomme (ou démuclagination) peut être préalablement réalisé à l'eau. Les gommes sont récupérées à la centrifugation et peuvent ainsi être valorisées après séchage. (Kartika, 2005 ; Gotor, 2008 ; Pages et al., 2010).

- *Neutralisation*

Cette étape permet essentiellement d'éliminer les acides gras libres par transformation en savons et séparation, ainsi que les divers composés résiduels (phospholipides, composés de nature protéique, certains pigments et contaminants). De plus, cette opération génère des pâtes de neutralisation qui peuvent être valorisées en savonnerie, lipochimie ou alimentation animale après traitement des eaux de lavage traitées avant rejet (Kartika, 2005 ; Gotor, 2008 ; Pages et al., 2010).

- *Décoloration*

Le but de cette opération est d'éliminer les pigments colorés contenus dans l'huile (carotènes, chlorophylle et autres) et des impuretés telles que produits d'oxydation, phospholipides, traces de savons résiduels, traces métalliques, et certains contaminants. La décoloration fait intervenir un agent d'adsorption (Argile ou Charbon actif de 0,2 à 2 %) introduits dans un décolorateur. L'huile chauffée entre 90 et 110 °C est agitée vigoureusement sous vide pendant 30 minutes environ, avant d'être refroidie et filtrée

(Kartika, 2005 ; Gotor, 2008 ; Pages et al., 2010).

- *Désodorisation*

Cette étape constitue en général l'étape finale du raffinage. Elle ne fait pas intervenir d'auxiliaire technologique et procède par simple injection de vapeur d'eau dans l'huile chauffée à haute température (180-240 °C) et sous un vide très poussé. Dans ces conditions, la vapeur d'eau élimine par entraînement les composés volatils responsables des saveurs de l'huile (aldéhydes, cétones, etc...), ainsi que les résidus de pesticides et de mycotoxines éventuellement présents. Au terme de cette étape, l'huile présente un goût neutre. Elle est par la suite conditionnée sous azote afin de la protéger contre l'oxydation.

- *Décirage*

Cette opération concerne certaines huiles riches en cires (entre 400 et 1400mg/kg) comme celle de tournesol. Les cires sont des esters d'alcools gras et des acides gras à longues chaînes qui cristallisent à température ambiante et présentent à ce titre des inconvénients lors de l'utilisation des huiles (trouble, dépôt). Le décirage, consiste à provoquer la cristallisation et la maturation des cristaux de ces cires par refroidissement de l'huile à 5-10 °C. L'étape suivante de séparation est généralement réalisée par filtration en présence d'un adjuvant (de 0,2 à 1 % environ) (Kartika, 2005 ; Evrard et al., 2007 ; Gotor, 2008). La Figure-22 présente les différentes étapes d'un raffinage par voie chimique, en précisant les principaux composés éliminés à chaque étape.

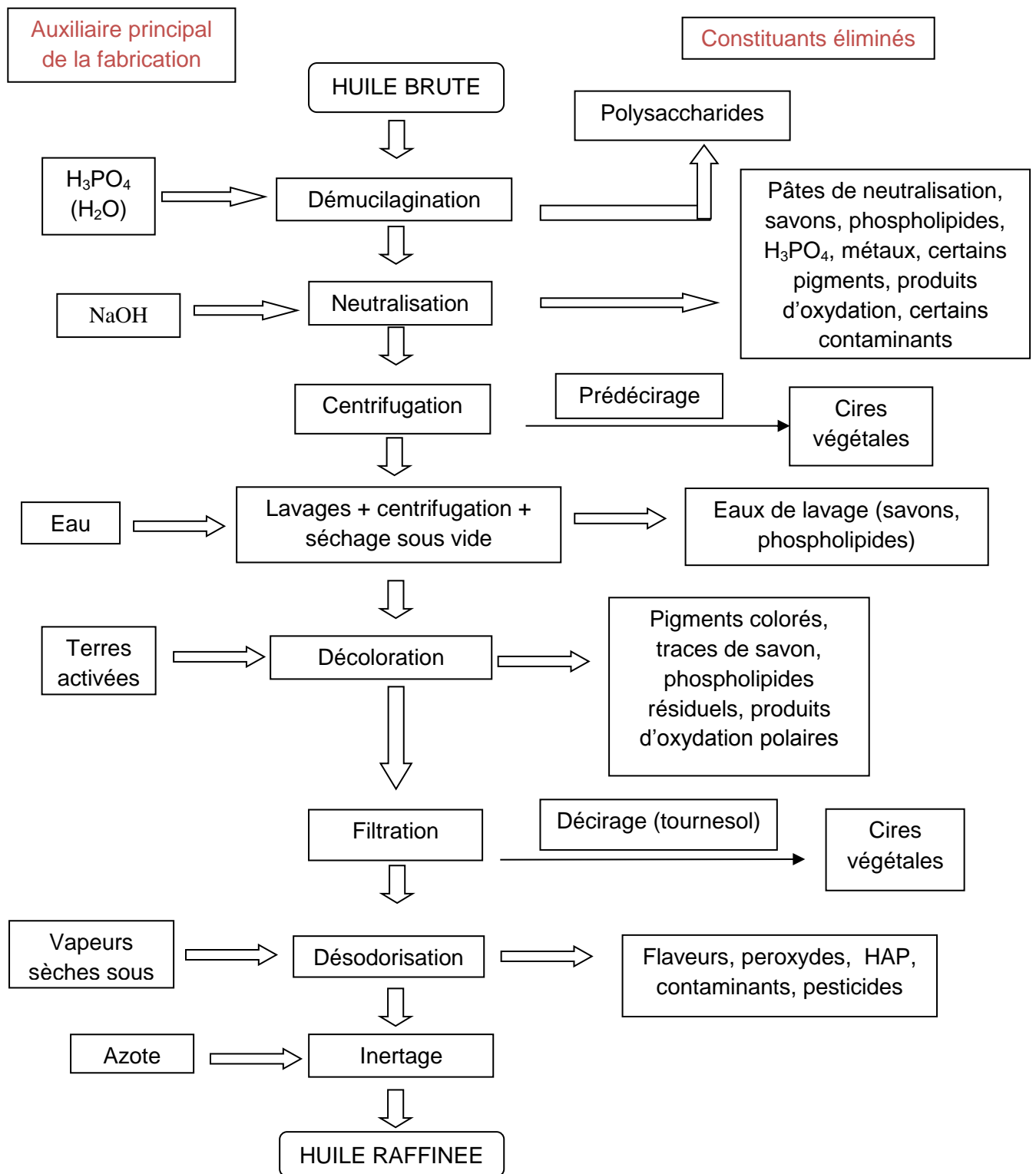


Figure- 22 : Procédé du raffinage chimique des huiles végétales brutes (Pages et al., 2010).

4.1.2.2. Raffinage physique

Le raffinage physique des huiles brutes permet de contourner les inconvénients de la neutralisation par la soude. Il s'agit en fait d'un entraînement à la vapeur des acides gras, sous vide poussé, à une température supérieure à 235 °C (Kartika, 2005). Les seules pertes du procédé résident dans les gouttelettes d'huile entraînées par le courant de vapeur, et d'une partie des acides gras distillés. Lorsque les appareils utilisés sont bien dimensionnés, ces pertes n'atteignent pas 10 % de la quantité d'acides gras libres présents initialement dans l'huile brute (Gotor, 2008). Cette technique présente néanmoins un inconvénient de taille puisque celle-ci consomme beaucoup d'énergie. Par ailleurs, les huiles produites peuvent être parfois de qualité inférieure surtout lorsqu'il s'agit d'huiles réputées difficiles comme celles de colza et de soja.

4.1.2.3. Dégommage enzymatique

Cette technique initialement développée par Lurgi (Enzymax) est la méthode la plus récente pour dégommer les huiles végétales. Sous l'action de la phospholipase, les phospholipides non hydratés (ce sont des sels de calcium et de magnésium, des acides phosphatidiques et des phosphatidylinositols) sont convertis en lyso-phospholipides, insolubles dans l'huile, et séparés par centrifugation continue (Gotor, 2008).

4.1.2.4. Effet des procédés de raffinage sur la qualité et la stabilité de l'huile

Les procédés industriels permettent de détacher la quasi-totalité de l'huile des graines ou des fruits, néanmoins, les différentes opérations d'extraction au solvant suivi du raffinage en altèrent la composition en diminuant la quantité des composés bénéfiques tels que les antioxydants, la vitamine E et en faisant apparaître des acides gras *trans*, néfastes pour la santé (Combe et Castera, 2010 ; Gladine et al., 2010). Ainsi, la qualité et la stabilité d'une huile dépend d'une part de ses caractéristiques chimiques telles que sa composition en acides gras et de sa teneur en antioxydants (tocophérols, tocotriénols, flavonoïdes,...) mais celle-ci est également très influencée par les différents procédés d'extraction et de raffinage ainsi que les conditions de stockage (présence de lumière et d'oxygène) (Verleyen, 2002 ; Velasco et Dobarganes, 2002).

Bien que le but du raffinage de l'huile soit d'étendre la durée de sa conservation en éliminant les composés indésirables, les pertes en tocophérols et en phytostérols pendant le procédé,

surtout lors de la désodorisation-, demeurent conséquentes (Tableau-13).

Tableau-13: Comparaison des teneurs en tocophérols et phytostérols totaux avant et après raffinage de l'huile (Gotor, 2008).

	Tocophérols (mg/kg)			Phytostérols (mg/100g)		
	Brute	Raffinée	Perte (%)	Brute	Raffinée	Perte (%)
Tournesol	779	502	36	430	350	19
Colza	820	393	52	820	770	6
Soja	359	295	18	350	260	26

Le distillat contient des acides gras libres, des tocophérols, des glycérides, des stérols estérifiés et libres qui peuvent être valorisés.

4.2. Procédés d'obtention de l'huile d'olive

La transformation de l'olive en huile s'effectue par des moyens mécaniques, très simples, fondés sur la pression ou la centrifugation (Figure-23). Les olives sont cueillies à maturité, c'est-à-dire lorsque le phénomène de véraison est achevé. Ces dernières sont ensuite transférées à l'atelier de production dans les plus brefs délais afin de garantir à l'huile les meilleurs arômes.

Après avoir été lavées et débarrassées de leurs impuretés, les olives sont broyées afin d'obtenir une pâte qui sera malaxée pendant une durée de 25 à 40 minutes, la température ne devant pas excéder 27°C. cette opération a pour effet d'agglutiner les particules lipidiques contenues dans la pulpe du fruit et de favoriser ensuite l'extraction de l'huile. L'étape de séparation des phases solide et liquide est ainsi rendue possible (Evrard et al., 2007; Benabid, 2009).

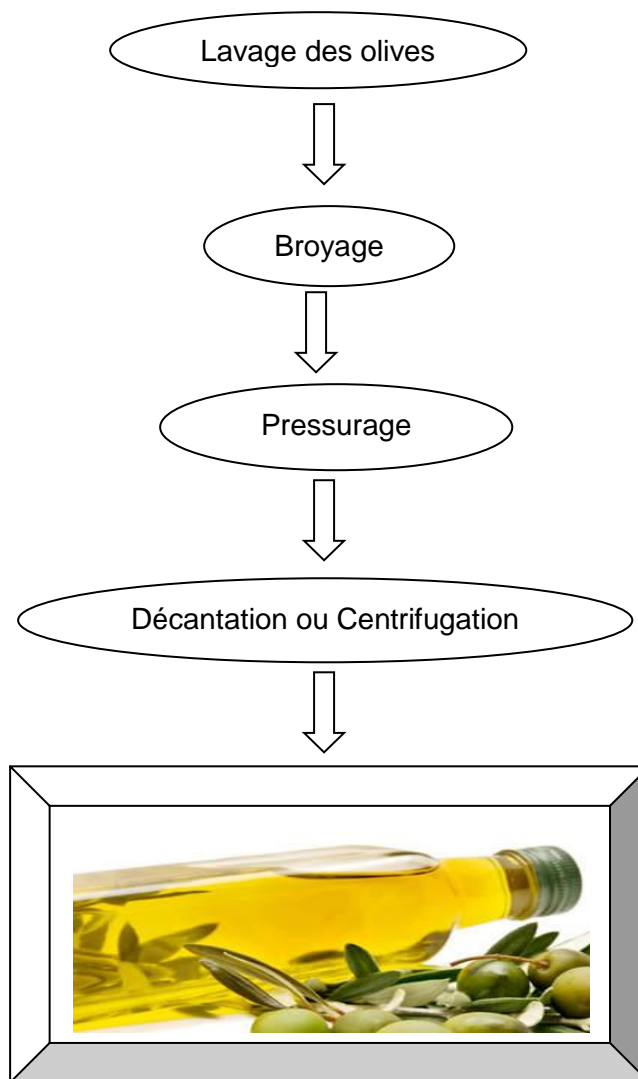


Figure-23 : Procédé de fabrication de l'huile d'olive (Benabid, 2009).

4.2.1. Pressage des pâtes d'olive

Dans le cas du pressage, les pâtes d'olives sont disposées après malaxage sur des disques en fibre synthétique tressée appelés scourtins. Ces disques sont disposés sur une presse laquelle, en action, va fournir une pression de l'ordre de 110 kg par cm² de pâte. Les fractions liquides s'écoulent au travers des scourtins et sont alors récupérées en bas de presse. Elles sont constituées essentiellement d'eau de végétation du fruit et d'huile d'olive (Benabid, 2009).

4.2.2. Décantation

Dans le cas de la séparation par décantation, les pâtes d'olive sont envoyées dans un séparateur ou décanteur à axe horizontal. Le principe de cet appareil exploite la

différence de densité existant entre les différents composés naturels de l'olive. Ainsi, le décanteur procède à la séparation en continu de trois phases qui sont : l'huile, les eaux de végétation et les matières solides appelées grignons.

A l'issue de cette étape, l'huile est séparée des parties aqueuses contenues dans la fraction liquide. Cette opération est réalisée par un passage des parties liquides restantes dans une centrifugeuse à axe vertical.

Les huiles ainsi obtenues sont ensuite stockées dans des cuves à fond conique où elles vont naturellement décanter. La température ambiante se situe entre 20 et 22 °C.

Après décantation, les fonds seront soutirés. Ces huiles d'olive vierges pourront être consommées en l'état ou faire l'objet d'une filtration afin de supprimer les derniers mucilages présents et ainsi, de prolonger leur durée de vie.

Lorsque les olives sont cueillies vertes et immédiatement traitées, l'huile présente des arômes de « fruité vert », tandis que les olives récoltées plus tard dans la saison, c'est-à-dire de décembre à janvier, donneront des huiles au « fruité mûr » offrant ainsi une large palette de saveurs aux consommateurs.

Ce type d'extraction n'est pas le seul employé de nos jours. Il existe aussi des méthodes traditionnelles et d'autres plus modernes. Ces dernières font appel à un appareillage entièrement automatisé. La chaîne dite « en continue » effectue toutes les opérations en deux phases (Evrard et al., 2007; Benabid, 2009).

4. 3. Procédés d'obtention de l'huile d'argan

La méthode d'extraction des amandons du fruit de l'arganier peut conduire à deux types d'huile : l'une alimentaire, l'autre cosmétique.

L'huile alimentaire est extraite par pressage à froid des amandons préalablement torréfiés pendant quelques minutes. L'huile de beauté est produite par la même technique, mais à partir d'amandons non torréfiés et à l'aide de solvants industriels.

A l'exception de l'huile cosmétique, la production et la consommation de l'huile d'argan fut longtemps réservée au cercle familial (extraction artisanale).

La préparation d'huile alimentaire nécessite les étapes suivantes : la collecte des fruits, leur séchage, le dépulpage, le concassage des noix, la torréfaction des grains et leur pressage mécanique (Figure-24) (Charrouf et Guillaume, 2007c).

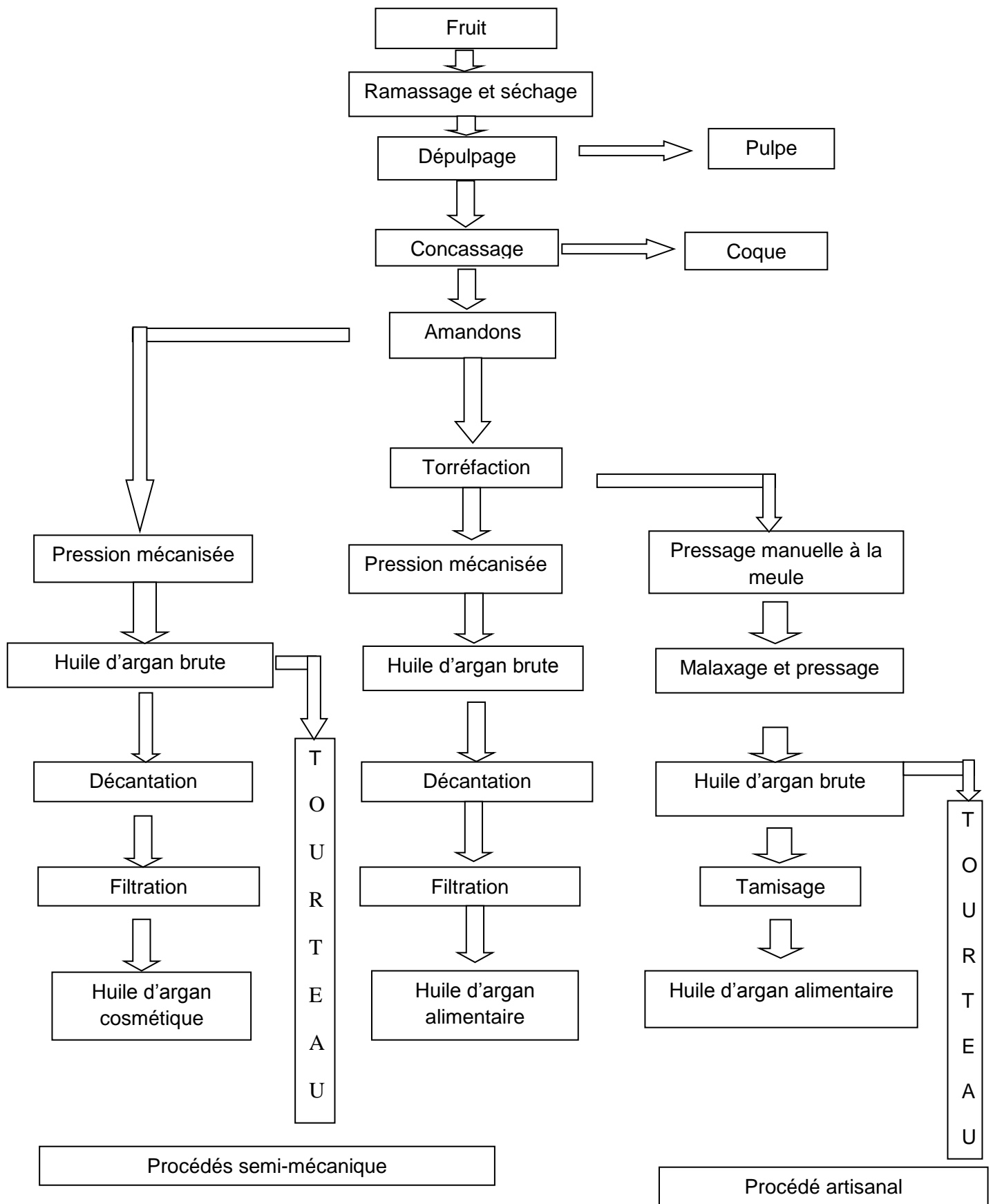


Figure 24 : Procédés (mécanique et artisanal) d'extraction de l'huile d'argan (AMIGHA, 2010).



Figure-25 : Huile d'argan alimentaire et cosmétique.

4.3.1. Procédé d'extraction artisanal

La préparation traditionnelle de l'huile d'argan nécessitant de longues heures de travail physique pénible est assurée par les femmes de l'arganeraie. Seule la collecte des fruits est une tâche familiale.

Après séchage du fruit, il faut assurer son dépulpage et le concassage des noix. Ceci est réalisé à l'aide de pierres : une plate qui sert de support, et une allongée qui fait office de marteau. La torréfaction des amandons qui n'est effectuée que pour la préparation de l'huile d'argan alimentaire, est l'étape qui lui confère son parfum unique et caractéristique de noisette. Elle est réalisée sur feu doux sur un plan en terre. Le broyage des amandons torréfiés est ensuite accompli dans un moulin à bras pour aboutir à une pâte lisse et beige à marron clair qui est recueillie dans une bassine en terre. De petites quantités d'eau chaude sont alors ajoutées progressivement à la pâte pendant que les femmes la malaxent longuement à la main. Petit à petit, le mélange durcit et l'huile se sépare progressivement de la pâte. Il faut compter en moyenne entre 30 et 40 kg de fruits secs et 20h de travail intense pour donner un litre d'huile.

Les photos suivantes représentent les étapes d'extraction artisanale de l'huile d'argan (Figure-26).



Dépulpage



Concassage



Torréfaction



Trituration



Malaxage



Conditionnement

Figure-26 : Etapes d'extraction artisanale de l'huile d'argan (Harhar 2010a).

4.3.2. Procédé d'extraction par presse mécanique

La création des coopératives de femmes pour fabriquer l'huile d'argan a été motivée par la triple idée de sauvegarder l'arganier, d'assurer un revenu aux populations locales et de produire une huile de qualité. Pour accomplir ce dernier objectif, quelques modifications ont été apportées au procédé de fabrication. Toutes les opérations ont été mécanisées à l'exception du concassage qui demeure traditionnel (Figure-27). L'opération de dépulpage est réalisée par une machine « dépulpeuse-gratteuse ». Elle permet d'arracher la pulpe des fruits et de la séparer des noix via une soufflerie (il faut compter en moyenne 4 minutes pour l'obtention d'un kilogramme de fruits bruts).

Si aucune amélioration n'a pu être apportée à l'étape de concassage, l'étape de torréfaction quant à elle, a été standardisée par l'emploi de torrificateurs (SMIR Technotour, Agadir, Morocco). Il permet de torrifier 6 kg à 10 kg d'amandes à la fois en 20 à 30 minutes (Figure-27). Finalement, l'étape de malaxage/pressage a été améliorée par recours à des presses mécaniques de type KOMET D85 (Figure-27). Celles-ci présentent le double avantage de supprimer l'addition d'eau qui représente une source de contamination bactérienne potentielle et de permettre l'extraction de quantités d'huile plus importante. Cette presse mécanique permet de produire 6 à 8 litres d'huile par heure. L'huile obtenue par pressage mécanique est fortement chargée en matière solide (restant du tourteau) et nécessite une décantation de 4 à 10 jours avant filtration sur filtre presse. Le débit de ce dernier est de 17 l / h. L'extraction mécanique permet d'obtenir deux types d'huile :

-L'huile de presse alimentaire (HPA), au goût de noisette, obtenue par pressage mécanique des amandons torréfiés.

-L'huile de presse cosmétique (HPC) destinée à des usages cosmétiques, et obtenue cette fois-ci à partir d'amandons non torréfiés.

Les photos suivantes représentent les étapes d'extraction mécanique de l'huile d'argan (Figure- 27).



Dépulpage mécanique



Concassage



Pressage mécanique



Filtration

Figure-27 : Les étapes d'extraction de l'huile d'argan par presse mécanique.

4.3.3. Procédé d'extraction industrielle

4.3.3.1. Extraction par solvant organique

La préparation de l'huile d'argan à usage pharmaceutique ou cosmétique se pratique par extraction à l'aide de solvant organique de type hydrocarbure éventuellement halogène, en présence d'un antioxydant lipophile représentant 0,02-0,1% de poids des amandons. Ces derniers sont soigneusement séparés des débris du péricarpe, puis réduits en poudre dans un broyeur à meules ou à cylindres. Cette poudre est soumise à une extraction avec un solvant apolaire, comme l'hexane par exemple, dans un appareil d'extraction approprié en acier inoxydable. Le solvant est ensuite évaporé (Adlouni, 2010). L'huile d'argan industrielle est obtenue avec un rendement de 50 à 55 %. Ses qualités organoleptiques ne sont pas appréciées par les consommateurs.

4.3.3.2. Huile d'argan enrichie

L'huile d'argan enrichie est obtenue par distillation à partir d'huile d'argan vierge. Il en résulte une huile dont la teneur en insaponifiables est trois fois plus élevée que celle de l'huile vierge. Ce produit est essentiellement utilisé en cosmétologie.

La distillation de l'huile d'argan est effectuée sous une pression très réduite, une température de 270°C et un temps de séjour très court de l'ordre d'une seconde. Le rendement est alors de 12 à 15 % par rapport à l'huile d'argan engagée (Fabre, 1999). L'huile d'argan enrichie ainsi obtenue, subit une étape de désodorisation par entraînement à la vapeur à 180 °C, sous vide et sous flux d'azote de façon à éliminer les acides libres pré-concentrés. Le rendement de purification est alors de l'ordre de 85 %.

4.4. Les déterminants de la qualité des huiles végétales

4.4.1. Caractéristiques qualitatives des huiles alimentaires

Pour assurer la qualité d'une huile vierge, une combinaison d'analyses physicochimiques et sensorielles est indispensable.

4.4.1.1. Critères physico-chimiques des huiles vierges et raffinées

- *Spécifications de l'huile d'olive*

Le conseil oléicole international (COI, 2011) et le règlement de la Commission européenne (CE 2568/91, 2009) ont défini les paramètres de qualité de l'huile d'olive, en se basant sur des facteurs qui incluent le pourcentage d'acide gras libre, la teneur en indice de peroxyde, le coefficient de l'extinction spécifique K232 et K270, ainsi que des caractéristiques sensorielles (Tableau-14). Par ailleurs, plusieurs auteurs ont proposé d'inclure les phénols comme un bon indicateur de qualité de cette huile (Blekas et al., 2002 ; Psomiadou et al., 2003). Les normes du Codex Alimentarius (CODEX, 2003) 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 oligométaux, la densité et l'indice de réfraction. Quant au règlement de la commission européenne, il est plus spécifique au sujet de l'évaluation sensorielle.

- *Spécifications de l'huile d'argan*

Les mêmes critères physico-chimiques définissant la qualité de l'huile d'olive et mentionnés précédemment font l'objet de la définition de la qualité de l'huile d'argan selon la norme marocain Snima 2003 (Rahmani, 2005) (Tableau-14). Selon cette même norme, les seuls traitements autorisés pour l'obtention de l'huile sont la torréfaction, la pression, la décantation, la centrifugation et la filtration. D'autre part, aucun additif n'est autorisé à être ajouté à l'huile d'argan « vierge ». Toutefois, les analyses sensorielles ne sont pas encore incluses dans la norme marocaine.

Tableau-14 : Données physico-chimiques de classification des huiles d'argan et d'olive (COI, 2011 ; Snima, 2003).

	Huile							
	Vierge Extra		Vierge Fine		Vierge Courante		Vierge Lampante	
	Argan	Olive	Argan	Olive	Argan	Olive	Argan	Olive
Acidité (%)	0,8	1	1,5	2	2,5	3,3	2,5	3,3
IP (Meq O ₂ /kg)	15	20	20	20	20	20	Non limité	
K 270 nm	0,35	0,2	0,35	0,25	0,45	0,25	Non limité	
E 232 nm	-	2,5	-	2,6	-			

- *Spécifications des huiles raffinées*

Les huiles raffinées répondent à une série importante de spécifications. Outre les critères de composition (profil en acides gras, en stérols et en tocophérols, données physico-chimiques de base), celles-ci comportent des données garantissant que l'huile n'est ni oxydée ni hydrolysée (contrôlée par les mesures de l'indice de peroxyde et de la teneur en acides gras libres) ; elle ne contient ni eau (max 0,05 à 0,2 %), ni impuretés insolubles. De plus, l'absence de contaminants doit être garantie (Tableau-15). En effet, le raffinage permet d'obtenir une huile de qualité répondant aux souhaits du consommateur. Les techniques de raffinage sont maîtrisées pour une élimination efficace des constituants indésirables et des contaminants, et la préservation des substances d'intérêt nutritionnel présentes dans l'huile (Pages et al., 2010).

Tableau-15 : Spécification des huiles raffinées (CODEX, 2003 et Lesieur Cristal, 2013).

	Tournesol	Soja	Colza	Olive	Palme
I.P.(Még O₂/kg)	10	10	10	10	10
Acidité (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Humidité (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Impureté (%)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Couleur	Jaune	Jaune	Jaune à vert	Jaune	Rouge- orangé
Odeur	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre
Goût	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre

4.4.2. Caractéristiques sensorielles

4.4.2.1. Caractéristiques sensorielles de l'huile d'olive

L'analyse chimique très riche en information est toutefois insuffisante pour bien décrire une huile alimentaire. Par exemple, du point de vue de l'aspect organoleptique, l'indice de peroxyde ne traduit pas fidèlement le niveau de rancidité. En *effet*, deux huiles ayant le même indice de peroxyde peuvent à l'analyse sensorielle, donner des résultats différents car

les composés volatils qui se développent au cours du procédé de fabrication de l'huile puis pendant son stockage sont capables de modifier l'odeur et la saveur de l'huile. Si les huiles d'argan et d'olive sont intéressantes d'un point de vue nutritionnel, elles sont surtout appréciées pour leurs goûts et leurs arômes particuliers. De ce fait, une classification sensorielle paraît nécessaire pour apprécier la qualité d'une huile alimentaire. Les attributs sensoriels ont été classés en deux grandes catégories : les attributs positifs et les attributs négatifs.

a) *Les attributs positifs*

Les 3 grands attributs positifs caractérisant l'huile d'olive sont (COI, 1996 ; Villier, 2006) :

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

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

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

Toute caractéristique autre que ces trois attributs sera perçue comme un défaut de l'huile. Il est à noter que pour être classée comme « huile d'olive vierge extra », cette dernière ne doit présenter aucun de ces défauts.

b) *Les attributs négatifs*

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

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

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

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

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

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

4.4.2.2. Caractéristiques sensorielles de l'huile d'argan

Concernant l'huile d'argan, une analyse sensorielle détaillée a été développée par la fondation *Slow Food* et l'association *Ibn Baytar* afin de mettre en évidence les différents attributs "positifs" et les "défauts" de certaines huiles d'argan vierge. Le but d'une dégustation de l'huile d'argan est la recherche et l'évaluation de tous les caractères de finesse, élégance, richesse, équilibre et typicité qui font la différence entre une huile commune et une huile de qualité (Soracco et al., 2009 ; Matthäus et al., 2010).

a) Les attributs positifs

-**Noisette** : senteur olfactive gustative typique des huiles obtenues des amandons torréfiés.

-**Terre** : au sens positif de fertile, parfumée.

-**Grillé** : senteur due au processus d'obtention ; elle est un attribut positif si elle n'est pas envahissante.

- Ecorce** : évoquant des morceaux d'écorce emportés du tronc de l'arbre.
- Amande** : évoquant l'arôme du fruit d'amande ; cette senteur est perçue également comme sensation rétro-olfactive.
- Cacahouète** : rappelant les cacahouètes grillées.
- Café** : sensation qui dérive de la torréfaction des amandons.
- Epices**: cette senteur peut évoquer une épice particulière ou l'ensemble complexe de plusieurs arômes.
- Sucre** : sensation complexe qui, même en l'absence de sucres, s'exprime à cause de l'interaction entre des éléments gustatifs olfactifs et des caractéristiques tactiles ; le résultat est une sensation de douceur et de souplesse.
- Amertume** : cette senteur est souvent due à la torréfaction (parfois accompagnée d'une senteur de café). Elle est agréable lorsqu'elle est bien équilibrée.

b) Les attributs négatifs :

- Vineux** : flaveur qui rappelle l'odeur du vin et du vinaigre et que l'on perçoit surtout par l'odorat ; elle est typique des huiles obtenues à partir d'amandons mal conservés et partiellement fermentés.
- Chômé** : flaveur caractéristique de l'huile extraite d'amandons entassés ayant subi un processus avancé de fermentation lactique.
- Vieux** : défaut d'une huile ayant dépassé son temps de conservation, perdant ainsi ses caractéristiques de fraîcheur. Pour décrire les différents étages de vieillissement d'une huile, les termes: fatiguée, vieille, décrépite peuvent être utilisés.
- Rance** : caractéristique partagée par toutes les huiles et les gras ayant subi d'importants processus d'auto-oxydation, ayant été longtemps exposées à l'air, la lumière et la chaleur. Le rance est perçu facilement par l'odorat et peut rappeler l'odeur d'une courge ou d'un melon trop mûrs.
- Chèvre** : senteur sauvagine typique des huiles obtenues des fruits crachés par les chèvres.
- Cuit** : flaveur due au réchauffement excessif ou prolongé de la pâte d'amandons pendant la

préparation de l'huile.

-Lies (boue d'huile) : défaut caractéristique des huiles mal conservées, qui n'ont pas été filtrées ou transvasées, lesquelles par conséquent, sont restées en contact avec les lies - ou « boues » de décantation - qui fermentent. Si l'huile reste sur ses boues, elle peut absorber des odeurs et des saveurs très désagréables.

-Moisi : flaveur rappelant l'odeur émanant d'un endroit humide resté longtemps fermé. La saveur de moisi est très forte dans la dernière partie de la cavité orale, pendant les derniers moments de la dégustation et, en particulier, comme sensation rétro-olfactive. Elle est le résultat d'une mauvaise conservation des amandons - entassés dans des endroits humides et peu aérés - qui développent des moisissures et des levures.

-Brûlé : flaveur due aux torréfactions excessives.

-Grossier : sensation tactile désagréable, qui fait sembler l'huile excessivement visqueuse et lourde (dense et pâteuse).

-Atténué ou **aplati** : huile avec des caractéristiques organoleptiques faibles, ayant perdu ses composants aromatiques.

Chapitre-2 : Valorisation de l'huile d'argan

1. L'arganier



Figure-28 : *Argania spinosa*.

1.1. Classification phylogénétique (AGP III 2009)

- Règne : Plantae
- Clade : Angiospermes
- Clade : Dicotylédones vraies
- Clade : Astéridées
- Ordre : *Ericales*
- Famille : *Sapotacées*
- Genre : *Argania* (Roem. et Shult)
- Nom binomial : *Argania spinosa* (L.) skeels, 1911.

1.2. Présentation

L'arganier (***Argania Spinosa* (L.) Skeels**) est une espèce endémique du sud-ouest marocain. Il est aujourd'hui le seul représentant de la famille des sapotacées (famille tropicale

et subtropicale) au nord du Sahara en Afrique du Nord. Son plus proche voisin est *Sidéroxyton Lycoides*, originaire d'Amérique du nord. Dans la classification classique, la famille des sapotacées fait partie de l'ordre des Ebénales de la sous-classe des Gamopétales et de la classe des Dicotylédones (Alifriqui, 2004). Cette famille est subdivisée en quatre sous-familles : Madhucoïdée, Sacrospermaoïdée, Mimusopoidée, Sidroxyloïdée. Elle comprend environ 800 espèces et 60 genres dont les plus importants sont : *Argania*, *Illipe*, *Mimusops* et *Madhuca*.

L'arganier est un arbre de 8 à 10 m de hauteur doté d'un fût de 2 à 3 mètres, souvent composé de plusieurs tiges entrelacées et soudées, et une cime très dense et ronde. L'âge de cette essence ne peut être estimé qu'approximativement, puisque son bois présente des cernes non distinctes et qui correspondent à des périodes de végétation plutôt qu'à des années. Son bois est très dur, très compact et lourd. L'arganier est surtout remarquable par sa grande diversité phénotypique. On distingue la forme épineuse à port dressé et la forme pleureuse à rameaux flexibles. Les feuilles persistantes sont vert-sombres. Elles peuvent être alternes ou réunies en fascicules, avec une forme spatulée ou lancéolée plus ou moins allongée, en période de sécheresse prolongée, les feuilles tombent en partie ou totalement.

Les fleurs de l'arganier donnent un fruit qui est formé d'un péricarpe charnu ou pulpe renfermant un noyau central très dur comprenant entre un et trois amandons oléagineux. Le fruit a la grosseur d'une noix ; à maturité, il est jaune, parfois veiné de rouge. Sa forme a des dimensions variables selon les arbres. La maturité des fruits s'étend du début de l'été jusqu'au début de l'automne. Enfin, l'arganier se caractérise par un système racinaire de type pivotant qui peut descendre à de grandes profondeurs, il peut être même traçant dans les substrats rocheux, ce qui lui permet de profiter des faibles quantités d'eau de pluie (Alifriqui 2004).

Juridiquement considéré comme un patrimoine naturel, le parc arganier est au plan culturel un patrimoine (héritage culturel provenant exclusivement de la femme).

1.3. Cycle phénologique

1.3.1. Floraison

Deux types de floraison sont observés chez l'arganier : une floraison pauciflore, peu abondante, sur les rameaux âgés lignifiés ; elle est la première à être observée ; et une floraison très abondante et plus tardive sur les nouvelles pousses (Bani-Aameur et al., 1999). Les fleurs apparaissent dès la fin du mois de septembre sur les arbres précoces

alors qu'elle démarre plus lentement à partir du mois de décembre chez les arbres tardifs pour atteindre son pic en mars. Cependant chez certains arbres, la floraison peut s'échelonner sur presque toute la saison humide. Après chaque pluie, de nouvelles fleurs apparaissent ce qui se traduit par l'apparition de fruits de tailles différentes sur le même arbre.

Trois types d'arganiers peuvent ainsi être distingués :

- les arganiers précoces qui commencent à fleurir en automne et dont les fruits mûrs commencent leur abscission seize mois plus tard, au printemps de l'année de fructification ;
- les arganiers tardifs dont la floraison se produit en hiver de l'année de floraison et dont la chute des fruits mûrs aura lieu au cours de l'été de l'année de fructification ;
- les arganiers qui fleurissent sur une période plus ou moins étendue chevauchant entre l'automne et le printemps de l'année de floraison et dont la chute des fruits mûrs s'étale entre le printemps et l'été de l'année de fructification.

L'intensité de la floraison varie largement selon les années climatiques et les sites géographiques. Une importante variabilité a été observée entre les arbres pour l'intensité, l'étendue et l'époque de floraison (Bani-Aameur et al., 1999 ; Bani-Aameur, 2000).

1.3.2. Pollinisation

La pollinisation de l'arganier est principalement entomophile, les insectes intervenant pour plus de 60 % (Bani-Aameur, 2000). La transmission des allèles dépend entre autre de la disponibilité du pollen, de sa fertilité, de son transport et de la réceptivité du stigmate.

La fertilité du pollen est variable selon les arbres et les années climatiques (99 % à 40 %) (Benlahbil et al., 1999). Le style de la fleur est plus réceptif au stade où la fleur est épanouie (Bani-Aameur, 2000).

1.3.3. Fructification

Tous les rameaux de l'arganier fleurissent. Toutefois, si on considère les rameaux de l'année, les rameaux de plus d'un an, les rameaux de plus de deux ans et les branches principales, la branche fructifère et le rameau de plus de deux ans sont les seuls à porter de fruits à maturité (Zahidi, 1997).

Selon les conditions climatiques de l'année, et lorsque la fructification est faible à moyenne, aucune différence entre les deux types de rameaux n'est observée. En revanche, en année favorable, le rameau de plus de deux ans porte plus de fruits que la branche. Au cours d'une année donnée, tous les arbres ne fructifient pas (Zahidi, 1997).

Certains produisent des fruits tous les ans, d'autres une année sur deux et d'autres sur une période de plus de trois ans. Le cycle de floraison-fructification s'étale sur une période de 9 à 16 mois selon les arbres (Zahidi, 1997). Certains portent des fruits noués une fois par campagne en mars (arbre précoce) ou en juin (arbre tardif), alors que d'autres sont capables de fleurir deux fois et donc de produire des fruits précoces et des fruits tardifs sur le même pied. Chez les arbres précoces, la maturation des fruits issus des fleurs fécondées en automne de l'année précédente a lieu au mois de mai. Chez les arbres tardifs, la maturation des fruits issus des fleurs fécondés au printemps de l'année précédente a lieu au mois d'août, tandis que chez les arbres intermédiaires, les fruits sont de tailles très variables, leur maturation étant étalée entre le printemps et l'été (Bani-Aameur et al., 1999).

1.4. Usages locaux

Si l'arganier est considéré comme la providence de la région du Souss, c'est que toutes les parties de l'arbre sont utiles aux usagers de l'arganeraie (humains ou animaux).

Le bois :

Le bois est brun-rouge, dur et se caractérise par un grain fin. Le tronc et les branches très résistants et noueux sont employés dans la construction des charpentes, travées, araires, serrures, manches d'outils agricoles, tuteurs, clôtures et cannes.

Source d'énergie, il alimente localement les fours domestiques et les fours des potiers (M'hirit, 1998).

L'écorce :

L'écorce est ridée et striée et possède des propriétés tannantes et médicinales. Ecrasée entre deux pierres, ou pilée dans un mortier, elle est bouillie dans de l'eau jusqu'à dégorgeement, puis versée dans un plat en terre cuite. Dans ce bain de teinture rouge, les berbères lmentagen plongent l'outre en peau de chèvre destinée à la conservation du lait. A Tiyout, cette écorce sert à tanner les babouches. De l'écorce, certaines tribus (les Ouled Jerrar) obtiennent un extrait aqueux à usage médicinal, en la faisant bouillir deux fois dans un récipient en terre cuite. Un demi-verre de la seconde eau, pris à jeun, est réputé avoir un effet antigestif, digestif et purgatif.

Le charbon :

Dur et compact, le bois d'arganier fournit, grâce à sa densité et à sa lente combustion, le plus apprécié des charbons, supérieur à celui du chêne vert ou du thuya, malgré sa réputation de provoquer des maux de tête. La fabrication du charbon se fait à l'écart du village, dans un four spécial appelé « Ifgrt » ou « Ikusa » selon les régions. Une tonne et demie de bois produit quatre cent cinquante kilogrammes de charbon, vendu environ cinq euros le sac de 25 Kg.

La cendre :

Elle est utilisée pour le lavage du linge, en particulier de la laine, et le dégraissage des tables en bois. En mélangeant la cendre et l'eau, on obtient une pâte que l'on étale et laisse sécher sur l'objet à nettoyer (métal, terre cuite) avant de le laver à la main ou à l'aide de feuille de maïs. Elle s'utilise également comme shampooing ou lotion dermique.

Les feuilles :

Alternes et longues de deux à trois centimètres, les feuilles sont comme susmentionné de couleur vert sombre à la face supérieure mais plus claire à la face inférieure, rappelant ainsi les feuilles de l'olivier auxquelles elles sont souvent comparées. Celles-ci constituent un pâturage aérien très apprécié des ruminants, caprins et camelins. Les épines, (d'où le nom de l'espèce *Spinosa*), assurent une certaine défense de l'arbre et de la chèvre contre leurs prédateurs. A Essaouira, les feuilles et les branches sèches de l'arganier servaient à préserver les étoffes de laine contre les mites, grâce à leur forte odeur antimite. Consommées en toute saison par le bétail et par les jeunes chèvres, elles servent à allumer le bois d'arganier. En pharmacopée locale, la poudre, obtenue des feuilles chauffées et moulues, est appliquée en cataplasme sur les pustules. L'arbre peut perdre la totalité de ses feuilles par fortes chaleurs ou sécréter une substance adhésive sur ses feuilles, probablement en réaction au froid ou à l'absence de rempotage, comme observé sur certains arganiers utilisés comme plante d'ornement (M'hirit, 1998).

Les fleurs :

Hermaphrodites, elles sont groupées sur la tige en glomérules axillaires qui apparaissent au printemps. Le pic de floraison varie d'environ un mois, selon les caractéristiques écologiques de la localité (généralement mi-avril). La fleur met environ trois heures à s'ouvrir et reste épanouie au moins quarante-huit heures.

Le fruit :

Le fruit « argane » est une baie de forme et de dimension variable : oblongue, arrondie, fusiforme, globuleuse, apiculée, et de couleur variables selon le degré de maturation (vert à la naissance, quelquefois rouge puis jeune vers le mois de mai, brun à maturité). Il est formé d'un péricarpe charnu, qui représente 55 à 75% du poids frais du fruit, et d'un pseudo-noyau constitué d'une à quatre graines, dont les téguments extraordinairement épais et lignifiés sont soudés en une coque résistante ménageant autant de logettes que de graines. Chaque logette du pseudo-noyau contient un amandon charnu, blanc et huileux constitué de l'albumen et de l'embryon de la graine correspondante. Sur trois ou quatre graines, une ou deux sont très souvent avortées. Le fruit peut faire face à certaines maladies et quelques ravageurs, dont la mouche *Ceratitis Capitata*, qui reste l'insecte le plus nuisible ; les jeunes pousses, le bois et les feuilles peuvent être aussi attaqués.

La pulpe :

La pulpe recouvre le pseudo-noyau (ou noix d'argane). De couleur noisette, cet élément est extrêmement dur et lisse. Selon les agronomes de pépinières du sud marocain, il germe facilement s'il trouve suffisamment d'humidité et de chaleur. Le « noyau » représente environ 3% du poids du fruit et renferme 50 à 60% d'huile. La pulpe desséchée et séparée du fruit constitue un aliment pour le bétail (vaches), mais peut également servir de combustible. Les pulpes sèches, quant à elles, sont utilisées en fumigation contre certaines dermatoses.

Le latex :

Présent entre la pulpe et le noyau du fruit jaune, le latex glutinoïde s'épaissit à l'air et fournit une sorte de gomme utilisée contre certaines dermatoses et irritations cutanées. D'autre part, le fruit jeune latescent est très apprécié des vaches.

Les coques :

Les noix d'argan servent principalement de combustible pour les fours ainsi qu'à la fabrication de colliers portés par les Berbères contre le mauvais œil (M'Hirit, 1998).

L'huile :

L'huile d'argan est extraite de l'amande, il en résulte une huile comestible et un tourteau. Cette huile représente 2% de l'apport en corps gras dans la région où pousse l'arganier (Collier et Lemaire, 1974). Le rendement en huile dépend de la méthode d'extraction et peut varier entre 35 et 55%.

Le tourteau :

Le tourteau est la pâte obtenue suite à l'extraction de l'huile d'argan. Lorsque celui-ci a été obtenu à partir d'amandons torréfiés, (en vue d'une huile alimentaire), il est alors de couleur brune. Si le tourteau est obtenu par pression à froid des amandons (en vue d'une huile cosmétique), il est alors de couleur crème et très amer. Ce dernier est récupéré comme ingrédient de base pour la confection de savons (M'Hirit, 1998) mais est également utilisé comme aliment pour les bovins soumis à l'engraissement.

2. L'arganeraie, un domaine en danger

L'arganier peut croître en zones de plaine ou sur les versants abrupts de l'Atlas jusqu'à une altitude de 1500m. Il joue un rôle irremplaçable dans l'équilibre écologique et économique du Sud Maroc. Cet arbre constitue la deuxième essence forestière du Maroc après le chêne vert et juste avant le thuya.

La superficie de l'arganeraie sud marocaine est actuellement estimée à 800 000 ha. Elle compte plus de 20 millions d'arbres protégeant les sols de l'érosion éolienne ou par ravinement (formation de ravins par la pluie) et son ombrage étendu abrite souvent une activité agricole familiale. L'arganeraie possède un statut législatif spécifique (Dahir du 4 mars 1925 et cahier des charges relatif aux pratiques agraires sous l'arganier du 20 juillet 1983) qui en fait une forêt domaniale dont le droit d'usage est dédié aux populations locales de façon très étendue (Charrouf et Guillaume, 1999). Ces populations ont un droit de parcours, un droit de cueillette des fruits et de ramassage du bois pour usage domestique gratuit. L'activité issue de l'arganeraie procure annuellement plus de 20 millions de journées de travail et elle assure au quotidien la subsistance de 3 millions de personnes dont les deux tiers vivent en milieu rural. Finalement, la capacité de l'arganier à supporter des conditions arides parfois extrêmes (des températures supérieures à 50°C et une pluviométrie inférieure à 120 mm/an) fait que l'arganier apporte une aide naturelle considérable pour la lutte contre la progression du désert.

Depuis 1998, l'UNESCO et l'Etat Marocain ont classé l'arganeraie « Réserve de Biosphère ». L'objectif étant de conférer à cette région un statut permettant de gérer et conserver le système économique et écologique « Arganeraie », tout en développant l'économie de la région. Cependant, la superficie de l'arganeraie diminue d'environ 600 hectares par an et la densité moyenne en arbres est passée en un siècle de 100 à 30 arbres

par hectare. Cette réduction est autant la conséquence d'une surexploitation domestique des arganiers comme bois de chauffage ou comme fourrage suspendu par les troupeaux que des récentes années d'extrême aridité qui ont frappé le Maroc. Cette sécheresse a ralenti la propagation naturelle des arganiers, provoqué la disparition des arbres les plus exposés ou les plus fragiles et entraîné une surconsommation des feuilles d'arganier par les caprins, accélérant la destruction définitive des plantes.

Afin d'inverser cette tendance, un programme d'étude complet de l'arganier et de l'arganeraie dans lequel les préoccupations écologiques et économiques ont été étroitement associées, a été initié depuis 1985. Avec le soutien du gouvernement Marocain, de quelques gouvernements étrangers et de nombreuses organisations non gouvernementales, ce programme continue actuellement d'être activement développé ; il recouvre les aspects botaniques, scientifiques, sociologiques et économiques de l'arganeraie (Charrouf et Guillaume, 1999).

L'idée d'implanter un réseau de coopératives capable de produire de l'huile d'argan de qualité s'est donc développée au Maroc, les bénéfices de ces coopératives permettant le développement des populations locales qui assureront la sauvegarde de l'arganier.

3. Propriétés de l'huile d'argan et de ses coproduits

L'huile d'argan possède plusieurs propriétés, ce qui lui confère la particularité d'être à usage multiple, en particulier alimentaire, médicinal et cosmétique.

3.1. Propriétés nutritionnelles

L'huile d'argan constitue un complément lipidique pour les populations locales de la région du sud du Maroc (25 % de l'apport en corps gras). Elle peut être consommée seule avec du pain au petit déjeuner, environ deux cuillères à soupe (16 g) assurent la totalité des besoins journaliers en acide linoléique. Elle peut également servir d'huile d'assaisonnement aux différentes préparations culinaires, dont elle relève le goût. Pour certains ménages, l'huile d'argan constitue un ingrédient principal des tagines, couscous, soupe, salades ou des préparations plus originales comme « Amlou » (Moukal, 2004), recette commune du Maroc composée d'huile d'argan, de miel et d'amandes grillées. En moyenne, 100 g d'Amlou

d'amandes apportent environ 690 calories, 8,7 g de protides, 67 g de lipides, 23 g de glucides, 111 mg de calcium et 108 mg de magnésium (Moukal, 2004).

3.2. Propriétés pharmacologiques

3.2.1. Usages traditionnels

Outre son emploi dans l'alimentation humaine, l'huile d'argan s'est forgée, au fil des siècles, la réputation d'un remède naturel précieux en médecine traditionnelle marocaine. Plus récemment et suite à plusieurs études, l'huile d'argan est aujourd'hui préconisée dans la prévention des maladies cardiovasculaires et de la prolifération cancéreuse (M'hirit, 1998).

Les principales indications traditionnelles de cette huile seule sont : les rhumatismes, la convalescence après traumatismes, l'hypercholestérolémie, les brûlures, l'eczéma, l'acné juvénile, la varicelle, la surdité chronique, les hémorroïdes, les douleurs articulaires. Elle est utilisée également comme aphrodisiaque et spermatogène, comme traitement préventif des vergetures chez la femme enceinte et permet de lutter contre le vieillissement physiologique. (Mhirit, 1998).

Associée à d'autres ingrédients, l'huile d'argan est préconisée dans les cas suivants :

.L'hypercholestérolémie : avec l'ail rouge ;

.Les infections pulmonaires ou les problèmes gastro-intestinaux du nouveau-né : l'huile d'argan est le constituant majoritaire d'une préparation complexe dite « Azuzr » en berbère, qui signifierait le drainage. Parmi ses constituants, on note : l'ail rouge, les grains d'harmel et les grains de nigelle.

3.2.2. Potentialités thérapeutiques

3.2.2.1. Prévention des maladies cardiovasculaires.

a) Physiopathologie de l'athérosclérose.

Les phénomènes initiaux de l'athérosclérose dépendent d'anomalies de l'endothélium. Celui-ci devient anormalement perméable aux éléments figurés du sang monocytes et macrophages. Physiologiquement, les LDL pénètrent dans la paroi artérielle, sont captés par les monocytes et macrophages -résidant dans la paroi artérielle- ainsi que par les cellules musculaires lisses et subissent un catabolisme au terme duquel ils sont dégradés et évacués en particulier par l'intermédiaire du HDL cholestérol.

Mais les cellules endothéliales peuvent modifier les LDL lors de leur passage trans-endothélial et produire des LDL oxydés. Ces derniers sont cytotoxiques pour l'endothélium et, de plus, stimulent l'agrégation plaquettaire, d'où libération de substances vaso-actives (thromboxane A₂), procoagulantes (facteur plaquettaire 4, β -thromboglobuline), et de PDGF, facteur de croissance entraînant la multiplication des cellules musculaires lisses. Les LDL oxydés sont ensuite captés par les macrophages, monocytes et cellules musculaires lisses par une voie métabolique dite " voie Scavenger " ne possédant pas de rétro-contrôle. Il s'ensuit une charge excessive en lipides des monocytes, macrophages et cellules musculaires lisses qui se transforment ainsi en cellules spumeuses, premier stade de la formation de la plaque.

Les cellules musculaires lisses migrent de la média vers l'intima, se multiplient et perdent leur phénotype contractile dans le but d'acquérir des capacités sécrétoires. En effet, elles libèrent du collagène et de la matrice extracellulaire et participent ainsi à la formation de la chape fibreuse de la plaque.

Ces phénomènes dépendent de médiateurs chimiques tels que le PDGF (platelet derived grow factor), le β -FGF (basic fibroblast grow factor) ou l'interleukine 1. Ces médiateurs sont produits par les cellules endothéliales, les macrophages ou les cellules musculaires lisses. La plaque athéromateuse fibrino-lipidique évolue ainsi et devient une structure irréversible qui s'accroît progressivement (George et al., 2010).

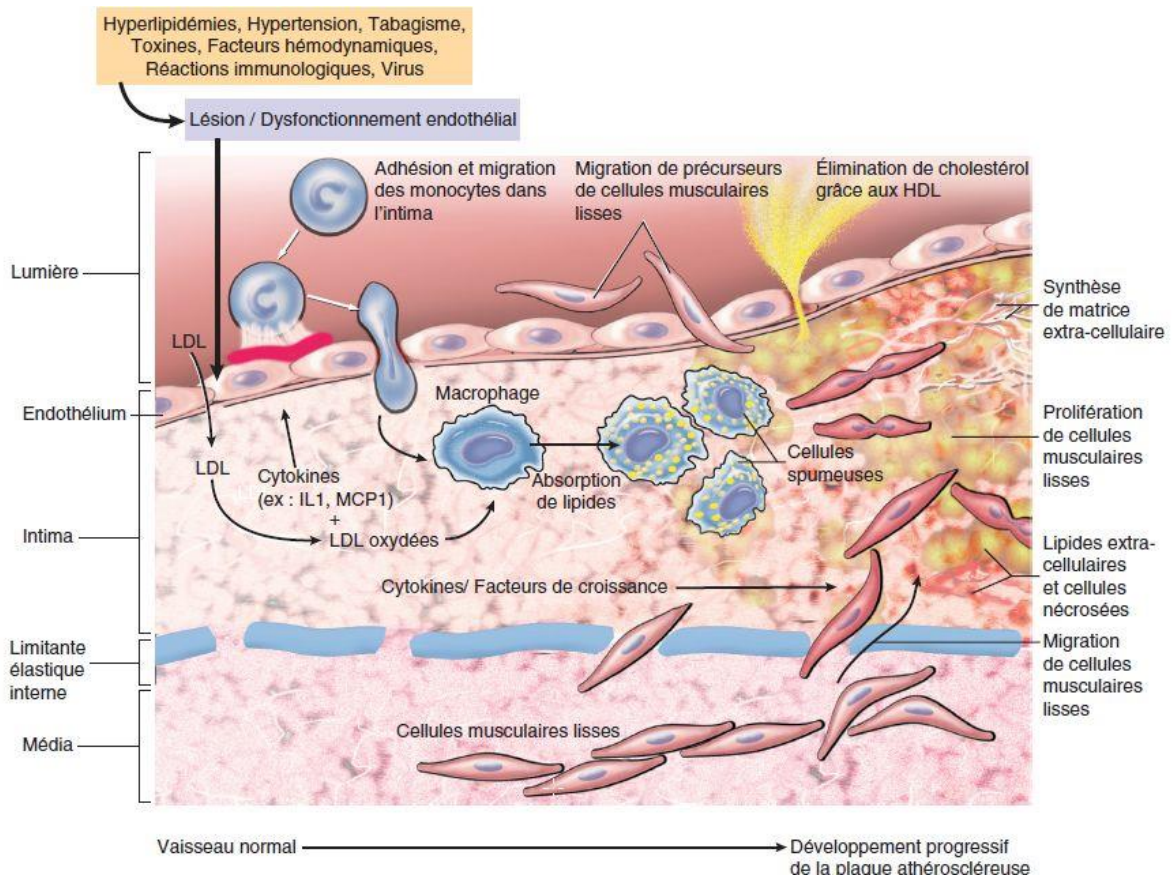


Figure-29 : Succession des interactions cellulaires dans l'athérosclérose. (George et al., 2010).

Ces plaques peuvent rester silencieuses plusieurs mois ou années ou se compliquer brutalement d'une thrombose qui révèle la maladie. L'évolution vers la complication (rupture, érosion, hémorragie) ne dépend pas seulement du volume de la plaque mais de trois facteurs à savoir, la taille du noyau lipidique de la plaque, le degré d'inflammation locale (qui peut dégrader la chape fibreuse) et les modifications de la matrice extracellulaire.

Ainsi, peut-on noter que parmi les facteurs favorisant la survenue de maladies cardiovasculaires, une concentration plasmatique excessive en LDL (low density lipoprotéine)-cholestérol est clairement reconnue comme génératrice de risque. Inversement, les HDL (high density lipoprotéine)-cholestérol sont dotées de propriétés anti-athéromateuses et participeraient à la protection des LDL contre l'oxydation.

b) Rôle de l'huile d'argan dans la prévention de maladies cardiovasculaires

Les processus d'intervention physiologique des acides gras insaturés dans ces phénomènes sont de mieux en mieux établis (Guesnet et al., 2005), et si l'importance de la consommation d'acides gras de la famille des oméga-3 est très documentée (Siddiqui et al., 2004), les huiles riches en acides gras de type oméga-6 telle l'huile d'argan semblent elles aussi capitales pour la santé humaine, même si l'origine de leurs bienfaits est moins clairement établie. C'est pour ces différentes raisons que l'impact de la consommation d'huile d'argan sur la cholestérolémie et son effet antioxydant a été particulièrement étudié.

Les bienfaits de la consommation d'huile d'olive sur la santé humaine sont établis depuis plusieurs années (Assmamann et al., 1997 ; Gimeno et al., 2002). En effet, l'huile d'olive diminuerait les niveaux de cholestérol total, de LDL-cholestérol et de triglycérides dans le sang tout en augmentant le taux de HDL-cholestérol qui exerce un rôle protecteur antiathérogène. D'autre part, elle provoquerait une réduction du stress oxydatif, processus qui permet au LDL-cholestérol d'adhérer aux parois des artères conduisant ainsi à l'athérosclérose.

Ces dernières années, de nombreuses études épidémiologiques ont été développées dans le but de comparer les effets respectifs de la consommation régulière d'huile d'argan ou d'olive en alimentation humaine.

L'intérêt de la consommation d'huile d'argan en cas d'hypertriglycémie a été démontré lors d'une étude épidémiologique portant sur 60 volontaires (Derouich et al., 2005). Ceux-ci ont d'abord consommé au petit-déjeuner des biscottes tartinées avec 25g de beurre chaque jour pendant 2 semaines. Ensuite, la moitié des volontaires a remplacé le beurre par 25 ml d'huile d'argan alors que l'autre moitié substituait de l'huile d'olive (même quantité) au beurre. Ces deux régimes, isocaloriques (apportant le même nombre de calories) par rapport au régime « beurre », ont été poursuivis pendant trois semaines. A l'issue de cette période, aucune variation importante n'a été observée entre les paramètres initiaux obtenus à la fin du régime « beurre » et le groupe « argan » ou « olive » pour l'indice de masse corporelle, la pression sanguine diastolique et le taux plasmatique de cholestérol total. Cependant, la concentration plasmatique en triglycérides a diminué de 17% après trois semaines de régime riche en huile d'argan. Après ce même délai, les concentrations en HDL-cholestérol et apolipoprotéine A-1 (protéine présente à la surface du HDL-cholestérol et des chylomicrons) ont augmenté de 8% chez ce même groupe (contre 17% après consommation d'huile d'olive). Il est à noter que lors de cette étude, seule la consommation d'huile d'olive a provoqué une baisse (de 14%) des taux sanguins de LDL-cholestérol et d'apolipoprotéine B (l'apo B-48 est présente à la surface des chylomicrons et l'apo B-100 à la surface des LDL, des IDL et des VLDL). Ainsi, peut-on conclure que la consommation d'huile d'argan engendre des effets bénéfiques en diminuant le taux de triglycérides et en augmentant le

taux de HDL-cholestérol. Remarquons néanmoins que lors de cette étude, la consommation d'huile d'olive conduit non seulement à une augmentation plus importante du HDL-cholestérol, mais que celle-ci engendre, en plus, une réduction du taux de LDL-cholestérol, paramètre de premier ordre dans la prévention des maladies cardiovasculaires.

D'autre part, les effets cardioprotecteurs consécutifs à la consommation d'huile d'argan ont été démontrés lors d'une étude épidémiologique similaire à la première mais portant sur 96 volontaires (20 hommes et 76 femmes) (Drissi et al., 2004) : 62 d'entre-eux consommaient en moyenne 15g d'huile d'argan par jour et 34 n'en consommaient jamais. Le régime alimentaire des participants fournissait une prise quotidienne énergétique similaire mais une plus forte proportion d'acides gras insaturés chez les consommateurs d'huile d'argan. Après 12 heures de jeûne, les taux plasmatiques de cholestérol et de LDL-cholestérol ont été déterminés. Les taux plasmatiques de LDL-cholestérol et de lipoprotéines A, deux agents réputés favoriser la survenue de maladie cardiovasculaires (Ribalta et al., 2003), se sont révélés inférieurs chez les consommateurs d'huile d'argan. La comparaison des taux de cholestérol total plasmatique et d'apolipoprotéine B entre les deux groupes s'est avérée moins concluante, même si une diminution nette des taux d'apolipoprotéine B dans les particules de LDL a été observée. Les taux de lipoperoxydes plasmatiques ont aussi diminué chez les consommateurs d'huile d'argan. Cette diminution est à rapprocher d'une part de la forte concentration plasmatique en tocophérols, composés dont l'activité anti-oxydante vis-à-vis des LDL a été établie in vitro chez les consommateurs d'huile d'argan, et de l'apport en vitamine E, antioxydant majeur présent dans les LDL et considéré comme étant la première ligne de défense contre les oxydations radicalaires (Berrougui et al., 2006). De même, les polyphénols de l'huile d'argan, dont l'acide férulique est le majoritaire, exercent un effet antioxydant sur les LDL oxydés en augmentant, d'une manière dose-dépendante, leur résistance à l'oxydation (Cherki et al., 2005).

Selon un protocole alimentaire comparatif se rapprochant des précédents, une étude portant sur 60 volontaires et visant à déterminer l'activité anti-oxydante de l'huile d'argan a été entreprise (Cherki et al., 2005). Après trois semaines de régime substitutif à base d'huile d'olive ou d'argan, la susceptibilité des LDL à l'oxydation et les activités de la paraoxonase plasmatique 1 ont été mesurés (la PON1 est une hydrolase d'organophosphorés calcium-dépendante qui s'associe dans le plasma aux HDL. Elle prévient l'oxydation des LDL et neutralise les phospholipides oxydés s'opposant ainsi au développement de l'athérome). Il en ressort que les taux plasmatiques des peroxydes lipidiques et de diènes conjugués sont fortement diminués dans les deux groupes, même si les taux plasmatiques en tocophérols ne sont augmenté que chez les consommateurs d'huile d'argan. La susceptibilité des LDL à

l'oxydation, déterminée in vitro, est également diminuée pour les deux groupes. De même, les activités de la paraoxonase plasmatique 1, déterminées pour évaluer les propriétés anti-athéromateuses des HDL, augmentent suite à la consommation d'huile d'argan et d'olive. Tout comme la consommation d'huile d'olive, la consommation d'huile d'argan permet donc la prévention de la peroxydation plasmatique et des LDL. La consommation de ces deux huiles semble donc recommandée pour prévenir la survenue de la plaque d'athérome. Il est très probable que les substances responsables de cet effet soient les dérivés polyphénoliques de l'huile d'argan (Berrougui et al., 2006).

Les travaux actuels indiquent donc que, tout comme la consommation régulière d'huile d'olive, la consommation régulière d'huile d'argan, en réduisant les taux plasmatiques de LDL-cholestérol et par son activité anti-oxydante, possède des propriétés spécifiques permettant la prévention de la plaque d'athérome et des maladies cardiovasculaires. Les propriétés hypolipidémiantes (hypotriglycéridémiantes) de l'huile, se combinant à ses activités physiologiques, conduisent à une augmentation de l'amélioration des indices thérapeutiques du système cardiovasculaire humain.

3.2.2.2. *Prévention de la prolifération cancéreuse*

L'une des principales caractéristiques de l'huile d'argan est sa teneur en composants mineurs notamment en antioxydants (khalouki et al., 2003). Bien qu'elles soient présentes en petite quantité, ces substances confèrent à l'huile d'argan des propriétés utiles pouvant jouer un rôle très important dans des processus physiopathologiques conduisant entre autre au cancer.

Aussi, les résultats de l'étude Suvimax (étude épidémiologique randomisée) montrent qu'un apport quotidien en antioxydants à des doses nutritionnelles induirait une diminution de 31 % du risque du cancer (tous types de cancers) chez l'Homme (Hercberg et al., 2004).

L'effet antiprolifératif des polyphénols contenus dans l'huile d'argan a été évalué in vitro sur des cellules épithéliales prostatiques (PNT1A : prélevées d'une prostate humaine normale mise en culture, PC3 : prélevées à partir de cellules humaines d'un adénocarcinome métastatique et DPC1 : cellules cancéreuses de prostate de chien immortalisées), comparativement à un témoin positif, le Permixon® (*Serenoa repens*), déjà décrit pour son effet anti-proliférateur. (Drissi et al., 2004 ; Bennani et al., 2007).

L'huile d'argan utilisée dans cette étude est une huile non torréfiée, pressée à froid et extraite de manière industrielle. Le fruit a été récolté dans la région d'Essaouira au sud-ouest

du Maroc. Le principe de l'extraction des polyphénols de l'huile d'argan repose sur la réduction du réactif Folin-Denis en mélange d'oxydes bleus de tungstate et de molybdène (Owen R.W., 2000). La densité optique est lue à 725 nm. Deux tests ont été utilisés pour évaluer l'influence des polyphénols sur la prolifération cellulaire :

- le test MTT à 1mg/ml qui permet l'évaluation de la cytotoxicité (Mosmann, 1982).
- le comptage direct des noyaux cellulaires qui permet de déterminer s'il s'agit d'un effet anti-proliférateur.

Les résultats du test MTT et du comptage des noyaux ont montré que les polyphénols extraits de l'huile d'argan exercent un effet antiprolifératif dose-dépendant sur les lignées PC3 à partir de 25 µg/ml (Figure-30).

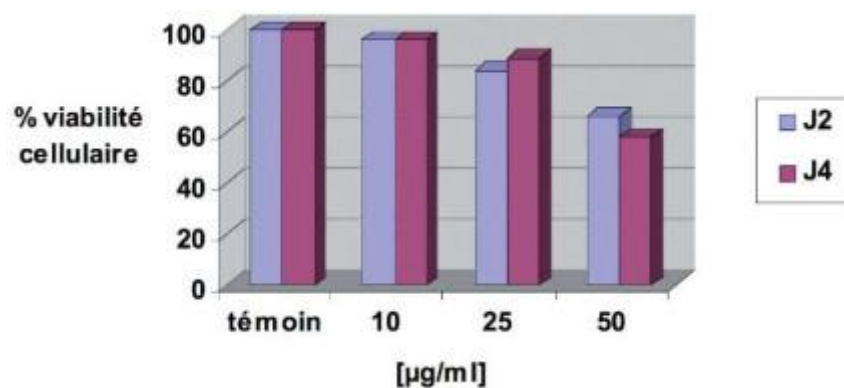


Figure-30 : Pourcentage de viabilité cellulaire de la lignée PC3 en fonction des concentrations en extrait de polyphénols de l'huile d'argan. Effet antiprolifératif des polyphénols sur les PC3.

L'étude de l'influence des polyphénols de l'huile d'argan sur les DPC1 montre que ces derniers exercent un effet inhibiteur de la prolifération de cette lignée prostatique à partir de 10 µg/ml, cette inhibition est dose dépendante (Figure-31).

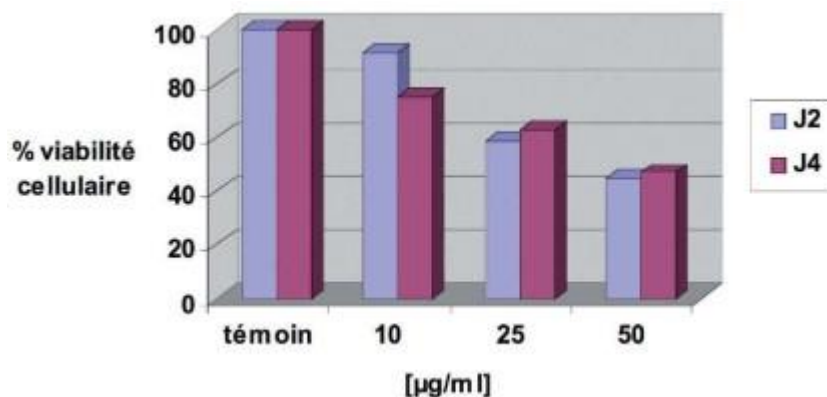


Figure-31 : Effet antiprolifératif des polyphénols sur les DPC1

En revanche, aucun effet inhibiteur ne fut observé sur la prolifération d'une lignée de cellules épithéliales normales (PNT1A).

L'effet anti-proliférateur de ces polyphénols sur la lignée PC3 a été également comparé à celui du Permixon* (*Serenoa repens*) utilisé en phytothérapie dans le cas d'hyperplasie bénigne de la prostate. Les résultats montrent que les deux produits semblent agir avec la même efficacité sur cette lignée cellulaire avec une concentration de 50 µg/ml comme CI50.

Par ailleurs, l'effet pro-apoptotique de ces mêmes polyphénols a été évalué grâce au test de Hoechst (mettant en valeur la dégradation de l'ADN) sur ces trois lignées cellulaires et il s'est avéré que ces molécules exercent un effet pro-apoptotique. Ces résultats sont en accord avec des données de la littérature, qui montrent que les polyphénols exercent bien une activité anti-tumorale préventive sur le cancer de la prostate par une série de mécanismes d'action tels que : l'inhibition d'une enzyme fortement exprimée dans le cancer de la prostate, l'ornithine décarboxylase, l'inhibition de la NO synthase ou l'inhibition de l'autophosphorylation du récepteur de l'EGF (facteur épithélial de croissance) (Wang S. et al., 2003).

Ainsi, cette étude met bien en exergue l'action anti-proliférative des polyphénols de l'huile d'argan qui pourraient, dans le futur, constituer une nouvelle alternative dans le traitement du cancer de la prostate.

Concernant l'étude de l'effet antiprolifératif de l'extrait des tocophérols de l'huile d'argan, celle-ci a montré que ces molécules présentent une activité cytotoxique et exercent un effet inhibiteur dose-dépendant sur la prolifération de lignées tumorales prostatiques (Drissi et al. , 2006). Ces effets cytotoxiques et antiprolifératifs varient en fonction des trois lignées testées. Actuellement, il est clair que les tocophérols jouent un rôle protecteur à l'aide d'un mécanisme pro-apoptotique et antiprolifératif. En effet, il a été démontré qu'en présence de vitamine E aux concentrations physiologiques, on assiste à l'arrêt total du cycle mitotique par une up-régulation de la protéine P27 du cycle cellulaire, protéine empêchant le passage de la phase G1 à la phase S (Zhang M et al., 2004 ; Venkateswaran V., 2002). Sachant que le tocophérol principal de l'huile d'argan est le γ-tocophérol avec une concentration 480 mg/kg (Khallouki et al., 2003) et son activité est 1000 fois plus efficace que le α-tocophérol (Moyad, 1999), l'huile d'argan pourrait être proposée comme source de vitamine E dans le cadre d'une stratégie de prévention du cancer de la prostate.

Les stérols de l'huile d'argan, notamment le β -sitostérol présentent également des effets cytotoxiques et antiprolifératifs dose dépendants sur des lignées cancéreuses prostatiques (Bennani, 2007). Ainsi, il a été démontré que sur des cellules tumorales de prostate humaine, traitées par β -Sitosterol, une diminution de 24 % de la croissance et une multiplication par 4 du taux d'apoptose par rapport aux mêmes cellules traitées par le cholestérol (Von Holtz et al., 1998) a été constaté. Par ailleurs, il semble que le β -sitostérol soit efficace dans le traitement de l'hyperplasie bénigne de la prostate (Klippel KF., 1997 ; Kim HS., 2004). Ces études suggèrent que les phytostérols exercent un effet protecteur contre le cancer de la prostate dont le mécanisme d'action passerait probablement par une augmentation de l'activité de la phosphatase 2A. Ces résultats sont prometteurs dans la mesure où les phytostérols de l'huile d'argan pourraient exercer d'incontestables effets anti-carcinogènes contre le cancer de la prostate.

De ce fait, la composition chimique spécifique de l'huile d'argan fait que cette combinaison pourrait permettre une action préventive contre la prolifération cancéreuse (Khallouki et al., 2003). Ces résultats expérimentaux sur différentes lignées cancéreuses confirment les données d'autres études qui montrent que la plupart des antioxydants agissent essentiellement sur les cellules tumorales (Bennani et al., 2009 ; Hafeez et al., 2008 ; Saleem et al., 2009).

En conclusion, l'étude de l'effet de l'huile d'argan sur le cancer de la prostate (Drissi A. et al., 2007 ; Bennani H., 2007) a permis de démontrer pour la première fois les effets cytotoxique, antiprolifératif et pro-apoptotique de nombreux composés de cette huile. Ces résultats confirment par ailleurs l'usage de l'huile d'argan en Pharmacopée traditionnelle marocaine pour soigner les maladies de la prostate. D'autres études sont en cours pour évaluer au mieux cette activité antiproliférative de l'huile d'argan et ses dérivés dans l'objectif de promouvoir son utilisation dans la prévention du cancer de la prostate, ou aussi comme produit pharmacodynamique dans la pathologie cancéreuse en général.

3.2.2.3. Influence sur les hormones thyroïdiennes

Les hormones thyroïdiennes et le métabolisme des acides gras sont fortement corrélés. Ces raisons ont poussé les scientifiques à chercher à évaluer l'activité hypothyroïdique de l'huile d'argan. Mais une étude réalisée sur 149 volontaires a mis en évidence que la supplémentation en huile d'argan n'a aucune activité contre l'hypothyroïdisme.

3.2.2.4. Influence sur le système immunitaire

Des études biochimiques récentes ont montré que les acides gras pourraient modifier les réponses immunitaires. En effet la prolifération des lymphocytes, la production de cytokines, ou la réponse immunitaire à médiation cellulaire peuvent être influencées par les lipides alimentaires (De Pablo et al., 2002). Aussi, une étude comparative des effets des huiles d'argan, d'olive, de tournesol, de palme et de sardine sur les cellules du système immunitaire a-t-elle été menée sur des rats Sprague-Dawley recevant un régime à 10% en huile (Benzaria et al., 2006). La prolifération thymocytaire est plus particulièrement diminuée suite à l'ingestion d'un régime riche en huile d'olive ou d'argan alors qu'elle l'est très peu avec un régime riche en huile de sardine ou de tournesol (des huiles riches en acides gras de la famille des oméga-3 et 6). Plus généralement, des effets très similaires sur les cellules immunitaires ont été observés pour l'huile d'olive et d'argan. Cependant, l'attribution respective aux acides gras ou aux composés anti-oxydants contenus de façons abondante dans ces deux huiles est difficile à effectuer avec certitude.

3.2.2.5. Autres potentialités

Les radicaux libres (RL) peuvent initier des réactions en cascade, telle la peroxydation lipidique (d'où altération des membranes et mort cellulaire).

L'hyperproduction des RL est à la base des explications physiopathologiques des grandes maladies dites neurodégénératives : sclérose latérale amyotrophique, maladie de Parkinson et maladie d'Alzheimer. D'autres maladies, telles que le cancer et les maladies cardiovasculaires, semblent fortement corrélées à un excès de RL. La cataracte et les problèmes articulaires sont également souvent cités. Aujourd'hui, la pharmacologie des RL vise à développer des médicaments antiradicalaires (Adlouni, 2010).

Rappelons que les tocophérols sont des antioxydants naturels que l'on retrouve dans les huiles végétales sous quatre formes, l' α -tocophérol, le β -tocophérol, le γ -tocophérol et le δ -tocophérol. Si l' α -tocophérol (vitamine E) a la plus grande activité biologique (vitaminique), le γ -tocophérol a le pouvoir antioxydant le plus élevé. Riche en γ -tocophérol, l'huile d'argan est un nutraceutique qui peut-être exploitable. Le pouvoir antioxydant de sa fraction insaponifiable est plus élevé que celui de l' α -tocophérol, et cela peut-être utilisé dans la mise en œuvre de médicaments anti-radicaux libres (Adlouni, 2010 ; Charrouf et Guillaume, 2010).

D'autre part, la fraction stérolique de l'huile d'argan est composée principalement de δ -7-

stéroïdes, qui sont des inhibiteurs de l'enzyme 5 α -réductase. Cette enzyme permet de convertir les androgènes ou hormones mâles (testostérone) en dihydrotestostérone (DHT). Des études ont désormais prouvé qu'un niveau élevé de DHT est responsable de problèmes comme l'acné, la pilosité excessive, la calvitie, et l'hypertrophie de la prostate.

Si l'on peut prévenir la conversion de testostérone en DHT en bloquant l'action de la 5 α -réductase, on peut généralement éradiquer de nombreux problèmes associés à un excès de DHT. Ainsi des formulations à base de δ -7-stéroïdes sont utilisées dans les cosmétiques contre l'acné juvénile et la séborrhée et en médicament contre l'hypertrophie bénigne de la prostate (Bennani et al., 2007). Les stéroïdes de l'huile d'argan pourraient donc être exploités dans la production de médicaments traitant ces différentes affections.

3.2.2.6. Relation entre l'huile d'argan et déclenchement de l'anaphylaxie

La première publication d'un cas d'allergie à l'huile d'argan ne date que de 2010, avec rhino-conjonctivite après inhalation, gêne pharyngée, douleurs épigastriques et hypersialorrhée après consommation d'huile d'argan par une femme marocaine de 34 ans. Les prick-tests cutanés à l'huile et à la pâte d'argane ont été positifs et suivis d'un urticaire généralisé avec une gêne pharyngée et diminution du peak-flow.

L'allergène a été caractérisé comme étant une protéine de 10 kDa appartenant vraisemblablement à la famille des oléosines qui est aussi rencontré dans l'huile d'arachide et de sésame. Les auteurs de l'étude de cas soulignent la possibilité de réactions allergiques sévères à faibles doses (Astier C. et al., 2010).

3.2.3. Usage cosmétique

L'huile d'argan est utilisée depuis plusieurs siècles à des fins cosmétiques. Ceci a motivé certains laboratoires à l'incorporer au sein de leurs produits cosmétiques. Mais les caractéristiques physicochimiques et organoleptiques de l'huile alimentaire extraite à partir des amandons torréfiés (produit coloré, odeur forte) empêchaient son utilisation en cosmétologie jusqu'à ce que le procédé industriel et de presse aient été mis au point. Ainsi, depuis quelque temps, l'huile d'argan est devenue fortement recherchée par l'industrie cosmétique et figure dans la composition de certains savons, shampoings et crèmes (Adlouni, 2010 ; Guillaume et Charrouf, 2011). L'huile d'argan est utilisée pour différentes parties du corps :

3.2.3.1 Les cheveux

Elle est utilisée pour nourrir les cheveux, empêcher leur chute et garder leur éclat. Elle est particulièrement préconisée pour la fortification des cheveux ternes et cassants (Charrouf et al., 2007a).

-Pour les cheveux secs, l'huile d'argan est utilisée seule ou avec d'autres huiles essentiellement d'amande douce, avocat, ricin, sésame, nigelle, harmel, lin, germe de blé, etc...

-Pour les cheveux gras, l'huile d'argan est utilisée avec les poudres de plantes sous forme de préparation visqueuse essentiellement avec du henné, du girofle, de la lavande, des feuilles de daphné, des grains d'harmel et des feuilles de genièvre (Moukal, 2004).

3.2.3.2 La peau

a) Structure de la peau

La peau représente environ 2m² de surface et 15% du poids corporel. C'est un organe complexe ayant quatre fonctions essentielles : une fonction de protection, une fonction de sensibilité, une fonction métabolique et une fonction de thermorégulation.

La peau est constituée par trois couches principales :

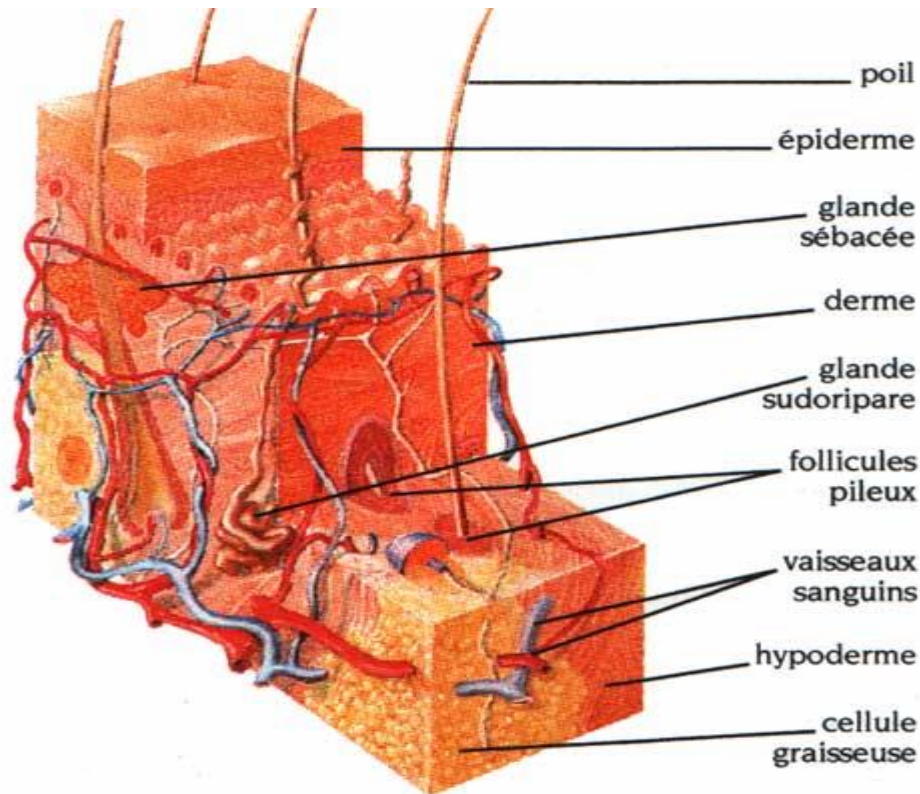


Figure-32 : Coupe schématisée de la peau (Walder, 1989).

- L'hypoderme : Tissu graisseux et vascularisé est composé de lobules adipeux contenant des adipocytes. Il sert de protection thermique et mécanique.
- Le derme : Tissu conjonctif dense et fibro-élastique dont la production et le remodelage sont assurés par les fibroblastes, il comprend également d'autres types cellulaires : des cellules endothéliales organisées en vaisseaux, des macrophages, des lymphocytes, des cellules dendritiques ou d'autres cellules immunitaires.
- L'épiderme : Epithélium pluristratifié kératinisé, son épaisseur varie de 40 μm à 1 à 6 mm selon sa localisation anatomique. Les kératinocytes constituent 90 à 95 % de la population épidermique. Les autres cellules présentes sont des cellules de Langerhans, des mélanocytes et des cellules de Merkel. Les kératinocytes prolifèrent dans l'assise basale puis se différencient progressivement pour former les différentes couches de l'épiderme en migrant depuis la profondeur vers la surface où elles desquament.

L'épiderme est composé de plusieurs couches cellulaires :

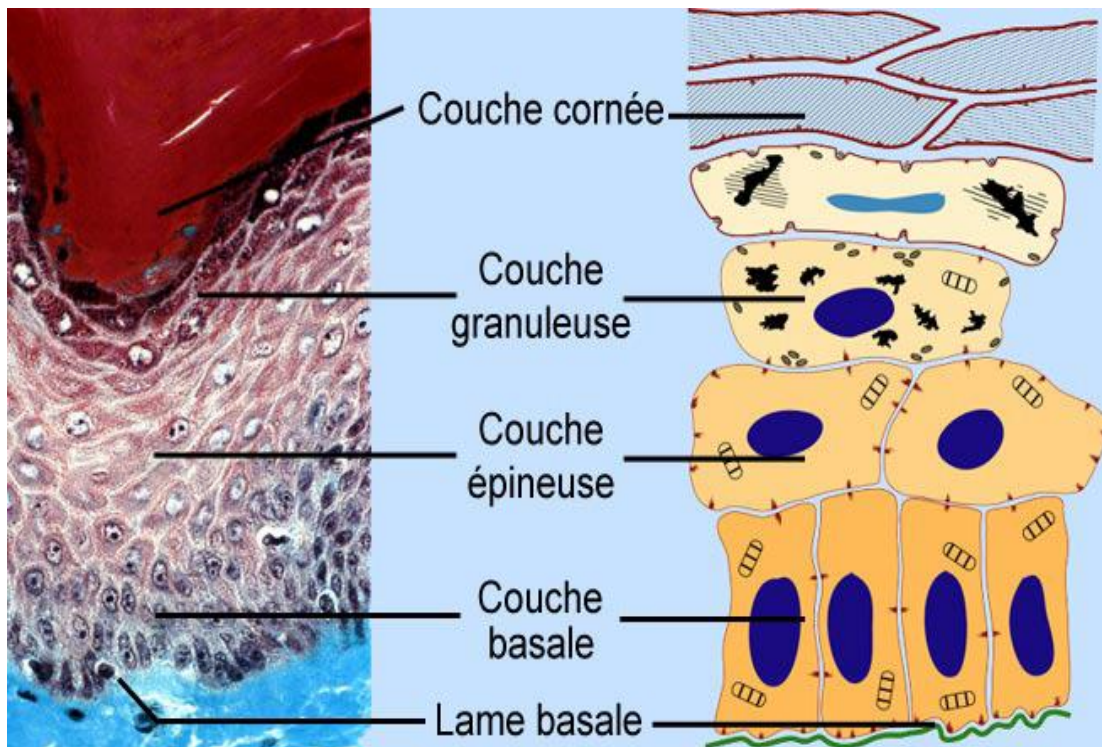


Figure 32 : Organisation schématique de la structure de l'épiderme (Walder 1989).

- La couche basale est constituée de kératinocytes à large noyau cylindriques ou cubiques, en division.
- La couche spinieuse est composée de 5 à 15 assises de kératinocytes volumineux et polygonaux.
- La couche granuleuse comporte 1 à 3 assises de kératinocytes aplatis et fusiformes disposés parallèlement à la surface cutanée. Ils contiennent des grains de kératoyaline (granulations basophiles), c'est-à-dire un assemblage de protéines riches en histidine et de filaments de kératine.
- La couche cornée est la couche la plus superficielle de l'épiderme. Elle est composée de 5 à 10 assises kératinocytaires anucléées et aplaties dénommées les cornéocytes. Le cycle de différenciation depuis les kératinocytes basaux jusqu'à la desquamation se déroule en 21 jours.

b) Processus du vieillissement cutané.

L'apparition des rides est un des signes les plus précoces du vieillissement. Elle est due, en grande partie, à l'altération du tissu conjonctif. L'exposition exagérée aux rayonnements solaires (surtout UV) est un des facteurs environnementaux majeurs impliqués dans l'accélération du processus du vieillissement de la peau.

Le tissu conjonctif est composé d'une part par des cellules (fibroblastes, lymphocytes) et d'autre part par la matrice extracellulaire (très complexe et comprenant de nombreux constituants (Robert, 1996). Le collagène est fortement altéré chez les personnes âgées. En plus des pontages intra-moléculaires, la synthèse du collagène par les fibroblastes est diminuée en fonction de l'âge et l'activité des enzymes responsables de la transformation post-transcriptionnelle de ces fibres est altérée (Oikarinen, 1990 ; Chung, 1997). D'autres fibres de l'espace extra-cellulaire, comme l'élastine, sont également modifiées en fonction de l'âge (Figure-32). Les fibres de l'élastine sont composées d'élastine et de micro-fibrilles glycoprotéiniques. La diminution du nombre de micro-fibrilles, la fragmentation de l'élastine par l'élastase et l'augmentation de l'avidité des fibres d'élastine pour les lipides et le calcium augmentent en fonction de l'âge (Stadler, 1989). La fragmentation de l'élastine est particulièrement nocive pour l'organisme car les peptides formés ont une grande affinité pour les récepteurs à élastine-laminine, exprimés à la surface d'un grand nombre de cellules (fibroblastes, cellules musculaires lisses, monocytes, lymphocytes). La liaison entre les peptides nouvellement formés d'élastine et le récepteur sus-mentionné provoque l'activation cellulaire, le chémoattractisme (attraction d'autres cellules), la libération des enzymes lytiques ainsi que la production des radicaux libres d'oxygène (Peterszegi, 1996).

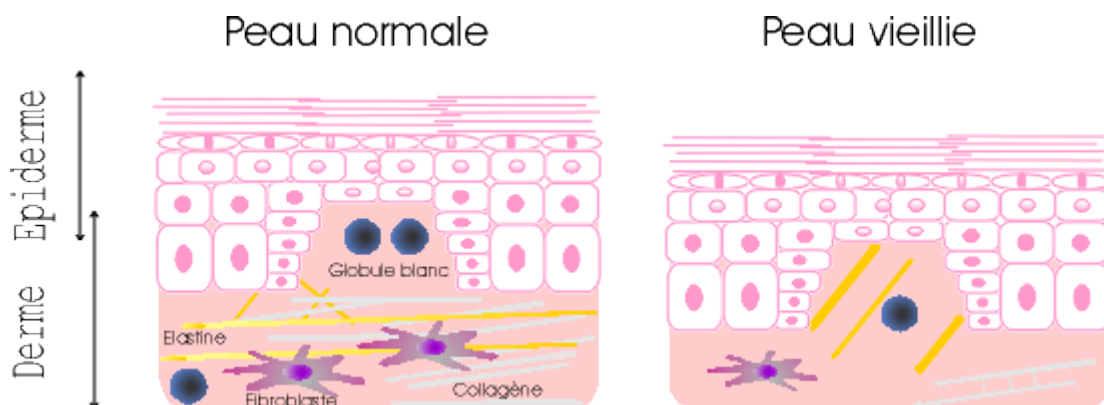


Figure-32 : Schématisation simplifiée du vieillissement de la peau.

Les fibroblastes subissent également les effets délétères de l'âge. Les fibroblastes isolés à partir de l'organisme des donneurs âgés expriment à leur surface moins de récepteurs spécifiques pour les facteurs de croissance et prolifèrent moins efficacement à la stimulation aux mitogènes que les fibroblastes contrôles : ils entrent en sénescence. Les fibroblastes sénescents effectuent un nombre limité de divisions cellulaires *in vitro* et s'arrêtent probablement au stade G1 du cycle cellulaire (Stein, 1995 ; Pignolo, 1998). Un retard dans la phosphorylation de certains récepteurs suite à la liaison avec des facteurs de croissance correspondants et une perturbation des voies de signalisation intracellulaire sont certainement à l'origine de cette limite proliférative observée *in vitro* (Hayfick, 1986;

Reenstra, 1996). Le vieillissement de la peau est en grande partie dû aux multiples altérations de la matrice extracellulaire. La perte d'élasticité, l'apparition des rides, la diminution de l'épaisseur du derme, du nombre de cellules (fibroblastes, macrophages, éosinophiles) et de vaisseaux sanguins sont les caractéristiques les plus importantes de la peau qui vieillit (Bernstein, 1996).

Le vieillissement précoce de la peau est observé lors de l'exposition exagérée aux rayonnements UV (Bernstein, 1996). Même si toutes les caractéristiques de la peau vieillissante et de celle exposée aux radiations UV ne sont pas identiques (Bernstein, 1996 ; Mariéthoz, 1998), un certain nombre de similitudes existent. L'étude précise des mécanismes responsables du vieillissement chronologique de la peau et du vieillissement précoce induit par des UV permet de distinguer la différence entre l'impact de l'environnement (rôle des UV et des radicaux libres de l'oxygène) et celui de l'âge chronologique (Mariéthoz, 1998).

Ainsi, le vieillissement de la peau est un des premiers signes extérieurs du vieillissement. Il résulte d'un certain nombre d'altérations observées au niveau de la matrice extracellulaire (fibres de collagène, de l'élastine). Ces altérations surviennent spontanément au cours du temps mais peuvent également être induite par des facteurs externes : radiations solaires, fumée de tabac... autant de facteurs responsables d'une production excessive en radicaux libres de l'oxygène, les RLO.

c) Les RLO.

Les radicaux libres de l'oxygène (RLO) sont des entités réactives qui sont impliqués dans la survenue de nombreuses pathologies humaines telles que les maladies dégénératives, les cancers, les maladies cardio-vasculaires, la cataracte, les inflammations chroniques et les lésions dues à la fumée de tabac (Ames 1993). Ils sont également supposés initier un certain nombre de lésions cellulaires et enclencher les mécanismes régulateurs du vieillissement.

Les RLO sont produits dans les conditions normales (lors du transport mitochondrial d'électrons ainsi que par des enzymes telles que la cyclooxygénase, le cytochrome P450, la xanthine oxydase ou la NADPH oxydase dans les cellules phagocytaires). Leur formation peut également être induite par de nombreux facteurs environnementaux tels que l'ozone, les radiations ultraviolettes, la fumée de tabac, divers produits chimiques et les bactéries (Chen, 1997 ; Wells, 1997). Leur mode de formation, à partir de l'oxygène moléculaire, est représenté dans la figure ci-dessous.

Voies de formation des radicaux libres de l'oxygène

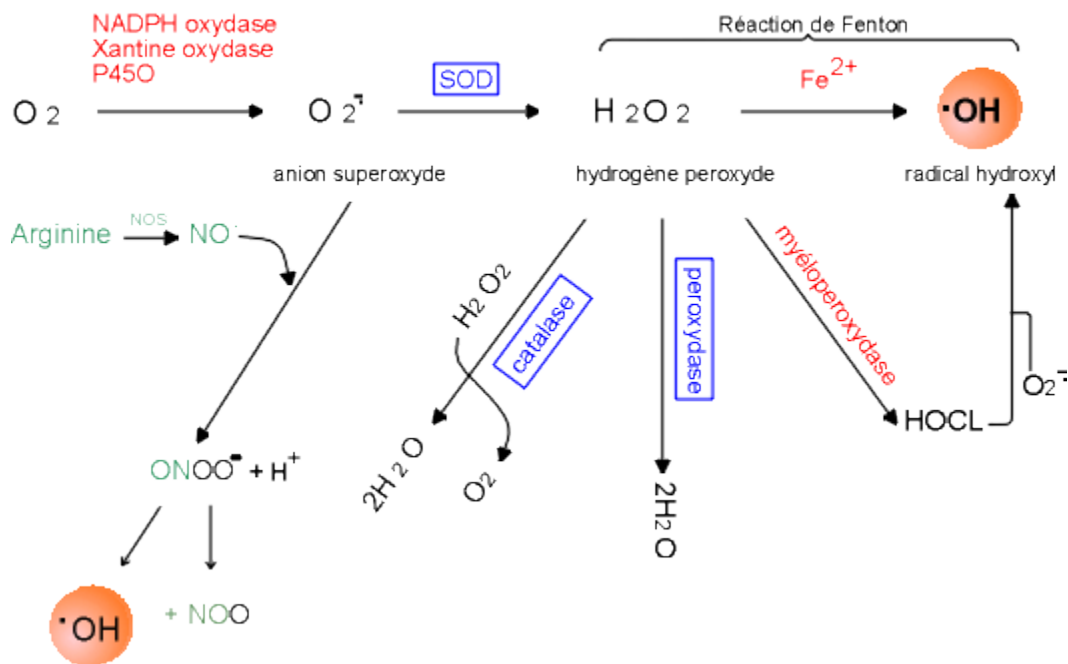


Figure-33 : Voies biochimiques impliquées dans la production et le métabolisme de radicaux libres de l'oxygène (RLO) (Chen, 1997).

L'anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$), peut induire des lésions directes et localisées (il ne traverse pas les membranes biologiques à cause de sa charge négative) mais, en règle générale, il n'est pas très réactif. Son élimination par dismutation, réaction catalysée par la superoxyde dismutase (SOD) est très efficace (Varma, 1988). Le produit de sa réduction de l' $O_2^{\cdot-}$, soit le peroxyde d'oxygène (H_2O_2), traverse les membranes biologiques et peut induire des lésions biologiques plus importantes que l' $O_2^{\cdot-}$. H_2O_2 est catabolisé rapidement par la catalase et par les peroxydases mais en présence de métaux de transition (fer ou cuivre), la réaction de Fenton donne lieu à la formation du radical hydroxyl, hautement réactif et très instable. Le radical hydroxyl est probablement responsable de la plupart des lésions induites par le stress oxydant.

Les mécanismes de défense existants ne semblent pas l'éliminer complètement (Halliwell, 1990 ; Wolf, f 1986). Afin de réduire la production du radical hydroxyl, la présence de fer libre doit être fortement contrôlée. La déprivation partielle en fer peut être essentielle pour retarder les effets pathologiques induits par les RLO (Polla, 1999). Un équilibre fragile entre le manque de fer (avec des pathologies tels que l'anémie) et l'excès en fer, doit être maintenu. Ceci implique la présence de plusieurs protéines telles que la transferrine (transporteur sérique du fer), le récepteur à transferrine et la ferritine.

Une des théories novatrices de la lutte contre les lésions dues aux RLO est celle qui préconise la diminution de l'apport nutritif de fer (Polla, 1999). Cette théorie peut partiellement expliquer pourquoi les femmes, pourvues physiologiquement d'un mécanisme permettant d'éliminer régulièrement le fer, ont une durée de vie supérieure aux hommes (Polla, 1999).

Lorsqu'ils sont présents en faibles quantités, les RLO jouent le rôle de messagers secondaires (Burdon, 1995). Ils agissent, soit par l'intermédiaire de récepteurs spécifiques, soit en oxydant et en modifiant d'autres messagers secondaires déjà existants (protéines kinases, protéines phosphatases, facteurs de transcription ou inhibiteurs de facteurs de transcription).

La production des RLO par des cellules phagocytaires est un phénomène indispensable à la défense anti-bactérienne de la cellule. L'importance des RLO dans ce type de défense a pu être établie chez les sujets atteints de maladie granulomateuse chronique. Un défaut génétique de l'enzyme NADPH oxydase la rend incapable de former des anions superoxydes et les patients atteints de cette maladie souffrent d'infections bactériennes multiples (Dinauer, 1987).

Les lésions cellulaires dues aux métabolites de l'oxygène sont multiples. Les cibles principales de ces lésions sont les protéines, les membranes lipidiques, l'ADN et les mitochondries.

d) Intérêt du tourteau d'argan dans la lutte contre le vieillissement cutané.

Comme expliqué précédemment, le vieillissement s'accompagne d'une détérioration progressive de processus à la fois métaboliques et physiologiques ce qui engendre, au niveau cutané, une modification profonde de la structure de la peau. Au niveau du derme, principale couche altérée, les fibroblastes entrent en sénescence. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de leur nombre, d'un ralentissement de leur fonction et d'une modification de leur phénotype. Ceci induit une dégradation de la matrice extra-cellulaire.

Suite à l'extraction des peptides des tourteaux d'argan (44% des constituants du tourteau), leur effet sur le métabolisme cellulaire a été déterminé par l'observation de leur action sur des cultures de fibroblastes et de kératinocytes (Chavron 2004). La prolifération cellulaire a ensuite été analysée par la technique du XTT après 72 heures d'application des peptides d'argan.

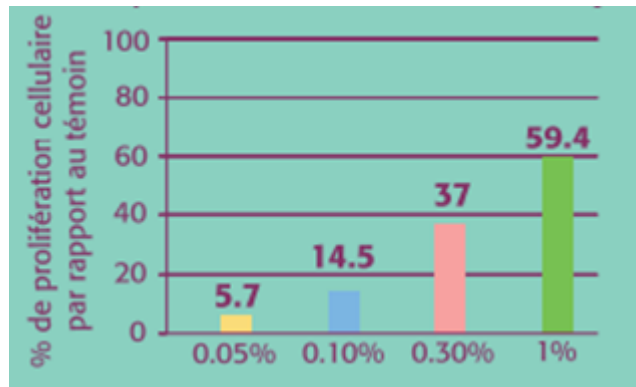


Figure-34 : Effet de différentes concentrations en peptides d’argan sur la prolifération des kératinocytes (Chavron , 2004).

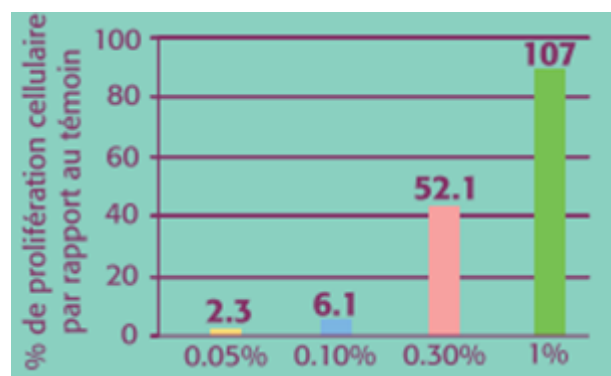


Figure-35 : Effet de différentes concentration en peptides d’argan sur la prolifération des fibroblastes (Chavron, 2004).

Une stimulation dose-dépendante de la prolifération de ces deux types cellulaires a pu être ainsi observée. Sur la population fibroblastique, la plus sensible à l’expérience, un effet stimulateur très significatif a pu être mis en évidence dès la concentration de 0.3% (p/v) (Figure-34 et 35).

Les peptides du tourteau d’argan auraient donc un effet bénéfique sur la multiplication des fibroblastes et des kératinocytes et pourraient être envisagés pour relancer la prolifération des fibroblastes sénescents.

e) Intérêt de l’huile d’argan dans la lutte contre le vieillissement cutané.

La fraction insaponifiable de l’huile d’argan a été étudiée sur diverses cibles moléculaires impliquées dans le vieillissement du tissu cutané. L’importance des radicaux libres oxygénés (RLO) dans les processus liés au vieillissement décrite précédemment est retenue comme une des théories majeures (Kress et al., 1995).

La fraction insaponifiable de l’huile d’argan est composée principalement de stérols, triterpènes, tocophérols, squalène, polyphénols et saponosides.

De nombreuses études ont été entreprises afin de mettre en évidence son action contre les radicaux libres oxygénés, médiateurs précoces de l'inflammation et du processus de vieillissement comme on a pu le voir auparavant.

L'utilisation d'une technique de détection directe des radicaux libres telle que la Résonance Paramagnétique Electronique associée à une technique biochimique de mesure de la production intracellulaire de radicaux oxygénés a permis d'évaluer l'effet anti-oxydant de la fraction insaponifiable d'argan (Chavron M., 2004). Au niveau des fibroblastes, suite à un stress chimique (réaction de Fenton) inducteur de RLO, une application de 20 g/ml de la fraction insaponifiable et 400 g/ml de vitamine E préviennent de façon similaire la production intracellulaire de radicaux libres : cette fraction pourrait donc être d'un apport considérable dans la prévention des mécanismes radicalaires liés à l'âge.

D'autre part, au cours du vieillissement, les fibroblastes en sénescence voient leur régulation modulée et perdent progressivement leur activité. En conséquence, il y a diminution, puis perte de la réponse au stress environnemental. De plus, certaines protéines cellulaires spécifiques de l'architecture cellulaire, telle l'actine, sont essentielles aux mouvements de la cellule, et interviennent également dans les sécrétions protéiques et la ségrégation des chromosomes (Chavron M., 2004). Aussi, le cytosquelette, composé d'actine et de filaments intermédiaires, représente une structure cellulaire très dynamique, se réorganisant en permanence lorsque le fibroblaste change de forme, se divise, répond à un stress ou migre dans une matrice. Lors d'un stress aigu physique (UVA: 36.5J/cm² par exemple), les filaments d'actine sont sévèrement altérés et présentent des interruptions suggérant le déclenchement d'un processus de dépolymérisation (Chavron M., 2004).

Des études ont démontré l'aptitude de l'insaponifiable d'argan à prévenir les modifications du cytosquelette lors d'une exposition chronique in vitro des fibroblastes aux UVA (Chavron M., 2004). Ainsi, les cellules non irradiées présentent un réseau d'actine uniforme et intense avec deux types de filaments : sous la membrane plasmique, le réseau est dense, mais l'actine se présente aussi sous la forme de "câbles" très structurés ou fibres de tension, qui traversent tout le cytoplasme.

Lorsque les cellules sont soumises aux irradiations UVA, une désorganisation des filaments d'actine est observée : le réseau d'actine est moins dense, localisé uniquement à la périphérie de la cellule, avec une diminution de la taille des filaments suggérant la dépolymérisation de l'actine (Chavron M., 2004).

Les fibroblastes humains en culture, exposés à l'insaponifiable d'argan à 3µg/ml entre les diverses périodes d'exposition aux UVA, présentent une morphologie cellulaire similaire à celle des cellules non irradiées. Les résultats obtenus au niveau du réseau d'actine dans les

fibroblastes dermiques humains marqué à la phalloïdine (x 1000) sont représentés ci-dessous.

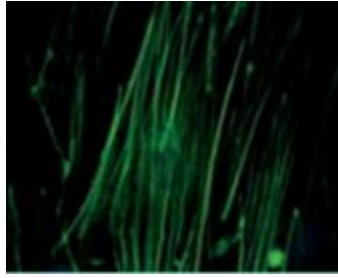


Figure-36 : Fibroblaste jeune (Chavron M., 2004).

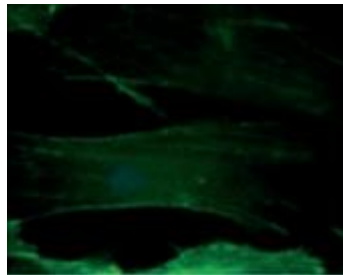


Figure-37 : Fibroblaste sénescence (Chavron M., 2004).

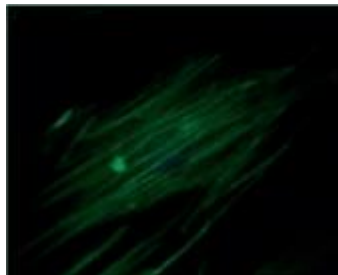


Figure-38 : Sénescence photo-induite + insaponifiable d'argan à 3 μ g/ml. (Chavron M., 2004).

Ainsi, nous remarquons que le modèle de sénescence induite par irradiation chronique aux UVA et traité par l'insaponifiable d'argan présente une morphologie plus proche du fibroblaste jeune que du fibroblaste sénescence. Par ce type d'effet, l'insaponifiable d'argan assure une protection des filaments d'actine des cellules fibroblastiques à l'égard de stress oxydatifs environnementaux.

De plus, certains phénomènes comme la cicatrisation ou la morphogénèse des tissus requièrent une dynamique de réarrangement des molécules du cytosquelette essentielle à ces processus cellulaires. Le vieillissement altère profondément cette mobilité (Reed et al., 2001). D'autre part, des recherches ont montré que les fibroblastes dermiques issus de peau photo-exposée, présentent une diminution d'interaction avec le collagène natif, aboutissant à

une perte de la “perception” des tensions mécaniques. Il en résulterait finalement une diminution de la synthèse de collagène (Varani et al., 2004). Le cytosquelette fibroblastique, avec ses fibres de tension, assure in vitro une fonction spécifique qui est celle d’organiser une matrice de collagène (E. Bell et al., 1979).

Des études ont évalué in vitro, l’effet de l’insaponifiable d’argan sur l’interaction des fibroblastes dermiques avec le collagène (protéine matricielle la plus représentée dans le derme) (Chavron, 2004). L’insaponifiable d’argan à 0.1 et 0.3% (p/v) induit une meilleure capacité de rétraction aux fibroblastes suggérant ainsi une amélioration des tensions mécaniques et par conséquent, une très bonne interaction des cellules avec les fibres de collagène.

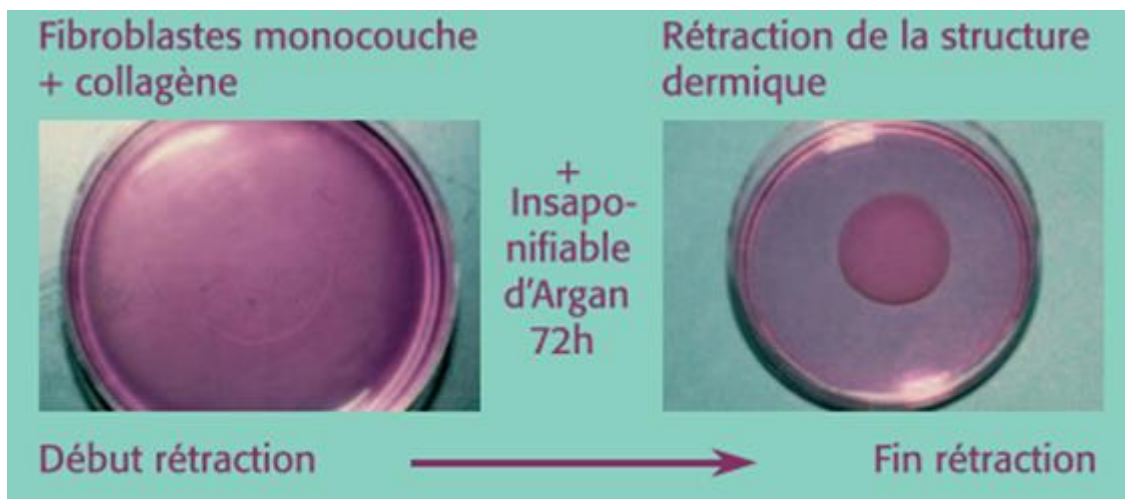


Figure-39 : Mesure de la capacité de rétraction des fibroblastes dans une matrice de collagène. (Chavron M., 2004).

Cet effet relevé, dose-dépendant, permettrait probablement de régénérer les principaux composants du derme.

Le vieillissement s’accompagne également d’un rétrécissement des fibroblastes, ainsi qu’une diminution de leur nombre et de leur activité métabolique. Ces phénomènes affectent leur capacité à synthétiser les composants de la matrice extracellulaire (collagène, élastine GAG...). Le TGF (transforming growth factor), facteur de développement cellulaire produit par les kératinocytes et les fibroblastes, joue un rôle clé au niveau du tissu conjonctif puisqu’il stimule la prolifération des fibroblastes, induit la synthèse des macro-molécules, inhibe les métalloprotéases (enzymes responsables de la catalyse de la coupure des liaisons peptidiques), et augmente l’expression des intégrines (récepteurs d’adhésion cellulaire).

Des études ont donc cherché à mettre en évidence le pouvoir de l'insaponifiable d'argan de stimuler la production et la libération spontanée de TGFβ1 par les kératinocytes en culture.

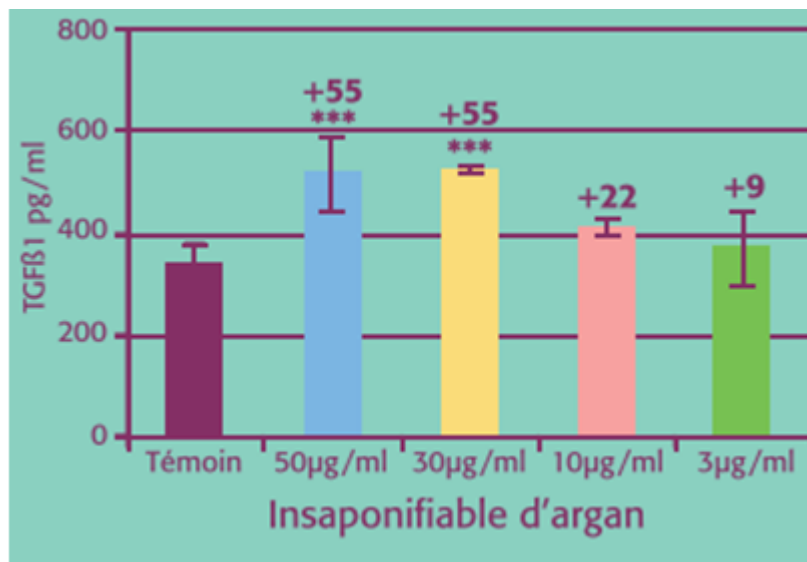
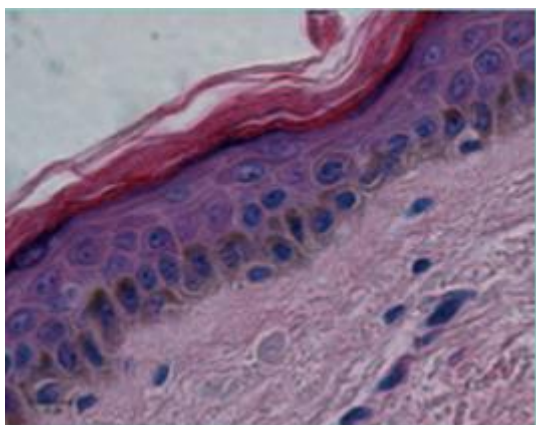


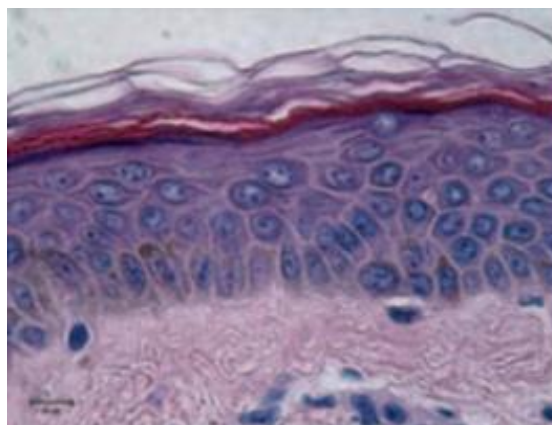
Figure-40 : Etude de la libération spontanée de TGFβ1 par les kératinocytes humains en culture (Chavron M. 2004).

A 3, 10 et 30 μg/ml, l'insaponifiable d'argan stimule de manière significative et dose-dépendante la production de TGF. La fraction insaponifiable de l'huile d'argan est donc capable de stimuler la production de TGFβ1 par les kératinocytes ce qui permet d'améliorer la capacité de restructuration dermique de ces cellules.

D'autre part, l'étude de la fraction stérolique de l'huile d'argan a révélé que celle-ci était principalement composée de spinastérol et du schotténol, δ-7 stérols, rarement rencontrés dans les huiles végétales. Ces biomolécules sont performantes aussi bien dans le domaine de la revitalisation et de la protection antiradicalaire de l'épiderme que dans le relancement de l'activité des cellules (Farines et al., 1984). Leurs effets bénéfiques sur la peau ont été confirmés par une étude exploratoire pharmacoclinique des δ-7 stérols (Chavron M., 2004). Il s'agit d'une application biquotidienne du produit RV2972A (formulation contenant l'insaponifiable d'argan) au niveau des bras, pendant cinq mois, à des patientes de 40 à 60 ans présentant des signes de vieillissement et de sècheresse cutanés. L'expérience a conduit à une amélioration de l'atrophie épidermique et dermique. Cette amélioration est médiée par une action sur les mécanismes de régulation de la filagrine (précurseur du facteur naturel d'hydratation) au niveau de l'épiderme et une action de régulation du collagène au niveau dermique.



Avant le traitement



Après le traitement

Figure-41 : Analyse de la hauteur épidermique sur un sujet après coloration Hémalum Eosine. (Chavron M., 2004).

L'application biquotidienne de delta-7-stérol a conduit à une amélioration nette de l'atrophie épidermique.

En conclusion, l'action bénéfique de l'insaponifiable d'argan sur la peau a été mise en évidence tant au niveau du derme qu'au niveau de l'épiderme. Protégeant les filaments d'actine des cellules fibroblastiques à l'égard du stress oxydatif, la fraction insaponifiable de l'huile d'argan est capable de régénérer les principaux composants du derme, de stimuler de manière significative et dose-dépendante la production de TGF mais également de réguler les mécanismes complexes responsables du vieillissement cutané intrinsèque et photo-induit.

f) Utilisations cosmétiques.

La carence en AGE, inévitable avec l'âge, cause un vieillissement cutané qui se traduit par un dessèchement et une perte d'élasticité de la peau, favorisant ainsi l'apparition de rides. La correction d'une carence en acides gras essentiels permet de retarder le vieillissement cutané (Charrouf et Guillaume, 2010).

La teneur de l'huile d'argan en différents composés tels que l'acide linoléique, le γ -tocophérols et le squalène lui confère des propriétés revitalisantes pour la peau. En effet, l'acide linoléique intervient aussi bien dans l'activité mitotique que dans le maintien de l'intégrité des membranes des kératinocytes épidermiques et de la kératinisation.

Des recherches récentes ont mis en évidence l'importance biologique et pharmacologique du γ -tocophérol, ce qui incite à le recommander pour une protection majeure (Khallouki et al., 2003). La forte teneur en γ -tocophérol de l'huile d'argan lui confère un effet protecteur contre les radicaux libres qui sont à l'origine du vieillissement de la peau.

La composition chimique de l'huile d'argan et son utilisation traditionnelle pour le dessèchement cutané et le vieillissement physiologique de la peau ont motivé certains laboratoires à l'incorporer aux produits cosmétiques. Elle est actuellement très largement commercialisée notamment par les Laboratoires Pierre Fabre : Galénic (gamme Argane), Yves Rocher (Accaciane), Cosmétique Médicale de Paris (Sunskin) et la société Colgate Palmolive (savon dermatologique Antinea).

La gamme Argane de Galénic, dont le principe actif est l'huile d'argan, a vu le jour en 1985. Depuis cette date, l'huile d'argan a fait preuve de son efficacité dans la lutte contre la dévitalisation de la peau consécutive au dessèchement induit par la carence hormonale de la périménopause et de la ménopause.

Suite aux résultats des études évoquées dans le paragraphe précédant, de nouvelles formules ont été créées en 1993 et en 1997 par ce même laboratoire. La première est à base d'huile d'argan enrichie par sa partie insaponifiable, et la deuxième, fondée sur l'association aux peptides d'argan. Ces derniers ont été obtenus par hydrolyse enzymatique des protéines extraites du tourteau de l'arganier (Fabre et al., 1998).

Deux activités ont été recherchées avec l'huile enrichie : l'activité antiradicalaire et la cinétique de contraction de lattice de collagène. Les peptides d'argan ont été évalués pour leur activité stimulante de la prolifération et du métabolisme des cellules cutanées.

Ces résultats ont montré que les produits de soin de la ligne Argane associent l'huile d'argan enrichie de peptides d'argan permettent d'intervenir efficacement sur les effets cutanés de la ménopause :

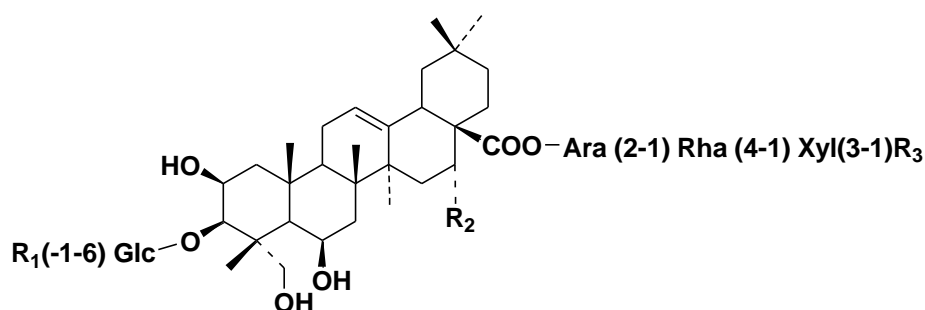
- en restaurant le film hydrolipidique et en augmentant les apports nutritifs au niveau des cellules,
- en relançant et en stimulant les échanges et l'oxygénation cellulaire,
- en améliorant la quantité du ciment intercellulaire,
- en neutralisant les radicaux libres et en protégeant le tissu conjonctif (Fabre et al., 1998).

Véritable produit de soin pour la peau, l'huile d'argan a démontré ses propriétés antioxydante, protectrice et régénératrice par action de sa fraction insaponifiable. Mais grâce à sa teneur élevée en acide linoléique, l'huile d'argan possède également de vraies propriétés restructurantes

3.2.4. Potentialités thérapeutiques du tourteau d'argan

Le tourteau est riche en glucides et protéines et renferme un important groupe pharmacodynamique constitué de saponines. (Coton 1888 ; Battino 1929 ; Charrouf 1991). Les saponines provenant du tourteau obtenu après pressage mécanique des amandons, ont été les premières à être analysées.

En effet, l'extrait hydralcoolique représente 24 % du tourteau, il est riche en saccharose et renferme 4 % de saponines (Charrouf, 1991a). La séparation du mélange des saponines est réalisée par CLHP sur une colonne semi préparative en phase inverse moyennant une élution par palier d'acétonitrile-eau (Charrouf et al., 1992a). Leur élucidation structurale s'est accomplie par les méthodes chimiques et spectroscopiques. Ce sont des hétérosides ayant comme aglycone un triterpène de la famille δ -12 oléanane : Acide protobassique ou acide 16- α -hydroxyprotobassique. Sept saponines ont été isolées de ce tourteau par cette méthode. Parmi celle-ci, deux saponines avaient déjà été isolées indépendamment chez d'autres espèces végétales. L'une des saponines déjà connues avait été nommée « mi-saponine A »¹⁷, l'autre était restée sans dénomination : 18. Les saponines nouvelles ainsi que cette dernière ont été nommées « arganine A-F » afin de rappeler leur origine botanique (Charrouf et al., 1992).



Nom	R1	R2	R3
Arganine A	Glc	OH	Rha
Arganine B	Glc	OH	Api
Arganine C	H	OH	Rha
Arganine D	Glc	H	Rha
Arganine E	Glc	H	Api
Arganine F	H	H	Api
Mi-saponine A	H	H	Rha

Glc : β -D-Glucopyranose Xyl : β -D-xylopyranose
 Rha : α -L-Rhamnopyranose Api : β -D-Apifuranose
 Ara : α -L-Arabinopyranose

Figure-42 : Structure des saponines de l'arganier.

Les saponines sont des substances naturelles à large spectre d'activité biologique ; certaines sont déjà utilisés en thérapeutique comme : anti-inflammatoire, veinotonique, stimulants diurétiques et antitumoraux (Hostettmann et Marston, 1995).

De nombreuses études ont été menées dans le but de vérifier les intérêts thérapeutiques des saponines issues du tourteau de l'arganier. Pour ce faire, 500g de tourteau d'amandes d'argan ont été mis à macérer à froid dans un mélange hydro-alcoolique. L'extrait a par la suite été filtré et délipidé par l'hexane. Il a été ultérieurement extrait en trois fois à l'éther puis deux fois au n-butanol pour épuiser la phase aqueuse. La phase butanolique a été décantée et le butanol évaporé à sec. Le résidu sec a été repris par un minimum de mélange méthanol-eau. Il est alors constitué de 10g d'un mélange de saponines. Le rendement est de 2%.

Des tests molluscicides ont par la suite été réalisés à l'égard de *Biomphalaria glabrata* (hôte intermédiaire de *Shistosomia mansoni*). Le mélange de saponines du tourteau de l'arganier est actif à 400 µg sur les escargots adultes (Charrouf 1991a , Charrouf et al., 1992 b). En ce qui concerne l'activité antifongique, des études ont révélé une action contre *Cladosporium cucumerinum* (champignon phytopathogène de la famille des Cucurbitaceae), *Polysticus versicolor* et un champignon pathogène pour l'homme : *Candida albicans*. Les concentrations minimales inhibitrices sont 12.5 et 50 µg/ml respectivement pour *C.cucumerinum* et *P.versicolor*. En revanche le mélange de saponines ne présente pas d'activité vis à vis de *Candida albicans* (Charrouf, 1991a). Le test larvicide a été effectué sur les larves d'*Aedes aegypti* (moustique vecteur de la fièvre jaune) mais le résultat s'est avéré négatif (Charrouf, 1991a).

Des études concernant l'activité analgésique périphérique (acide acétyl-salicylique-like) et centrale (type morphine) ont été réalisées avec ce mélange de saponines (El Abidi, 1995 ; Alaoui, 1998). L'activité analgésique périphérique est significative entre 50 et 300 mg /kg per os, avec un pourcentage de protection maximal à 500 mg / Kg VO. En revanche ce mélange de saponines est dénué de toute action analgésique centrale et ce, quelles que soit la dose et la voie d'administration utilisées.

L'action anti-inflammatoire a été menée in vivo sur les oedèmes induits à la carragénine ou par traumatisme expérimental chez le rat. La réduction du volume de la patte atteinte a été observée dès 10 mg / kg per os. A la dose de 50 et 100 mg / kg per os, le pouvoir anti-inflammatoire est analogue à celui de l'Indométhacine aux doses de 10 à 20 mg/kg per os. (Bouroud 1995, Alaoui 1998). Cette action est certainement due à une modification ou une inhibition des cytokines et leucotriènes libérés au cours de l'inflammation puisqu'elles n'ont montré aucun effet sur les prostaglandines E₂.

Une étude de toxicité aiguë et chronique des saponines du tourteau de l'arganier a été également réalisée en se basant sur l'administration orale et intra-péritonéale d'un extrait aqueux chez la souris (Lops ofa) (Bencheikh 1995 ; Alaoui 1998). Le mélange des saponines du tourteau de l'arganier présente une toxicité aiguë relativement faible avec une DL50=80 mg /kg IP et DL50 = 2g / kg VO. Administrées à raison de 200 mg / kg une fois par jour pendant 3 mois, les saponines de l'arganier induisent : une diminution de la glycémie s'accroissant avec la durée du traitement, une augmentation de la créatinine sanguine témoin d'une atteinte rénale, une variation non significative malgré une tendance à l'augmentation des transaminases (ALAT et ASAT). Les paramètres hématologiques (NFS) restent quant à eux inchangés au cours du traitement. L'analyse histopathologique révèle une dégranulation du glycogène hépatique rejoignant la diminution de la glycémie enregistrée pendant la durée du traitement et une altération tubulaire rénale focale en rapport avec l'augmentation de la créatininémie sanguine.

En conclusion, les saponines extraites à partir du tourteau d'argan ont montré une certaine activité mollusquicide, antifongique, analgésique et anti-inflammatoire. Elles pourraient donc représenter un axe de recherche pour la mise en place de nouveaux médicaments par voie de semi-synthèse. Néanmoins ces molécules peuvent présenter une certaine toxicité, engendrant des atteintes au niveau rénal et hépatique et leur emploi anarchique par les populations bédouines peut les exposer à des risques importants.

Depuis le milieu des années 1990, des coopératives de production d'huile d'argan se sont multipliées au Maroc. Les intérêts pharmacologiques, surtout cosmétologiques de cette huile sont aujourd'hui largement reconnus. Ces différents facteurs ont fait que l'huile d'argan est maintenant commercialisée dans tous les pays développés. Cet essor s'est accompagné de la mise en place de normes certifiant au consommateur la qualité qu'il est en droit d'attendre. A l'image des autres huiles végétales, l'oxydation de l'huile d'argan conduit à des phénomènes néfastes d'altération qu'il faut combattre depuis la récolte des amandons jusqu'au stockage de l'huile. Le premier chapitre de cette partie présente donc les différentes réactions se déroulant lors de l'oxydation. Le deuxième relate les critères physico-chimiques parmi lesquels l'acidité, l'indice de peroxyde et l'extinction spécifique à 270 nm (E270) ont été sélectionnés pour constituer l'ossature de la détermination de la qualité de l'huile d'argan par la norme marocaine (N.M. 08.5.090).

L'autre problème généralement posée pour toutes les huiles végétales et auquel ce travail tente de répondre, consiste à assurer l'origine de l'huile. Dans le cas de l'huile d'argan, cela permettra d'assurer que l'huile commercialisée provient exclusivement des amandons des fruits de l'arganier et n'est pas mélangée à une autre huile (végétale ou non). Il s'agira donc de trouver des marqueurs sûrs capables de certifier l'absence de toute adultération de l'huile d'argan.

Chapitre 3 : L'oxydation des huiles végétales

L'hydrolyse et l'oxydation sont les principales voies d'altération des lipides au cours de la production, du stockage et de la transformation des fruits ou graines oléagineuses. L'altération thermique par chauffage à des températures supérieures à 100 voire 180 °C constitue également une voie d'altération des lipides qui conduit à la formation de polymères et de composés cycliques (Judde, 2004).

1. L'oxydation des huiles

L'oxydation des huiles est une cause majeure de leur dégradation lors de leur fabrication mais également au cours de leur conservation. Ce phénomène est avant tout un phénomène chimique. Il est généré par des radicaux libres, espèces chimiques neutres ou chargées, instables qui cherchent à récupérer un électron dans leur environnement pour retrouver un état plus stable. Ces deux propriétés font que les réactions d'oxydation sont très rapides et se propagent en cascade (Figure-43). Les espèces moléculaires cibles de l'oxydation sont avant tous les corps gras, mais aussi les protéines. Ce phénomène peut résulter de plusieurs voies réactionnelles en fonction du milieu et des agents initiateurs : *l'oxydation enzymatique* initiée par la lipoxygénase a surtout lieu dans les fruits crus, avant la transformation industrielle (récolte, transport, séchage, et entreposage), *la photo-oxydation* due à la lumière visible ou ultraviolette, *l'auto-oxydation* catalysée par la température ou les ions métalliques (Laguerre et al., 2007).

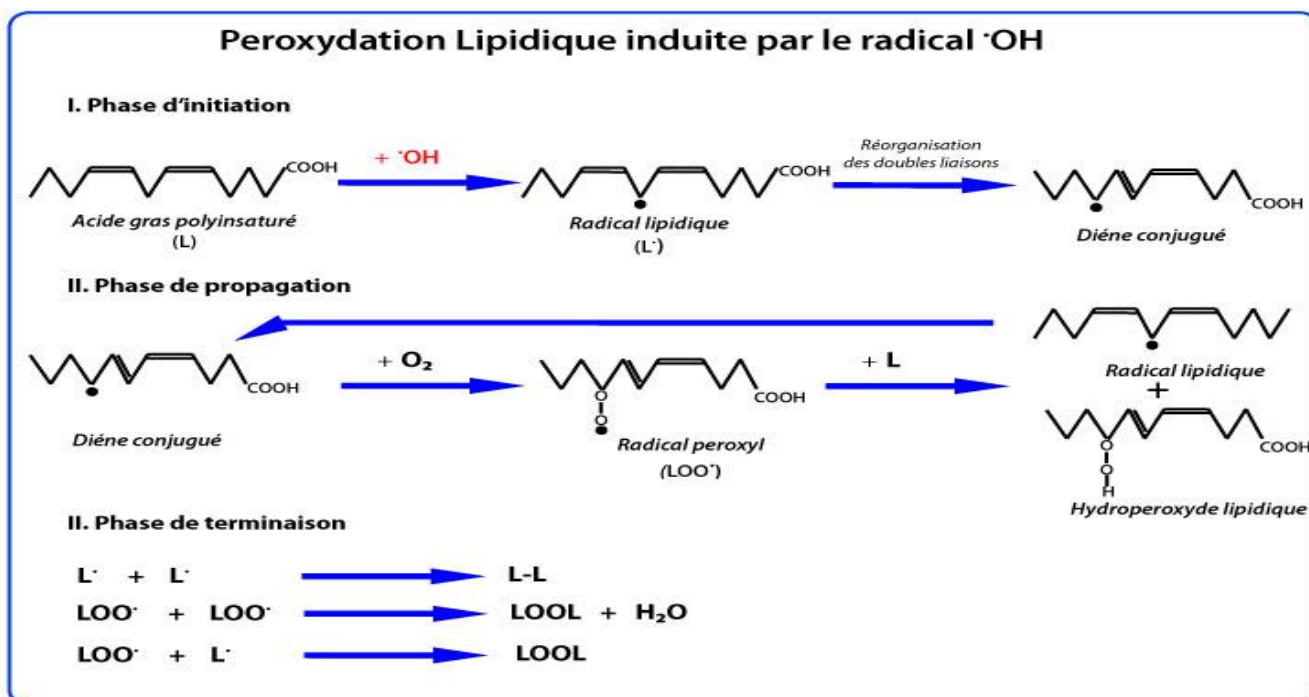


Figure-43 : Réaction d'oxydation d'un acide gras

1.1. Les mécanismes de l'oxydation des huiles

L'oxydation des huiles peut s'effectuer suivant différents mécanismes (Tableau-16). Néanmoins, les produits de la réaction de l'oxydation sont quasiment les mêmes et sont indépendants du mécanisme.

Tableau-16 : Différents mécanismes de l'oxydation des huiles

Type d'oxydation	Lipides oxydés	Catalyseurs	Agent oxydant	Prévention
Auto-oxydation	Tous les lipides insaturés	Métaux lourds, radicaux libres	Oxygène triplet	Antioxydants
Oxydation enzymatique	Lipides polyinsaturés	Lipoxygénase	Oxygène triplet	Inactivation des enzymes
Photo-oxydation	Tous les lipides insaturés	Molécules photosensibles	Oxygène singulet	Piégeurs d'oxygène singulet

1.1.1. L'oxydation enzymatique

Le phénomène d'oxydation des acides gras insaturés des fruits oléagineux peut être d'origine enzymatique, l'enzyme principalement impliquée étant la lipoxygénase (Aissi et al., 2011). Cette dernière catalyse l'insertion d'une molécule d'oxygène sur un acide gras insaturé selon une réaction stéréospécifique, et aboutit à la formation d'hydroperoxydes. Elle agit spécifiquement sur les acides gras non estérifiés comme l'acide linoléique par exemple (Figure-44).

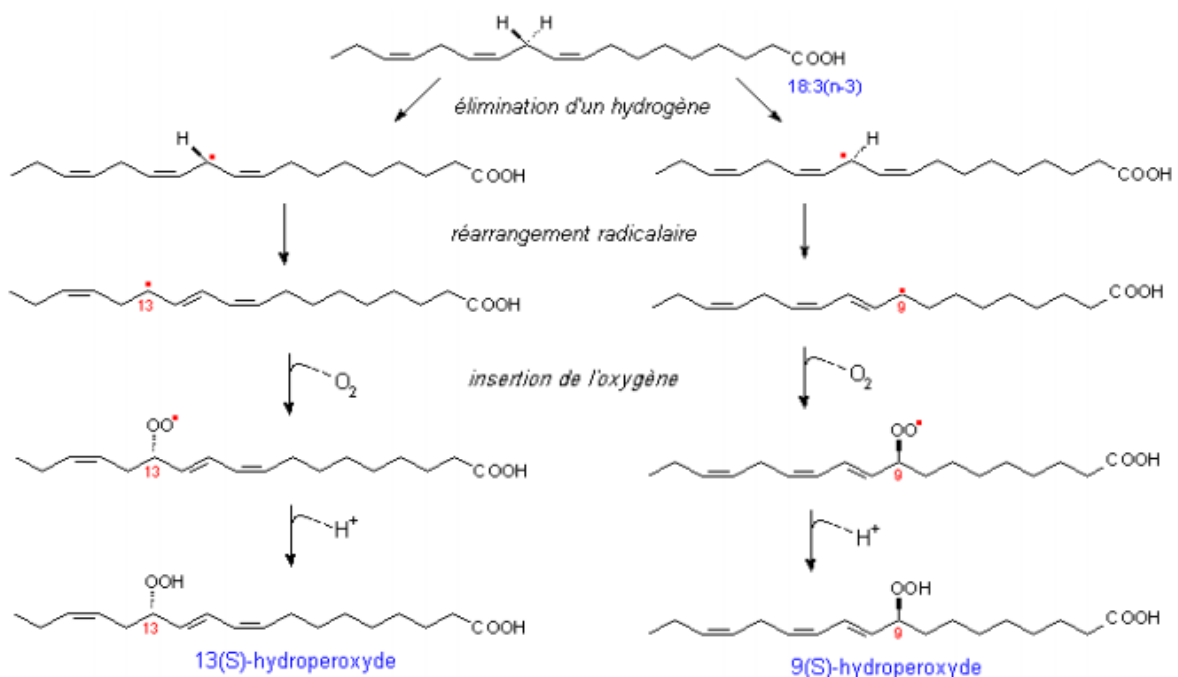


Figure-44 : Schéma des voies catalytiques de l'oxydation de l'acide linoléique en 13-hydroperoxyde et/ou 9-hydroperoxyde par la lipoxygénase.

Comme l'illustre la figure ci-dessus, les voies catalytiques que subit l'acide linoléique au cours de l'oxydation enzymatique sont les suivantes :

- élimination stéréospécifique d'un atome d'hydrogène sur le groupe méthylène en position 8 du substrat,
- réarrangement du radical pentadiényl formé et lié à l'enzyme en système diène conjugué *cis-trans*,

- fixation d'un biradical oxygène sur le carbone 6 ou 10 (selon la spécificité de la LOX) et formation du radical peroxy,

- réduction du radical peroxy par l'enzyme et fixation d'un atome d'hydrogène.

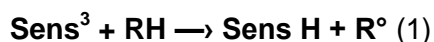
L'hydroperoxyde ainsi formé est ensuite libéré par l'enzyme. Il est important de noter que la formation des hydroperoxydes et des radicaux libres au cours de l'oxydation enzymatique des lipides peuvent initier et favoriser l'auto-oxydation des lipides (German et Kinsella, 1985).

1.1.2. La photo-oxydation

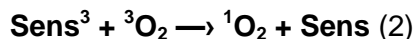
L'oxydation par l'oxygène singulet est très importante dans les aliments exposés à la lumière visible ou ultraviolette. En présence d'un photosensibilisateur (les chlorophylles, les phéophytines, les métalloporphyrines et les riboflavines), l'énergie irradiante convertit l'oxygène normal à l'état triplet en oxygène à l'état singulet, qui est mille fois plus actif que l'oxygène dans son état triplet.

Ces photosensibilisateurs (Sens) absorbent l'énergie lumineuse et passent à l'état triplet excité (Sens³). Ils interviennent dans l'oxydation des lipides selon deux types de mécanismes :

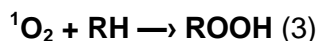
- Les photosensibilisateurs de type I, comme la riboflavine, agissent comme des radicaux libres initiateurs. Dans leur état triplet, ils arrachent un atome d'hydrogène ou un électron aux molécules lipidiques pour former un radical capable de réagir avec l'oxygène (1).



- Selon le second mécanisme, les molécules photosensibles de type II, telles que la chlorophylle et l'érythrosine, réagissent dans leur état excité (Sens³) avec l'oxygène triplet auquel elles transfèrent leur énergie pour donner de l'oxygène singulet (¹O₂) (2).



L'oxygène singulet ainsi formé est très électrophile et peut réagir directement sur un acide gras insaturé (RH) formant ainsi un hydroperoxyde (ROOH) (3).



Par la suite interviennent les réactions radicalaires en chaîne de l'auto-oxydation. Les hydroperoxydes ainsi formés sont différents de ceux formés par autooxydation (Judde, 2004).

1.1.3. L'auto-oxydation

L'auto-oxydation des lipides est un phénomène purement chimique et spontané. Ce phénomène chimique se caractérise également par son caractère évolutif (dû à la succession dans le temps de différentes réactions chimiques, conduisant à plusieurs familles de produits réactionnels intermédiaires et finaux), irréversible et alternatif puisque l'attaque des acides gras par l'oxygène atmosphérique conduit à des dégradations organoleptiques et fonctionnelles, affectant directement la qualité chimique, nutritionnelle et marchande de l'huile (Joaquin et Carmen, 2002 ; Cuvelier et Maillard, 2012).

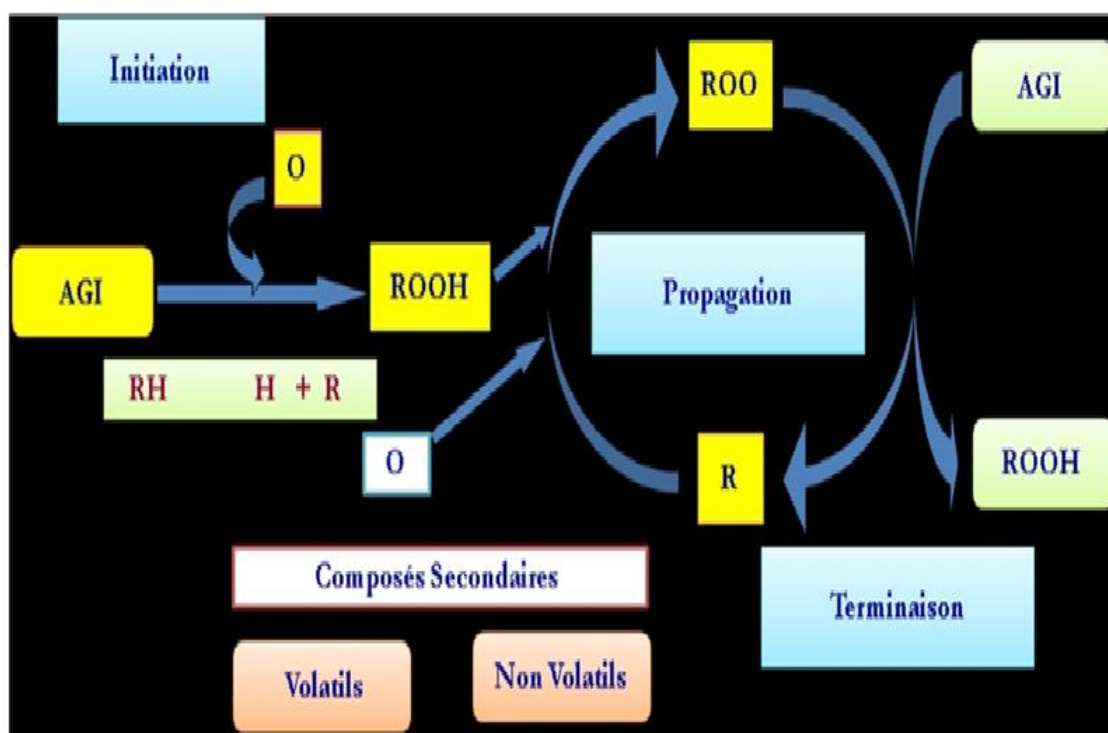


Figure-45 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'auto-oxydation des Huiles (Villère et Genot, 2006 ; Cuvelier et Maillard, 2012).

Parmi les produits de dégradations, les composés aldéhydiques volatils jouent un rôle clef, car ils sont responsables des saveurs de rance. Pour cette raison, la réaction d'oxydation est souvent associée à la notion de rancissement chimique aldéhydique.

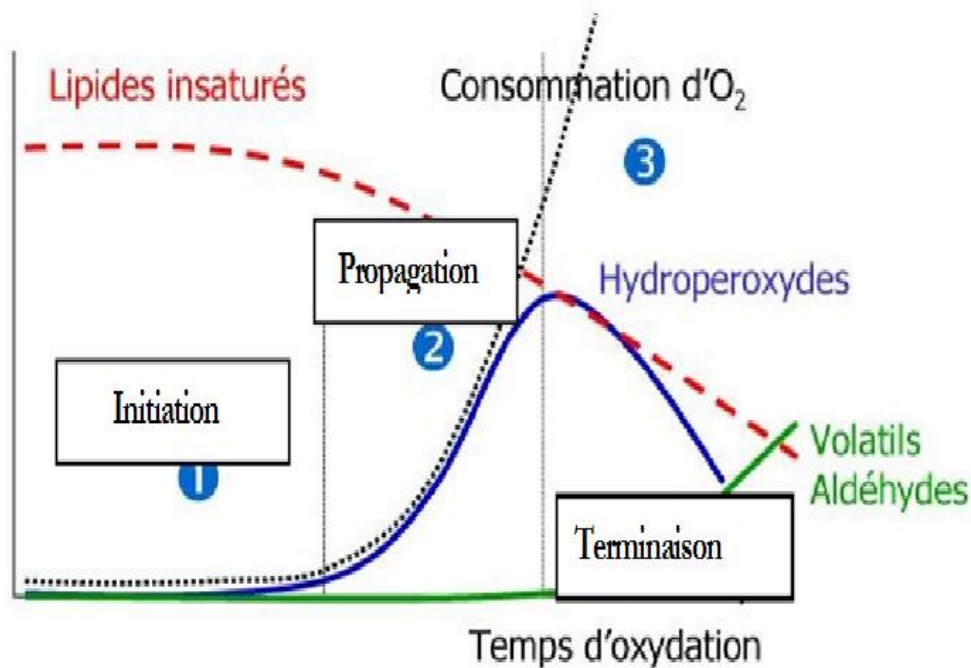
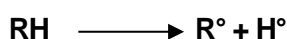


Figure-46 : Schématisation de la cinétique d'oxydation des acides gras insaturés (Judde, 2004 ; Cuvelier et Maillard, 2012).

Plus précisément, la réaction d'oxydation est une réaction de type radicalaire : un radical libre est une espèce chimique qui possède un électron non apparié dit célibataire, ce qui est en fait un intermédiaire réactionnel instable à courte durée de vie, qui se stabilise en arrachant un électron à une autre espèce chimique, qui se trouve alors elle-même déstabilisée puisque porteuse d'un électron non apparié. Ceci permet de comprendre le caractère auto-catalytique de la réaction d'oxydation, dont la cinétique suit une courbe exponentielle croissante, comportant trois phases distinctes (Figure -46) (Judde, 2004 ; Cillard et Cillard, 2006 ; Villère et Genot, 2006).

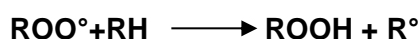
- *Initiation*

Lente, elle correspond à la formation des radicaux libres (R^\bullet). En présence d'un initiateur (I), les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre de lipide (R^\bullet). Ce mode d'initiation, favorisé par une élévation de température, peut être produit par des radiations ionisantes, des générateurs chimiques, des systèmes enzymatiques ou chimiques produisant des espèces activées de l'oxygène, ou de traces métalliques (Angélique et Claude, 2006).



- *Propagation*

Réaction radicalaire en chaîne rapide, c'est la phase de destruction des hydroperoxydes et d'apparition des composés responsables du goût et de l'odeur de rance.



Les radicaux libres (R°) formés fixent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux libres peroxydes instables (ROO°) qui peuvent capter un proton d'une nouvelle molécule d'acide gras (RH) pour former des hydroperoxydes (ROOH) et un autre radical R° . La réaction peut ainsi continuer suivant le même principe. Un radical libre peut donc initier la formation de plusieurs, voire de nombreuses molécules d'hydroperoxyde (1000 ou plus par minute). Les deux phases sont en boucle, les espèces radicalaires produites par les deux réactions sont hautement réactives et vont à leur tour arracher un hydrogène à une autre molécule et ainsi de suite. La réaction en chaîne peut s'arrêter dans une phase de terminaison.

- *Terminaison*

Elle correspond à la disparition des peroxydes, à l'accumulation des composés secondaires d'oxydation c'est-à-dire à l'oxydation complète. Cette dernière correspond à l'interaction entre deux radicaux libres comme décrits dans la réaction suivante pour donner des espèces non radicalaires, mettant ainsi fin aux cycles réactionnels. Ces espèces sont également susceptibles de se décomposer et de donner naissance à d'autres produits secondaires. Les réactions de terminaison sont lentes au début de l'oxydation, (lorsque la concentration en radicaux libres est basse) mais deviennent très rapides à des concentrations élevées quand l'oxydation est avancée.

1.2. Produits primaires de la réaction d'oxydation

Les produits primaires de l'oxydation des huiles se composent essentiellement d'hydro peroxydes variés et ce, même lorsque la plus grande partie de l'oxygène a été consommée dans les réactions secondaires. La raison repose sur l'instabilité des hydroperoxydes qui sont rapidement décomposés en deux radicaux libres (Joaquin et Carmen, 2002 ; Villère et Genot, 2006).

1.3. Formation des produits secondaires d'oxydation

Les hydro peroxydes, produits primaires de la réaction, sont des molécules instables. Elles se décomposent sous l'effet de la chaleur ou des métaux en donnant naissance à des produits secondaires. Parmi ces derniers, les composés volatils sont à l'origine de la modification de l'odeur des produits oxydés (Joaquin et Carmen, 2002 ; Villère et Genot, 2006), (Tableau-17).

Type de décomposition	Agent catalyseur	Produits de la réaction
Rupture des liaisons peroxy	Métaux lourds	Radicaux libres
Clivage des chaînes carbonées	Spontanée	Composés volatils
Clivage enzymatique	Hydroperoxydes lyases	Composés volatils
Transformation enzymatique	Epoxydases	Epoxydes
Réaction sur doubles liaisons	Spontanée	Epoxydes, cétones, éther
Oxypolymérisation	Chauffage	Polymère

Tableau-17: Les types de décomposition des hydroperoxydes

1.4. Impact de l'oxydation sur les huiles

L'oxydation de la matière grasse est importante d'un point de vue économique, car elle entraîne l'apparition de mauvais goût, de mauvaises odeurs voire même dans certains cas la production de molécules toxiques responsables de l'altération de l'ADN et des protéines (Joaquin et Carmen, 2002 ; Rahmani, 2007; Laguerre et al., 2007).

Ce processus peut se résumer en trois points :

- Impact nutritionnel et organoleptique : dégradation des vitamines liposolubles et des acides gras essentiels ; développement de saveurs anormales, changement de couleur, oxydation de nutriments (disparition des vitamines A, E, C, oxydation d'acides aminés), et enfin, formation des composés toxiques (peroxydes, époxydes, aldéhydes)
- Impact sanitaire : les composés secondaires d'oxydation présentent des effets cytotoxiques et mutagènes (cas du malondialdéhyde, par exemple, qui réagit avec l'ADN) ou encore des effets cancérigènes (cas des monomères cycliques et oxystérols).
- Impact économique : perte de la valeur marchande suite à l'oxydation qui déprécie la qualité du produit.

2. Méthodes de mesure de l'oxydation des huiles

Face à une problématique d'évaluation du niveau d'oxydation des huiles et à cause de l'effet de ce phénomène sur la santé et la qualité nutritionnelle et marchande de l'huile, plusieurs méthodes analytiques sont envisageables :

- Soit mesurer la disparition des substrats de la réaction d'oxydation c'est-à-dire suivre la teneur en acides gras au cours du temps par chromatographie en phase gazeuse (CPG),
- Soit mesurer la consommation en réactifs de la réaction d'oxydation c'est-à-dire suivre la diminution de la pression partielle en oxygène,
- Soit suivre l'apparition des produits primaires d'oxydation c'est-à-dire les hydroperoxydes,

-Soit suivre l'apparition des produits secondaires d'oxydation, c'est-à-dire les composés volatils, les aldéhydes volatils ou non, les composés oxydés et/ou polymérisés non volatils (Dobarganes et Velasco, 2002 ; Judde, 2004 ; Cuvelier et Maillard, 2012).

Compte tenu des faibles quantités de produits d'oxydation formés (de l'ordre des ppb ou ppm pour les composés volatils, de l'ordre des ppm ou 0,1 % pour les hydroperoxydes), les méthodes sélectionnées doivent être sensibles et spécifiques. Pour ces raisons, les deux premières approches présentées sont peu couramment retenues (Judde, 2004).

2.1. Mesure des composés primaires d'oxydation

L'indice de peroxyde (IP) est la méthode incontournable : bien qu'imparfaite puisqu'en lien avec la peroxydation et non le rancissement, c'est le nombre de grammes d'oxygène actif du peroxyde contenu dans un gramme de corps gras susceptible d'oxyder l'iodure de potassium avec libération d'iode. Cette analyse représente un critère très utile et très sensible pour apprécier les premières étapes de la détérioration oxydative d'une huile. Par contre, un résultat faible ne précise pas si le corps gras est de bonne qualité ou s'il est déjà complètement oxydé, car la cinétique de l'oxydation suit une courbe exponentielle comme nous avons mentionné ci-dessus (Figure-46).

Cette mesure peut être remplacée ou confirmée par une détermination de l'absorbance UV à 232 nm, normalisée, corrélée à la présence de formes diènes conjuguées, qui apparaissent sur les acides gras comportant au moins deux doubles liaisons, lors de la formation des peroxydes. Très facile à mettre en œuvre, cette détermination présente l'inconvénient d'être moins sensible, et de ne pas être liée à des valeurs de référence, donc difficile d'interprétation dans l'absolu. Cependant, ce type de suivi présente un intérêt dans le cadre d'un contrôle qualité de routine (Dobarganes et Velasco, 2002 ; Judde, 2004 ; Laguerre et al., 2007).

2.2. Mesure des composés secondaires d'oxydation

Un certain nombre de méthodes spectrophotométriques sont disponibles, toutes sont basées sur la mesure de l'intensité de la coloration résultant de la complexation d'une famille de produits secondaires de dégradation oxydative avec un réactif spécifique. Les deux méthodes suivantes sont les plus pratiquées :

- Indice de para-anisidine. La procédure analytique consiste à traiter les huiles dans une solution d'isooctane, avec le réactif p-anisidine. La quantité de produit de la réaction est déterminée par spectrophotométrie à 350 nm.

- Test TBA ou test à l'acide thiobarbiturique, plus spécifique des formes aldéhydiques apparaissant à partir d'acides gras comportant au moins trois doubles liaisons ; ces méthodes sont très spécifiques d'une famille de produits de dégradation oxydative, et sont par ailleurs sujettes à de nombreux risques d'interférences avec des constituants d'autres natures susceptibles de se complexer avec le réactif de départ (Judde, 2004 ; Laguerre et al., 2007).

- Mesure des volatils par chromatographie. Les composés dosés par (CPG) sont principalement des aldéhydes, des cétones, des alcools, des acides carboxyliques courts et des hydrocarbures. Parmi ces composés volatils, certains sont hautement spécifiques de la dégradation oxydative d'une famille particulière d'acides gras polyinsaturés (Laguerre et al., 2007).

L'exemple des réactions chimiques affectant l'acide linoléique a été choisi dans le but d'illustrer les différentes étapes caractérisant l'oxydation des acides gras qui aboutissent à la formation de ces composés secondaires.

L'oxydation de l'acide linoléique est initiée par la perte de l'hydrogène sur la position allylique 11 qui conduit à la formation d'un radical libre R^\bullet . Une abstraction de l'hydrogène sur les positions 8 et 14 peut également former des radicaux libres (Figure-47), cependant ces réactions ne sont pas énergétiquement favorisées (Frankel, 1980).

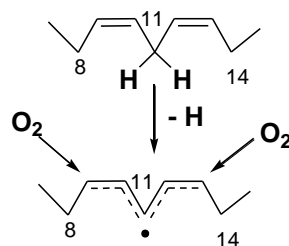


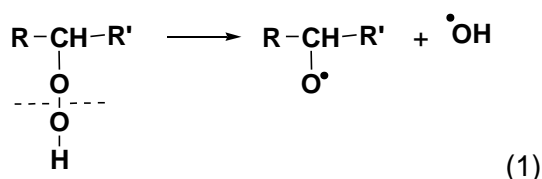
Figure-47 : Mécanisme de formation des hydroperoxydes du linoléate (Porter et al., 1995).

La molécule résonante du radical libre générée est ensuite attaquée par l'oxygène et conduit à la formation de molécules possédant deux doubles liaisons conjuguées. Les peroxydes arrachent des molécules d'hydrogène pour former des hydroperoxydes (Porter et

al, 1995). Quatre hydroperoxydes conjugués sont formés en majorité lors de l'oxydation du linoléate : 9-C-*trans-cis*, 13-C-*trans-cis*, 9-C-*trans-trans* et 13-C *trans-trans* hydroperoxydes. La quantité relative des isomères *trans-trans* augmente proportionnellement avec la température d'oxydation. À 75 °C la proportion d'isomères *trans* atteint 90% (Frankel, 1985), tandis que l'augmentation des molécules donneuses d'hydrogènes favorise la formation des espèces *trans-cis* (Porter, 1984).

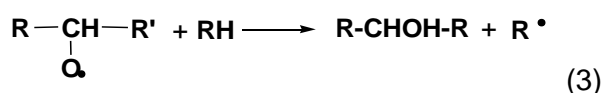
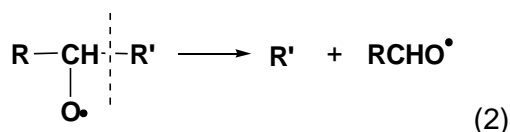
Ces hydroperoxydes sont relativement stables sous conditions favorables telles que la basse température, la présence d'antioxydants et l'absence de catalyseur. Dans des circonstances normales où ces conditions ne sont pas toujours réunies, les hydroperoxydes sont susceptibles de subir différentes réactions chimiques selon l'environnement.

Une variété de produits non volatiles et volatiles est formée à partir de ces molécules lorsqu'elles sont portées à des températures élevées. La première étape de la décomposition des hydroperoxydes insaturés est le clivage homolytique de la liaison oxygène-oxygène pour générer des alkoxy et hydroxy radicalaires (1) (Sinnhuber, 1962).

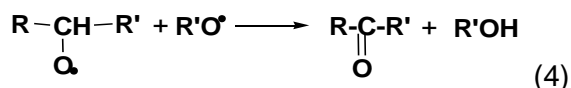


Les radicaux alkoxy peuvent par la suite réagir suivant 4 réactions.

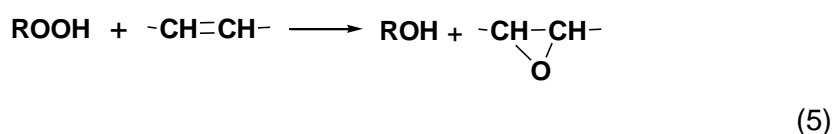
Une décomposition de la liaison carbone-carbone produit des aldéhydes ou aldéhydes esters (2). Par ailleurs, le radical alkoxy peut capter un atome d'hydrogène d'une autre molécule et former un alcool et un radical libre (3). Les radicaux libres obtenus lors de ce stade propagent l'auto-oxydation (Marc et al., 2004).



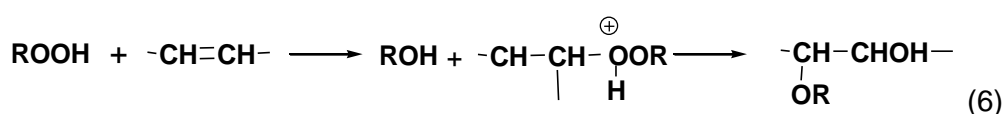
L'interaction de deux radicaux libres conduit à un produit non radicalaire, caractérisant la terminaison (4).



D'autres produits secondaires peuvent apparaître lors l'auto oxydation des lipides. L'hydroperoxyde ou son radical libre peut réagir avec une double liaison pour former un époxyde (5).



De plus, une réaction de polymérisation est généralement rencontrée dans l'oxydation des lipides. Les polymères sont formés par association directe de l'alkoxy avec un radical libre ou encore par l'apparition de nouvelle liaison carbone-carbone par l'interaction des alkyls de type radicalaires (6). Les deux types de polymères formés peuvent contenir des structures cycliques (Sinnhuber et al, 1962).



La décomposition thermique des hydroperoxydes issus de l'acide linoléique correspond à la scission de la liaison carbone-carbone et aboutit à la formation d'aldéhydes et d'aldéhydes esters (Frankel, 1980 ; Frankel, 1987). Les principaux produits de décomposition des hydroperoxydes du linoléate sont représentés dans le tableau suivant.

Radical alkoxy	Clivage	Produits de décomposition
$\begin{array}{c} \text{i} \quad \text{O} \quad \text{ii} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH-CH-CH=CH-CH=CH-(CH}_2)_7\text{COOMe} \end{array}$	i	Pentane +1-pentanol+Me 13-oxo-9,11-tridecadienoate
	ii	Hexanal+Me 12-oxo-9-dodecenoate
$\begin{array}{c} \text{i} \quad \text{O} \quad \text{ii} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH=CH-CH-CH-(CH}_2)_7\text{COOMe} \end{array}$	i	3-Nonenal+ Me9-oxononanoate
	ii	2,4-Decadienal+ Me octanoate

Tableau-18 : Produits issus de la décomposition des hydroperoxydes du linoléate (Frankel, 1980).

L'outil le plus sensible pour détecter la flaveur rance causée par ces composés secondaires reste le nez et, de ce fait, un contrôle olfactif des corps gras, même s'il n'est pas quantitatif, trouve tout à fait sa place dernièrement dans le laboratoire de contrôle de la qualité des aliments.

2.3. Mesure de l'oxydation par des tests de vieillissements accélérés

2.3.1. Test de Swift ou AOM (Active Oxygen Method)

Ce test consiste à faire passer un courant d'air purifié dans un échantillon d'huile à 97,8 °C. A des intervalles réguliers, on mesure l'IP, et on détermine le temps nécessaire à l'obtention d'un indice de peroxyde de 100 Méq O₂/kg de matière grasse. Dans le test de Swift modifié (Afnor), le flux de gaz barbote dans une solution de rouge crésol, qui vire au jaune au contact de produits volatils libérés (Rolland, 2004 ; Rahmani, 2007).

2.3.2. Utilisation de l'appareil «Oxypress»

L'échantillon est placé dans une étuve hermétiquement close, sous une pression d'oxygène de 3 à 5 bars, à une température de 105 °C. On suit l'évolution de l'oxydation en mesurant la diminution de la pression d'oxygène, correspondant à l'incorporation du gaz dans la matière oxydée (formation d'hydroperoxydes). On enregistre la pression en fonction du temps puis on détermine le temps de résistance (Rolland, 2004 ; Rahmani, 2007).

2.3.3. Méthode à l'étuve ou test Shaal

Le test consiste à oxyder la matière grasse dans une étuve éclairée à 60 °C. La mise en évidence de l'oxydation est réalisée par la mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements exécutés toutes les 4, 8, ou 24h (Rahmani, 2007).

2.3.4. Test Rancimat

C'est une version automatique du test de swif, qui permet de déterminer le temps de résistance d'une huile à l'oxydation par une mesure conductimétrique (Judde, 2004 ; Rahmani, 2007). Ce test est très utilisé dans les cahiers de charges pour évaluer la stabilité oxydative des matières grasses. La spécification de TIR (Temps d'induction au test Rancimat, exprimé en heures) correspond au temps pendant lequel la matière grasse

a résisté à un stress oxydatif (Matthaus, 1996). Le principe du test consiste à vieillir prématurément les matières grasses par décomposition thermique, sous un bullage intensif d'air. Les acides organiques, produits de dégradation de cette oxydation poussée, sont entraînés par un courant d'air et recueillis dans une cellule de mesure remplie d'eau distillée. Le temps d'induction est déterminé par conductimètre et correspond au TIR. Ce test est peu représentatif des conditions normales de stockage. Il ne constitue pas une référence pour les huiles ; il est préférable de l'utiliser en vue de comparer les stabilités oxydatives des matières grasses entre elles (Gérard et al., 1992 ; Rolland, 2004 ; Rahmani, 2007).

3. Facteurs affectant l'oxydation de l'huile

Les facteurs affectant la stabilité des lipides incluent la composition en acides gras de l'huile, les manutentions, la transformation industrielle et les facteurs environnementaux pendant la transformation. Ils comprennent le contact avec la lumière, le niveau d'oxygène présent pendant le stockage, la présence de métaux catalyseurs d'oxydation, l'humidité entourant la graine, et la quantité de chaleur à laquelle est exposée la graine pendant la torréfaction. Contrôler tous ces facteurs revêt une grande importance afin de certifier une bonne qualité du produit fini (Velasco et Dobarganes, 2002 ; Joaquin et Carmen, 2002).

3.1. Composition en acides gras des huiles

Les huiles les plus insaturées sont oxydées plus rapidement que les huiles les moins insaturées (Pinelli et al., 2003 ; Polvillo et al., 2004). En effet, l'acide linoléique (C18:2) aura tendance à s'oxyder plus rapidement que l'acide linoléique (C18:3). Plus les acides gras contiennent des doubles liaisons plus ils sont sensibles à l'oxydation (Tableau-19).

Tableau-19 : Réactivité à l'oxydation des acides gras insaturés.

Sensibilité relative à l'oxydation	Acides gras
1	C18 :1 n-9
40	C18 :2 n-3
100	C20 :4 n-6
250	C22 :6 n-3 (EPA)
350	C22 :6 n-3 (DHA)

3.2. Traitement de l'huile

La méthode de traitement de l'huile affecte sa stabilité oxydative. L'huile brute est plus stable contre l'oxydation que celle qui est raffinée. La stabilité oxydative de l'huile brute par rapport à l'huile raffinée serait due partiellement à une plus haute concentration des antioxydants dans l'huile brute que dans l'huile ayant subi un raffinage (Gladine et al., 2010). La torréfaction des graines de carthame, de sésame et d'argan avant l'extraction de l'huile améliore la stabilité oxydative de leurs huiles (Aissi et al., 2011, Harhar et al., 2011), ceci est dû partiellement aux éléments résultant de la réaction de Maillard qui se produit durant la torréfaction. Cette réaction sera décrite ultérieurement.

3.3. Température et Lumière

L'autooxydation des huiles et la décomposition des hydroperoxydes augmentent proportionnellement à la température (Velasco et Dobarganes 2002 ; Serjouie et al., 2010). La lumière joue un rôle beaucoup plus important que la température dans l'oxydation de 1O_2 . En principe, l'effet de la lumière sur l'oxydation de l'huile diminue au fur et à mesure que la température augmente, (Velasco et Dobarganes, 2002 ; Joaquin et Carmen, 2002).

3.4. Oxygène

Le taux de réaction entre lipides et oxygène dépend du type d'oxygène. En effet deux types d'oxygène peuvent réagir avec l'huile. L'un est appelé oxygène triplet atmosphérique, $^3\text{O}_2$ et l'autre est oxygène singulet, $^1\text{O}_2$. L'oxygène $^3\text{O}_2$ réagit avec les radicaux lipidiques et provoque l'autooxydation.

Le taux de réaction de $^1\text{O}_2$ avec des lipides est beaucoup plus élevé que celui du $^3\text{O}_2$ car il peut réagir directement avec ces derniers alors que l'oxygène $^3\text{O}_2$ réagit avec l'état radical des lipides (Cillard et Cillard, 2006).

3.5. Eau

L'effet de l'eau est lié aux propriétés de solvatation des ions et des radicaux libres, à son activité chimique et aux propriétés d'hydrolyse. Par solvatation, l'eau permet la mobilisation des substances pro-oxydantes ou antioxydantes. Elle interagit avec les cations métalliques et les rend plus ou moins disponibles dans la catalyse des réactions d'oxydation. Par l'hydrolyse, l'eau permet la libération des acides liés aux triglycérides de l'huile (Harhar et al., 2010b).

3.6. Métaux

Les ions des métaux de transition comme le fer, le cuivre, le nickel ou le manganèse sont des initiateurs efficaces de l'oxydation lipidique. Ils peuvent amorcer l'oxydation par réaction directe avec le substrat lipidique ou en décomposant des hydroperoxydes préformés. L'huile brute contient des métaux de transition comme le fer ou le cuivre. Cependant, le raffinage réduit leurs teneurs dans les étapes de la neutralisation et la décoloration des huiles (Pages et al., 2010).

Les huiles alimentaires fabriquées sans raffinage, tel que l'huile d'olive extra vierge, l'huile de sésame, et huile d'argan contiennent relativement une plus grande quantité de métaux de transition (Velasco et Dobarganes, 2002 ; Joaqumn et Carmen, 2002 ; Marfil et al., 2008).

4. Nature et mode d'action des antioxydants

Un antioxydant peut être défini comme "toute substance capable de supprimer, retarder ou d'empêcher les processus d'oxydation (Léger, 2006). Ainsi, l'antioxydant peut augmenter la durée de vie d'un aliment et réduire les pertes en vitamines ou en acides gras essentiels. Les antioxydants peuvent agir contre l'oxydation de deux manières distinctes : soit en protégeant les lipides cibles des initiateurs de l'oxydation, soit en interrompant la phase de propagation (Judde, 2004; Laguerre et al., 2007).

Dans le premier cas, les antioxydants dits préventifs (ou retardeurs), empêchent la formation ou piègent les espèces réactives de l'oxygène (ERO) responsables de l'*initiation* de l'oxydation. Dans le second cas, les antioxydants dits *briseurs de chaîne* interceptent les radicaux propagateurs de l'oxydation ou participent indirectement à l'interruption de l'oxydation radicalaire en chaîne.

4.1. Mécanismes d'action des antioxydants préventifs

La diversité des agents initiateurs de l'oxydation conduit à une multiplicité des voies d'antioxydation préventives : chélation de métaux de transition, désactivation de l'oxygène singulet, filtration des UV, inhibition des enzymes pro-oxydantes (Rolland, 2004 ; Cillard et Cillard, 2006 ; Laguerre et al., 2007)

4.1.1. Les chélateurs des métaux de transition

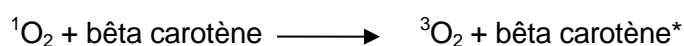
Les chélateurs forment des complexes ou des composés de coordination avec les métaux.

Ils inhibent ainsi le cycle redox du métal ou forment des complexes métalliques insolubles. Ce sont de petites molécules qui peuvent chélater ou complexer le fer, c'est le cas des acides phosphoriques, citriques, succiniques, ascorbiques. Aussi les flavonoïdes et phospholipides sont de bons chélateurs du fer ce qui est un des mécanismes de leur activité antioxydante.

4.1.2. Les désactivateurs et les piègeurs (quencher) de l'oxygène singulet.

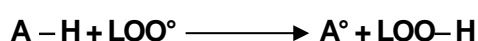
Ces composés peuvent agir par désactivation chimique en se fixant sur une molécule telle qu'un acide gras pour donner un hydroperoxyde ou encore par désactivation physique éliminant l'énergie d'excitation sans changement chimique. Les caroténoïdes sont en l'état actuel de nos connaissances, les molécules les plus efficaces pour piéger l'oxygène singulet (Laguerre et al., 2007).

Ce dernier mode d'action s'exerce par la désactivation de $^1\text{O}_2$ en $^3\text{O}_2$ par la réaction suivante. Il est estimé que chaque molécule de caroténoïdes pourrait piéger environ 1000 molécules d' $^1\text{O}_2$ (Judde, 2004 ; Laguerre et al., 2007).



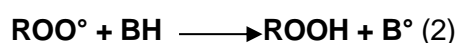
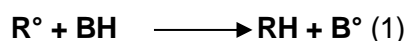
4.2. Mécanismes d'action des antioxydants « briseurs de chaîne »

Cette catégorie d'antioxydants va le plus souvent céder un radical hydrogène (H°) aux lipoperoxyradicaux propagateurs LOO° (réaction suivante), interrompant ainsi la réaction de propagation radicalaire de l'oxydation (Cillard et Cillard, 2006 ; Rolland, 2006 ; Laguerre et al., 2007).



Ainsi, les briseurs de chaîne les plus fréquents sont les donneurs d'hydrogène. Ces antioxydants sont principalement des composés phénoliques mono- ou polyhydroxylés (tocophérols, tocotriénols, flavonoïdes) avec diverses substitutions sur les noyaux.

Ces produits (BH) sont capables d'interrompre la réaction d'oxydation comme donneurs d'hydrogènes vis-à-vis d'un radical peroxy ROO° ou allyle R° formé dans la phase de propagation du processus d'autooxydation pour conduire à un radical stable B° (Cillard et Cillard, 2006).



Il est important de noter que l'addition d'oxygène sur un radical R° dans la réaction d'autooxydation est extrême rapide et que la réaction (2) se fait donc préférentiellement. Les antioxydants de type phénolique, qui sont les plus importants, réagissent selon ce mécanisme. L'antioxydant phénolique cède un hydrogène pour donner un intermédiaire radical stable qui se réarrange pour engendrer une structure quinonique (Cillard et Cillard, 2006), selon le schéma représenté dans la figure-48.

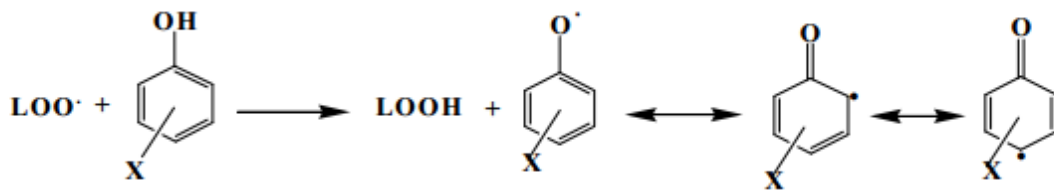


Figure-48 : Mécanisme d'action d'un antioxydant phénolique vis-à-vis d'un radical acide gras.

4.3. Mécanismes d'action mixtes

De nombreux antioxydants ont des modes d'action mixtes, ce qui complique leur classification. Deux exemples peuvent illustrer ces mécanismes multiples (Cillard et Cillard, 2006) :

- *L'acide ascorbique* est un désactivateur de l'oxygène singulet, il élimine l'oxygène moléculaire, mais il est également donneur d'hydrogène aux radicaux lipidiques et aux radicaux tocophéroxyles pour régénérer le tocophérol.
- *Les flavonoïdes* tels que les anthocyanines, les catéchines, les flavones, les flavonols, les isoflavones et les proanthocyanidines sont chélateurs de métaux, piègeurs d'anions superoxyde et donneurs d'hydrogène.

4.4. Effet synergique d'autres composés

Le synergisme est le phénomène au cours duquel un mélange de deux ou plusieurs composés provoque une activité physiologique plus importante que le résultat escompté sur la base de leurs efficacités individuelles. Bien que le rôle exact de la synergie des

antioxydants ne soit pas connu, beaucoup de ces effets seraient dus à des désactivateurs de métaux ou agents chélatants qui élimineraient ou diminueraient les effets de métaux catalysant l'autooxydation des lipides.

Aussi, un mélange d'antioxydants peut s'avérer très efficace, car chacun d'entre-eux peut régénérer sous sa forme initiale le radical libre de l'autre. Des études ont montré qu'un mélange de tocophérols et de phospholipides augmenterait l'effet protecteur des huiles (Koga et Terao, 1995 ; Judde et al., 2003).

5. La réaction de Maillard

La réaction de Maillard est l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement amine.

Cette réaction revêt une importance majeure dans la chimie des aliments. Elle est la principale responsable de la production des odeurs, des arômes et des pigments caractéristiques des aliments cuits. Cette réaction se manifeste dès lors que des sucres réducteurs (fonction carbonyle libre) sont en présence de protéines, peptides ou acides aminés (fonction amine libre), et d'autant plus facilement à température élevée. Cette réaction a pour conséquences (Machiels et Istasse, 2002) :

- L'apparition de pigments bruns, appelés mélanoidines qui contiennent des taux variables d'azote et ont des masses moléculaires et des propriétés de solubilités dans l'eau variables.
- La formation de composés volatils qui sont souvent des composés d'arômes. La réaction de Maillard a un impact fort sur la formation des arômes agréables lors de la cuisson, du rôtissage ou de la friture des aliments mais peut également altérer la saveur des aliments au cours de leur conservation (lait, bière...),
- La génération de composés très réactifs (réductones) qui peuvent participer à la stabilisation des aliments contre les oxydations,
- la perte en acides aminés essentiels (lysine, arginine, méthionine) et en vitamines C et K,
- la formation de composés potentiellement mutagènes ou anti-mutagènes,
- l'apparition de molécules susceptibles de modifier la structure des protéines conduisant à une altération de leurs propriétés biologiques.

5.1. Chimie de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard se produit dans pratiquement tous les aliments et plus spécifiquement dans les aliments qui sont traités thermiquement. Elle met en œuvre des composés contenant une fonction amine et des sucres réducteurs (glucose, ribose, fructose, xylose...).

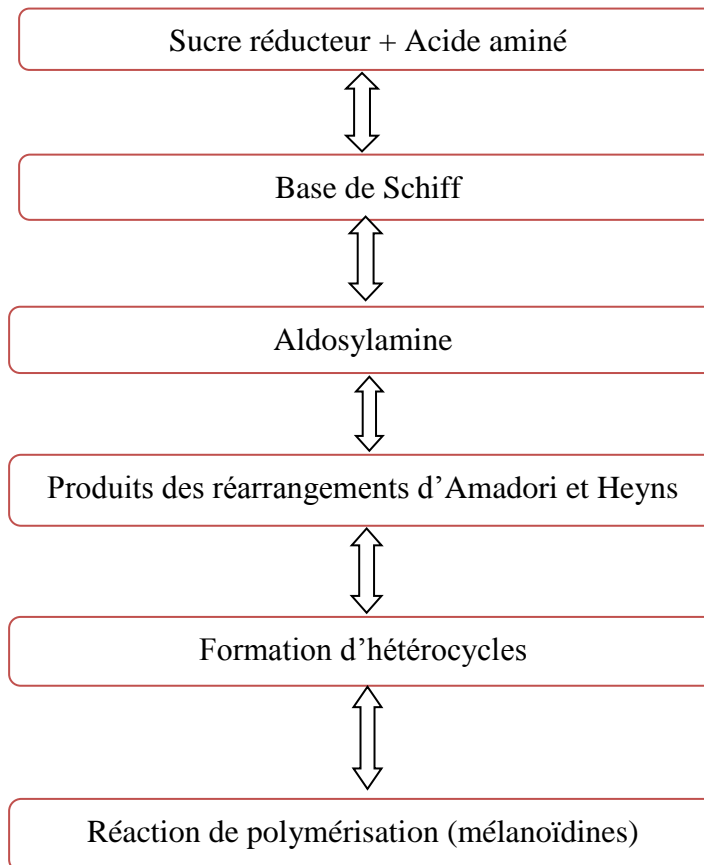


Figure-49 : Principales étapes de la réaction de Maillard

On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales (Figure-49).

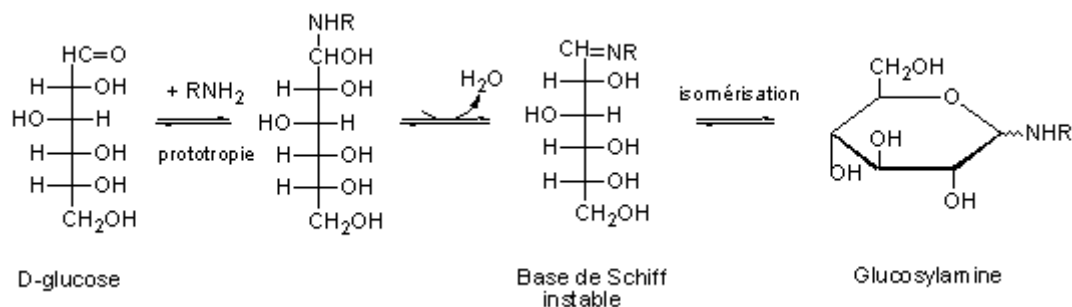


Figure-50 : Addition nucléophile d'une fonction amine sur la fonction carbonyle d'un sucre réducteur (D-glucose) lors de la première étape de la réaction de Maillard.

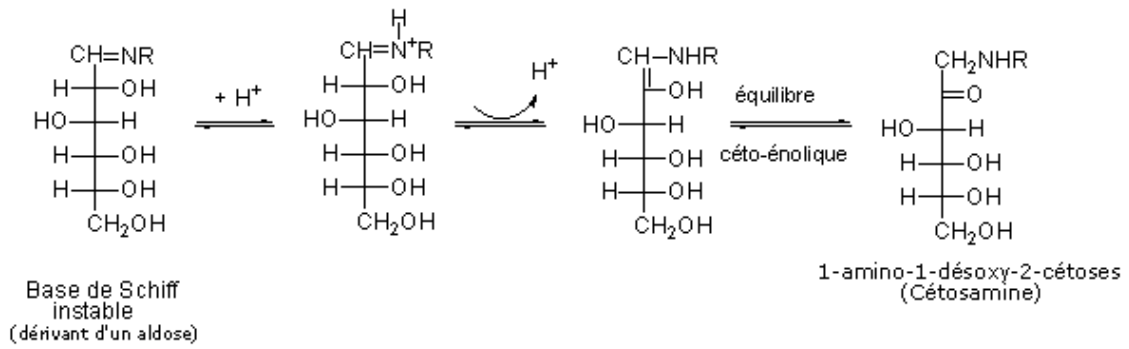


Figure-51: Formation du composé d'Amadori dans la réaction de Maillard entre le glucose et un composé aminé (Chuyen et al., 1998).

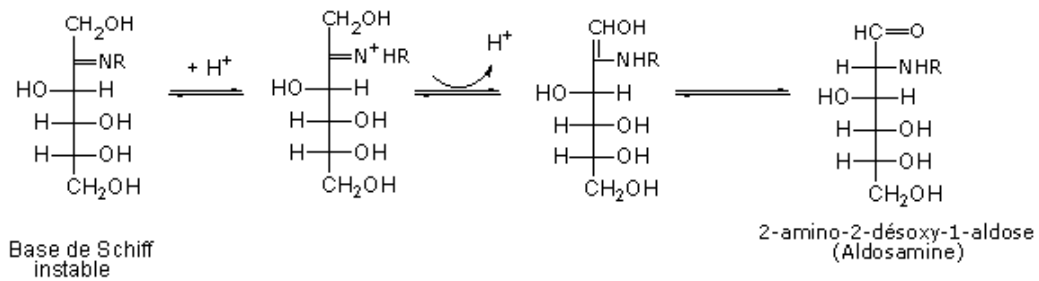


Figure-52 : Formation du composé de Heyns au cours de la réaction de Maillard (Chuyen et al, 1998).

La première étape est bien documentée, il s'agit de réactions carbonyles- amines conduisant à la production de 1-amino-1-désoxy-2- cétose à partir d'un aldose à travers le réarrangement d'Amadori et à la formation de 2-amino-2-désoxy-aldose à partir d'une cétose via le réarrangement de Heyns.

La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns, elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. Cette étape est moins connue étant donné la complexité et le nombre de combinaisons possibles entre les intermédiaires.

La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape, elle conduit à la production de pigments, les mélanoidines (Machiels et Istasse, 2002).

5.2. Propriétés antioxydantes des produits de la réaction de Maillard

Les propriétés antioxydantes des produits de la réaction de Maillard qui permettent de stabiliser les produits alimentaires sont reconnues à l'heure actuelle. Différentes réactions d'oxydation se trouvent ainsi inhibées par les propriétés réductrices, chélatrices ou piègeurs de radicaux libres de certains produits de la réaction de Maillard (PRM).

Des études ont montré l'effet antioxydant des produits de la réaction de Maillard vis-à-vis des lipides (Manzocco et al., 2001; Morales et Babel, 2002). En effet, l'activité antioxydante des mélanoidines particulièrement vis-à-vis des lipides a été bien décrite comme piègeur des espèces réactives de l'oxygène (hydroxyles et peroxydes) et chélateurs des métaux.

5.3. Piégeage par les PRM des espèces réactives de l'oxygène

Les produits de haut poids moléculaire, comme les mélanoidines, ont longtemps été considérés comme les composés antioxydants. Certaines études (Jing et Kitts, 2004), ont montré que les PRM sont principalement responsables du pouvoir piègeur de radicaux peroxydes libres. De plus, ces auteurs indiquent que ce sont les PRM de hauts poids moléculaires qui sont responsables des propriétés antioxydantes. Cependant, la distribution du pouvoir antiradicalaire de ces derniers est largement discutée. Les mélanoidines issues de glycine et de cystéine ont un pouvoir antiradicalaire plus élevé que les produits issus d'autres acides aminés (Morales et Babel, 2002).

Cependant, les PRM formés à partir de glucose-glycine à 120 °C ont d'excellentes capacités antioxydantes dans les matrices hydrophiles (Wagner et al., 2002). Plus récemment, des études ont mis en évidence le pouvoir piègeur de radicaux peroxydes libres des PRM (Yilmaz et Toledo, 2005).

5.4. Propriétés chélatrices

Plusieurs études de potentiométrie ont étudié l'interaction entre des ions métalliques et des PRM (glucose-glutamate). Les capacités chélatrices du fer de fractions solubles de

hauts poids moléculaires isolés de 22 PRM issus de systèmes modèles ou de matrices alimentaires ont également été étudiées in vitro (O'Brien et Morrissey, 1997 ; Morales et al., 2005).

Chapitre 4 : Contrôles de qualité et de pureté de l'huile d'argan

1. Réalisation des échantillons

1.1. Collecte

L'échantillonnage doit concerner exclusivement l'huile finie prête à être conditionnée ou à la rigueur de l'huile finie venant d'être mise en bouteille. Les échantillons sont à prélever à l'aide de dispositifs appropriés, propres et secs. Ils doivent être réalisés en matériau adapté (inox, verre) et soigneusement vidés entre deux prélèvements successifs sur un même lot ; ils seront en outre nettoyés et séchés lors des changements de lots, ou d'unité de production.

1.2. Conditionnement

Les échantillons prélevés sont à conservés dans des flacons de verre opaques fermés. Ils doivent porter un marquage au marqueur indélébile (code) ainsi qu'une étiquette attachée au col mentionnant la date, le site, le code, le n° du lot et le n° de l'échantillon dans le lot. Toutes les informations portées sur les flacons d'échantillons seront reportées en double sur un cahier de prélèvement signé, jour par jour, par les agents chargés de la collecte des échantillons.

1.3. Transport et stockage

Les échantillons conditionnés dans leurs flacons doivent être emballés dans deux sachets en plastique PE fermés (noués) et placés dans une glacière hermétique qui les protégera de la lumière et de la chaleur.

A la réception des échantillons par le laboratoire chargé de les analyser, un premier contrôle doit être effectué. Il s'agit de la vérification de l'état des flacons de la comparaison des flacons livrés avec la liste inscrite dans le cahier, etc. Les échantillons sont ensuite placés au frigo jusqu'à la réalisation de leur analyse.

2. Méthodes analytiques

2.1. Degré d'altération : détermination de l'acidité [ISO 660]

a. Définition

L'huile d'argan est constituée fondamentalement de triglycérides résultant de l'estérification du glycérol par des acides gras. Au sein des amandons, la teneur et la composition des triglycérides évoluent avec le degré de maturation du fruit. A maturité un équilibre entre les acides gras combinés sous forme de triglycérides et les acides gras libres s'établit. Cet état conduira après extraction à l'acidité naturelle de l'huile (Rahmani, 2005).

L'acidité est la quantité d'acides gras libres contenue dans une matière grasse. Elle est exprimée en pourcentage.

L'acidité libre est un facteur important permettant d'évaluer la qualité d'une huile. Aussi, elle est largement utilisée à la fois comme critère classique de classification des huiles d'olive et d'argan, mais également comme critère d'évaluation de l'altération de l'huile par hydrolyse. Dans les huiles végétales, les acides gras naturels sont essentiellement présents sous forme de triglycérides 98-99%. L'hydrolyse de ces derniers libère les acides gras et leur dosage permet donc d'illustrer l'état d'avancement de la dégradation de l'huile (Rahmani, 2005).

Même si l'acidité est généralement exprimée en acide oléique, elle ne donne aucune information sur la nature réelle des acides gras contenus dans l'huile. L'huile d'argan renferme naturellement très peu d'acides gras libres. La détermination de l'acidité va donc renseigner sur le degré éventuel d'altération des huiles par hydrolyse des triglycérides en acides gras. Les huiles d'argan sont classées selon leur acidité par la norme marocaine N.M. 08.5.090 (Snima, 2003 ; Rahmani, 2005).

Celles possédant une acidité inférieure à 2,5% sont dites huiles d'argan vierges et sont consommables en état ; les autres sont dites lampantes et sont impropres à la consommation humaine.

Parmi les huiles d'argan vierges consommables en état on distingue :

- L'huile d'argan vierge extra dont l'acidité est inférieure ou égale à 0,8% ;
- L'huile d'argan vierge fine dont l'acidité est comprise entre 0,8 et 1,5% ;
- L'huile d'argan vierge courante dont l'acidité est comprise entre 1,5 et 2,5%.

b. Principe

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

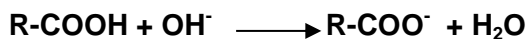
c. Mode opératoire

L'acidité est mesurée par simple dosage acido-basique.

Ainsi, il faut peser 5g d'huile dans un ballon puis y ajouter 25 ml du mélange (éthanol/oxyde diéthylique v/v). L'huile est ensuite neutralisée par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH éthanolique) de titre connu (0,1N). La phénolphthaléine est utilisée comme indicateur coloré.

d. Expression des résultats

L'acidité est mesurée par dosage acido-basique :



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

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

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

N : Normalité de la solution de KOH

PE : Prise d'essai en g

282 : Poids moléculaire de l'acide oléique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

L'indice d'acidité oléique doit être compris entre 0.49 à 1.3% (ISO 660).

2.2. Degré d'oxydation de l'huile

Exposées à l'air et à la lumière, toutes les huiles développent, au bout d'un temps plus ou moins long, une odeur de rance. Ce rancissement oxydatif est dû à la fixation de l'oxygène de l'air sur les chaînes grasses insaturées par un mécanisme radicalaire et auto-catalytique qui aboutit à la formation d'hydroperoxydes. Ces composés sont instables et évoluent, suivant des mécanismes complexes et encore mal connus, vers des produits à bas poids moléculaire responsables de l'odeur rance.

Comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent, ce phénomène est accéléré par l'exposition à la lumière, par l'élévation de la température et la présence de catalyseurs métalliques (Fe, Cu, Mn). La vitesse d'oxydation augmente avec le degré d'insaturation des acides gras et elle est également influencée par la position des insaturations au sein de la chaîne grasse.

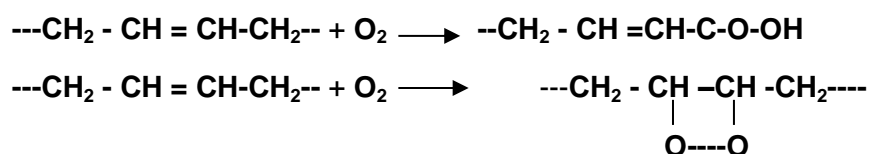
L'odeur rance dépend non seulement du degré d'oxydation mais aussi de la nature de l'acide gras oxydé (acide oléique, linoléique ou linoléique). Chaque acide conduira à des produits d'oxydation de structure et de quantité différentes.

Les huiles, dans des conditions données, résisteront donc plus ou moins bien à l'oxydation en fonction de leur teneur en agents pro-oxydants (catalyseurs métalliques) et en anti-oxydants (tocophérols, bêta carotène, phospholipides ou polyphénols). Le degré d'oxydation d'une huile peut être déterminé principalement par la mesure de son indice de peroxyde, et par son absorption UV. (Rahmani, 2005 ; Judde et al., 2004)

2.2.1. Détermination de l'indice de peroxyde [ISO 3960]

a. Définition

Le processus de l'oxydation de l'huile est accéléré en présence de lumière. Il est aussi influencé par l'humidité et la température (Judde et al., 2004). Cette oxydation appelée auto oxydation ou rancissement aldéhydique, est initié par l'oxygène de l'air et conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydroperoxydes) par fixation d'oxygène sur le carbone situé en position α par rapport à la liaison éthylénique des acides gras insaturés constitutifs des glycérides.



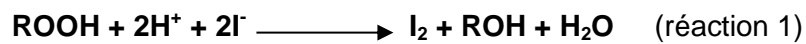
Ainsi, des récipients pleins à ras bord diminueraient les risques d'oxydation mais cette pratique est difficilement réalisable commercialement. Pour résoudre le problème de la lumière et de la présence d'oxygène, l'air du récipient de stockage peut être remplacé par de l'azote et des bouteilles brunes conservées dans l'obscurité peuvent être utilisées pendant le stockage pour minimiser l'effet de la lumière.

Pour évaluer les premières étapes de l'oxydation la mesure l'indice de peroxyde est utilisée , cet indice est exprimé en milliéquivalents d'oxygène par kilogramme d'huile, il permet l'évaluation la teneur de l'huile en produits d'oxydation primaires (peroxydes).

S'agissant de l'huile d'argan vierge, la norme marocaine N.M. 08.5.090 fixe la valeur maximale de cet indice à 15 Mécq O₂ /Kg d'huile (Snima, 2003 ; Rahmani, 2005).

b. Principe

L'indice de peroxyde est déterminé par dosage avec une solution d'iodure de potassium. En milieu acide, les hydroperoxydes (réaction 1) réagissent avec l'ion iodure, pour générer de l'iode (réaction 1). Celui-ci est titré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon (réaction 2).



c. Mode opératoire

Il faut peser 5 g d'huile dans un ballon de 250 ml puis ajouter 40 ml d'isooctane, 60 ml d'acide acétique et 1 ml de solution aqueuse d'iodure de potassium saturée (15 g d'iodure de potassium dans 10 ml d'eau distillée). Le ballon doit être aussitôt bouché et soumis à agitation pendant 1 min puis laissé 5 min à l'abri de la lumière.

100 ml d'eau distillée sont ajoutés par la suite. Le titrage est réalisé sous agitation constante en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré. L'iode libéré est dosé avec la solution de thiosulfate de sodium 0.01N.

d. Expression des résultats.

L'indice de peroxyde (IP) est exprimé en milliéquivalent d'oxygène par kilogramme d'huile.

$$\text{I.P. [Meq O}_2\text{ / Kg]} = (\text{V X 1000 X N}) / \text{PE.}$$

V : Volume verse de thiosulfate de sodium (en ml)

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

N : Titre de la solution de thiosulfate de sodium.

On peut noter que concrètement, il est possible de trouver un indice de peroxyde élevé sur une matière grasse qui ne présente pas encore des signes évidents de rancissement, comme l'odeur de rance, plutôt attribuable aux composés aldéhydiques volatils. Inversement, un indice de peroxyde peu élevé ne signifie pas qu'une matière grasse n'est pas altérée : le processus d'oxydation a pu évoluer vers la formation de composés aldéhydiques.

2.2.2. Détermination de l'absorbance E232 et E270 par spectrophotométrie UV [ISO 3656].

a. Définition

L'examen spectrométrique d'une huile dans l'ultraviolet fournit des informations complémentaires sur sa qualité. Les hydroperoxydes résultant du premier stade d'oxydation de l'huile peuvent être détectés par leur absorption dans l'UV aux environs de 232 nm. Puis, ces peroxydes évoluent avec le temps et conduisent à la formation de produits divers tels des cétones insaturés et des dicétones qui absorbent dans l'ultraviolet vers 270 nm (Judde et al., 2005). Le degré et le stade d'oxydation d'une huile peuvent donc être évalués par des coefficients d'absorption dans l'ultraviolet appelés absorbance spécifique K232 et K270.

En effet, ces résultats peuvent être considérés comme une image de son état d'oxydation. Plus son extinction à 232 nm est forte, plus elle est peroxydée. De même, plus l'extinction à 270 nm est forte, plus elle est riche en produits d'oxydation secondaires ce qui traduit une faible aptitude à la conservation. La détermination de l'extinction spécifique peut donc venir

en complément de la détermination de l'indice de peroxyde ou peut intervenir en amont afin de décider si un dosage précis des peroxydes sera nécessaire.

L'huile d'argan vierge extra doit présenter un coefficient d'extinction à 270 nm inférieur à 0,35. La valeur de l'extinction à 232 nm n'a pas encore été fixée dans la norme marocaine (Snima, 2003 ; Rahmani, 2005).

b. Principe

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

c. Mode opératoire

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

Rincer une cuve en quartz trois fois avec la solution d'essai. Remplir la cuve avec la solution d'essai et à l'aide du spectrophotomètre, mesurer les absorbances, en utilisant comme référence le solvant utilisé pour la dilution, aux longueurs d'onde comprises entre 220 et 320 nm.

Les valeurs d'extinction doivent être comprises dans l'intervalle de 0,1 à 0,8. Dans le cas contraire, il est nécessaire de répéter les mesures en utilisant, selon le cas, des solutions plus concentrées ou plus diluées.

d. Expression des résultats

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

$$K_A = A_A / (C.S)$$

- K_A : Extinction spécifique à la longueur d'onde A.
- A_A : Absorbance mesurée à la longueur d'onde A.
- C : Concentration, en gramme pour 100 ml.

- S : Epaisseur de la cuvette en centimètres.

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

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

2.3 Détermination de la teneur en eau et en matière volatiles [ISO 662]

a. Définition

La teneur en eau et en matières volatiles est la perte de masse subie par le produit après chauffage à 103 °C +1-2 °C dans les conditions opératoires. Elle est exprimée en pourcentage en masse et ne doit pas dépasser 0,2%.

b. Principe

Chauffage d'une prise d'essai à l'étuve à 103 °C +1-2 °C jusqu'à élimination complète de l'eau et des matières volatiles et détermination de la perte de masse.

c. Mode opératoire

Peser à 0,0001g près, environ 10 g de l'échantillon pour essai dans le bécher préalablement séché et taré. Maintenir le bécher contenant la prise d'essai durant 1 heure dans l'étuve réglée à 103 °C+1-2 °C. Laisser refroidir dans le dessiccateur pendant 1 heure, puis repeser à 0,0001 g près.

Répéter les opérations de chauffage, de refroidissement et de pesée, mais avec des séjours successifs dans l'étuve de 30 min chacun, jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées successives ne dépasse pas 0,004g. Une augmentation de la masse de la prise d'essai après un chauffage répété indique qu'une auto-oxydation du corps gras a eu lieu. Dans ce cas, prendre pour le calcul du résultat la masse minimale trouvée. Effectuer deux déterminations sur le même échantillon pour essai.

d. Expression des résultats

Le résultat est exprimé en pourcentage de matière sèche :

$$\text{Humidité [\%]} = (M_1 - M_2) * 100 / (M_1 - M_0)$$

M_0 : est la masse, en gramme, du bécher

M_1 : est la masse, en gramme, du bécher et de la prise d'essai

M_2 : est la masse, en gramme, du bécher et du résidu après chauffage

2.4 Détermination de la teneur en impuretés insolubles [ISO 663]

a. Définition

La teneur en impuretés insolubles est la quantité de poussières et autres matières étrangères insolubles dans l'hexane ou l'éther de pétrole, dans les conditions spécifiées ci-dessous. Elle ne doit pas dépasser 0,05%.

b. Principe

Traitement d'une prise d'essai par un excès d'hexane ou d'éther de pétrole, puis filtration de la solution obtenue. Lavage du filtre et du résidu avec le même solvant. Séchage à 103 °C, puis pesée.

c. Mode opératoire

Peser à 0,001g près, environ 20g de l'échantillon pour essai dans la fiole conique. Sécher le papier filtre, le vase et son couvercle dans l'étuve réglée à 103 °C. Laisser refroidir dans le dessiccateur et repeser à 0,001 g près.

Ajouter 200 ml d'hexane ou d'éther de pétrole dans la fiole contenant la prise d'essai.

Boucher la fiole et agiter. Laisser reposer à une température voisine de 20 °C durant environ 30 minutes. Filtrer sur le papier filtre placé dans un entonnoir approprié en utilisant, si nécessaire, une légère aspiration. Laver le papier filtre en versant de petites portions du même solvant, mais avec la quantité strictement nécessaire pour que le dernier filtrat soit exempt de matière grasse. Chauffer le solvant, si nécessaire, jusqu'à une température maximale de 60 °C afin de dissoudre toutes les matières grasses solidifiées sur le filtre.

Retirer le papier filtre de l'entonnoir, le disposer dans le vase, laisser s'évaporer à l'air la majeure partie du solvant restant sur le filtre et terminer l'évaporation dans l'étuve réglée à 103 °C. Retirer de l'étuve, fermer le vase avec son couvercle, laissé refroidir dans le dessiccateur et peser à 0,001 g près.

d. Expression des résultats

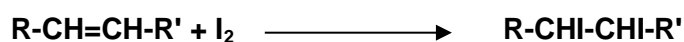
$$\text{Impureté [\%]} = [(m_2 - m_1) / m_0] \times 100$$

- M_0 : Masse en g de la prise d'essai.
- M_1 : Masse en g du papier filtre.
- M_2 : Masse en g du vase, du papier filtre et des impuretés.

2.5. Détermination de l'indice d'iode [ISO 3961]

a. Définition

L'indice d'iode (I.I) d'une matière grasse est le nombre de grammes d'halogène exprimé en iode fixé par 100 grammes de corps gras.



Le principe de sa détermination est basé sur la fixation d'halogènes par les doubles liaisons des acides gras insaturés. Il permet donc d'évaluer le taux d'insaturation moyenne de l'huile (Mordet. F, 1992).

Selon la norme marocaine NM 08.5.090, l'indice d'iode doit être compris entre 91,0 et 110,0.

b. Principe

Les principaux constituants d'une huile sont des triglycérides : triesters du glycérol et d'acides gras. Ces acides gras peuvent être saturés (AGS), mono-insaturés (AGMI) ou polyinsaturés (AGPI). Les composés présentant une ou plusieurs doubles liaisons sont susceptibles d'entrer en jeu dans une réaction d'addition. Le diiode se fixe lentement sur les doubles liaisons : on emploie du chlorure d'iode, ICl, appelé réactif de Wijs, qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'addition (et ne favorise pas les réactions de substitution, réactions compétitives).

Le chlorure d'iode est introduit en excès. L'excès de chlorure d'iode est traité par une solution d'iodure de potassium (elle-même en excès) et conduit à la formation de diiode selon :



Le diiode formé est alors titré par une solution de thiosulfate de sodium.

c. Mode opératoire

Peser une masse de 0.2 à 0.5 g d'huile (selon le tableau) dans une fiole de 500ml puis ajouter 20 ml de tétrachlorure de carbone et 25 ml de réactif de Wijs. Une fois bouchée, la fiole est agitée doucement et placée dans à l'abri de la lumière pendant 1 heure à 20°C. Ajouter par la suite 20 ml de KI à 10% et 150 ml d'H₂O distillée. L'échantillon est titré avec le thiosulfate de sodium (0,1N) en utilisant comme indicateur une solution d'empois d'amidon à 0,5% (quelques gouttes). Le titrage est poursuivi jusqu'à disparition de la couleur bleue. Un essai à blanc sans l'huile est réalisé en même temps dans les mêmes conditions.

Tableau-20 : Masse d'huile et Volume du réactif selon l'indice d'iode présumé.

Indice d'iode présumé	Masse en gramme	Volume de solvant
50 à 100	0.2	20
100 à 150	0.13	20
150 à 200	0.10	20

d. Expression des résultats

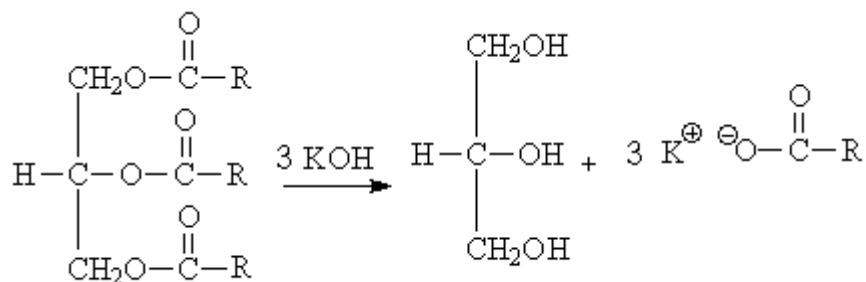
$$I.I. [\text{g de } I_2/100\text{g d'huile}] = 12.69 \times N \times (V_0 - V_1) / PE$$

- I.I. : Indice d'iode
- V_0 : Volume de thiosulfate de sodium utilisé pour le titrage du blanc
- V_1 : Volume de la solution de thiosulfate de sodium
- N : Normalité de la solution de thiosulfate
- PE : Prise d'essai

2.6. Détermination de l'indice de saponification [ISO 3657]

a. Définition

Il correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la saponification d'un gramme de corps gras suivant la réaction chimique suivante :



La valeur de l'indice de saponification permet d'estimer les longueurs des chaînes de carbone des acides gras constituant l'huile d'une part, et de calculer les masses moléculaires moyennes des acides gras et des triglycérides que renferme l'huile d'autre part.

D'après la norme marocaine NM 08.5.090, l'indice de saponification pour l'huile d'argan doit être compris entre 189,0 et 199,1.

b. Principe

Il s'agit d'un dosage en retour. On fait réagir à chaud une solution d'acide gras ou l'huile avec un excès de potasse KOH. Cet excès est ensuite dosé par une solution d'acide chlorhydrique (HCl).

c. Mode opératoire

Pour déterminer l'indice de saponification, 2 à 5 g d'échantillons sont pesés puis mis en solution dans 25 ml de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium dans un ballon conique de 250ml. Un réfrigérant est ensuite placé sur le ballon et l'échantillon est alors chauffé à 80°C pendant 1h sous agitation afin de s'assurer que la saponification soit complète. 0,5 à 1ml de phénolphthaléine est ensuite ajouté à la solution encore chaude. Après refroidissement du récipient, l'échantillon est titré avec du HCl 0,5N jusqu'à disparition complète de la couleur rose. Le blanc quant à lui est composé de 25 ml de KOH alcoolique.

d. Expression des résultats.

$$\text{I.S. [mg de KOH/1 g d'huile]} = (V_0 - V_i) \times N \times 56.1 / \text{PE}$$

- I.S. : Indice de saponification
- V_0 : Volume d'HCl dans l'essai blanc
- V_i : Volume extrait de la burette
- N : Normalité d'HCl
- PE : Prise d'essai
- 56,1 : Masse molaire de KOH

Les analyses décrites jusqu'ici sont assez rapides et nécessitent un matériel peu onéreux. Il est donc possible de connaître rapidement l'état général de la qualité de l'huile d'argan à analyser. Les normes de qualité en industries agroalimentaires étant rigoureuses,

d'autres critères doivent cependant être pris en considération, comme la composition en acide gras, la teneur en acide gras *trans*, la teneur en stérols et en tocophérols.

3. Analyses complémentaires

3.1. Analyse des acides gras [ISO 5509]

a. Définition

La fraction lipidique des huiles contient une fraction principale dite saponifiable (triacylglycérides) et une fraction mineure dite insaponifiable (stérols, vitamines liposolubles, caroténoïdes). Rappelons que les acides gras sont des molécules organiques comprenant une longue chaîne carbonée terminée par un groupement acide carboxylique et que chaque huile est caractérisée par une composition spécifique en acides gras qui la différencie des autres huiles. La chaîne carbonée des acides gras peut être dépourvue de toute double liaison carbone-carbone et dans ce cas les acides gras sont dits « saturés ». Elle peut également contenir une ou plusieurs doubles liaisons et on parlera alors respectivement des acides gras mono-insaturés (AGMI) ou poly-insaturés (AGPI).

Il existe 2 grandes familles d'AGPI : la série en n-6 (ou oméga 6) et la série n-3 (ou oméga 3). Dans le cas de l'huile d'argan les triacylglycérides représentent entre 98% et 99% de la masse totale. Quelques rares acides gras libres peuvent être trouvés et témoignent de l'hydrolyse des triacylglycérides (Harhar et al 2010). L'huile d'argan est caractérisée par deux acides gras majoritaires : l'acide oléique et l'acide linoléique. Elle contient en faible teneur de l'acide linoléique (moins de 0,4 %).

Cette teneur réduite peut servir à détecter une adultération de l'huile d'argan par d'autres huiles riches en acide linoléique comme l'huile de soja ou de colza. Le mélange de l'huile d'argan avec d'autres huiles végétales peut donc se traduire par une modification de la composition en acides gras (Khallouki et al., 2003 ; Hilali et al., 2007). L'huile d'argan renferme 80% d'acides gras insaturés. Elle est de type oléique linoléique et renferme entre 29 à 35% d'acide linoléique, acide gras dit essentiel car il ne peut pas être synthétisé par l'organisme et doit donc être apporté par l'alimentation (Vingering et al., 2010).

b. Principe

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

c. Mode opératoire

Dans un tube à essai, peser 60 mg d'huile, ajouter 2 ml d'isooctane puis 3ml d'une solution de KOH méthanoïque 2N, avant d'agiter pour homogénéiser le mélange. Remplir le tube avec de l'eau distillée et laisser décanter pendant quelques minutes.

La phase organique contenant les esters méthyliques est transvasée dans un tube à essai puis une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 est ajoutée. Ce dernier neutralise tous les acides libres en donnant des sels de sodium avec un dégagement de gaz carbonique.

Prélever les esters méthyliques, qui sont dans la phase organique, à l'aide d'une pipette.

Les esters méthyliques d'acides gras sont analysés par chromatographie en phase gazeuse CPG.

d. Résultats

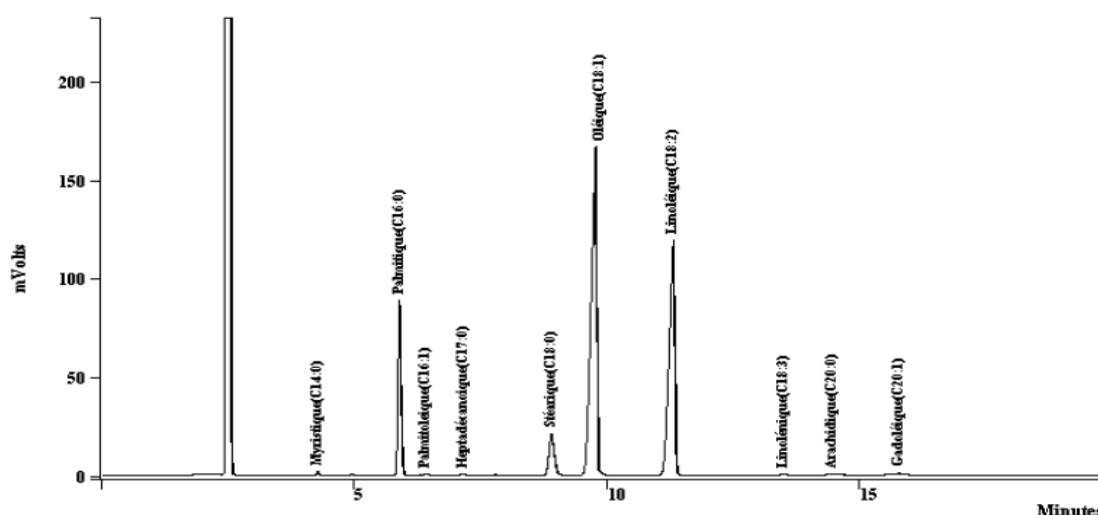


Figure-53 : Exemple d'un chromatogramme des acides gras d'huile d'argan (Gharbi et al., 2011).

Les fourchettes de variation des pourcentages d'acides gras dans l'huile d'argan « vierge », tels que déterminés par chromatographie en phase gazeuse (% en poids d'esters méthyliques), sont les suivantes (Snima, 2003) :

- acide myristique (C14:0) $\leq 0,2$
- acide pentadécanoïque (C15:0) $\leq 0,1$
- acide palmitique (C16:0) 11,5-15,0
- acide palmitoléique (C16:1) $\leq 0,2$
- acide heptadécanoïque (C17:0) traces
- acide stéarique (C18:0) 4,3-7,2
- acide oléique (C18:1 n-9) 43,0-49,1
- acide linoléique (C18:2 n-6) 29,3-36,0
- acide α -linoléique (C18:3 n-3) $\leq 0,3$
- acide arachidique (C20:0) $\leq 0,5$
- acide gadoléique (C20:1 n-11) $\leq 0,5$
- acide béhénique (C22:0) $\leq 0,2$

Certaines variations observées dans la composition en acides gras de l'huile d'argan peuvent être attribuées à différents facteurs et notamment à la provenance géographique et à l'effet du climat, en particulier à la pluviosité. Il a été rapporté que le taux d'acide palmitique augmente lorsqu'on passe de la plaine vers les hauts plateaux, que le taux d'acide oléique enregistre une augmentation avec la pluviosité et que celui de l'acide linoléique s'accroît avec l'altitude (Fellat-Zarrouk, 1987).

3.2. Analyse des acides gras *trans* [ISO 5509]

a. Définition

Les acides gras insaturés sont généralement de configuration *cis*, mais il en existe quelques uns qui dotés d'une configuration spatiale *trans*, notamment dans les produits issus de transformations industrielles (raffinage).

L'huile d'argan « vierge » est essentiellement composée d'acides gras insaturés d'isomérisation géométrique *cis* et, par conséquent, ne présentant aucun problème de digestion et d'assimilation par l'organisme humain. La présence d'acides gras *trans* dans les huiles

d'argan « vierges », propres à la consommation, est l'indication de la présence frauduleuse d'huile raffinée. Pour cette raison, la teneur en acides gras *trans* a été limitée par la norme Snima à 0,05 % aussi bien pour l'acide élaïdique que pour la somme des isomères *trans* des acides linoléique et linoléique (Snima, 2003).

b. Principe

Le principe est le même que pour les acides gras.

c. Mode opératoire

Les acides gras *trans* sont isolés selon le même procédé que les acides gras *cis* (ci-dessus). Seules les conditions chromatographie CPG sont changées.

3.3. Détermination de la composition stérolique [ISO 6799]

a. Définition

L'huile d'argan « vierge » peut contenir jusqu'à 220 mg de stérols totaux (de type δ -7 stérols) pour 100 g d'huile (Snima 2003). Contrairement à la plupart des autres huiles végétales, l'huile d'argan « vierge » ne contient pas de δ -5stérols, ce qui peut être mis à profit pour détecter les mélanges frauduleux d'huiles alimentaires avec cette huile.

b. Principe

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

stérols sont transformés en triméthylsilyléthers. Ils sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

c. Mode opératoire

On pèse 2,5g d'huile d'argan dans un ballon de 250 ml. On lui ajoute 25 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium (1N de l'éthanol). On chauffe à ébullition le ballon sous reflux pendant 30 min jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Puis, on ajoute 25 ml d'eau distillée pour stopper la réaction. L'extraction de l'insaponifiable est effectuée à l'aide de 75 ml d'hexane ou éther de pétrole. La phase organique subit une série de lavage avec 15 ml de mélange (eau/ éthanol 950) (90/10) dans une ampoule à décanter. La phase hexanique est transvasée par le haut de l'ampoule, dans un ballon de 100 ml. Après évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif, on récupère l'insaponifiable. L'insaponifiable, dilué par 300 µl d'hexane ou éther de pétrole, est filtré. L'insaponifiable est séparé par C.C.M préparatif de gel de silice. La Phase mobile est : 80 ml d'hexane + 20 ml d'acétate d'éthyle. La Révélation de la C.C.M est faite par fluorescène + alcool (0,5 de fluorescène dans 1L d'éthanol). La bande des stérols est ensuite grattée puis placée dans un ballon contenant 10 ml de chloroforme. Le ballon est chauffé sur une plaque pendant quelques secondes, puis le contenu est filtré dans un tube pour éliminer la silice. Après évaporation du solvant, les stérols sont transformés en dérivés silylés (TMS) à l'aide d'un mélange de pyridine, hexaméthylidisilazane (HMDS) et de triméthylchlorosilane (TMCS), (9/1/1), (v/v/v). La pyridine est évaporée à sec et les dérivés silylés sont dilués par 60 ml d'heptane ou d'hexane.

Les stérols (TMS) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur une colonne apolaire.

d. Résultats

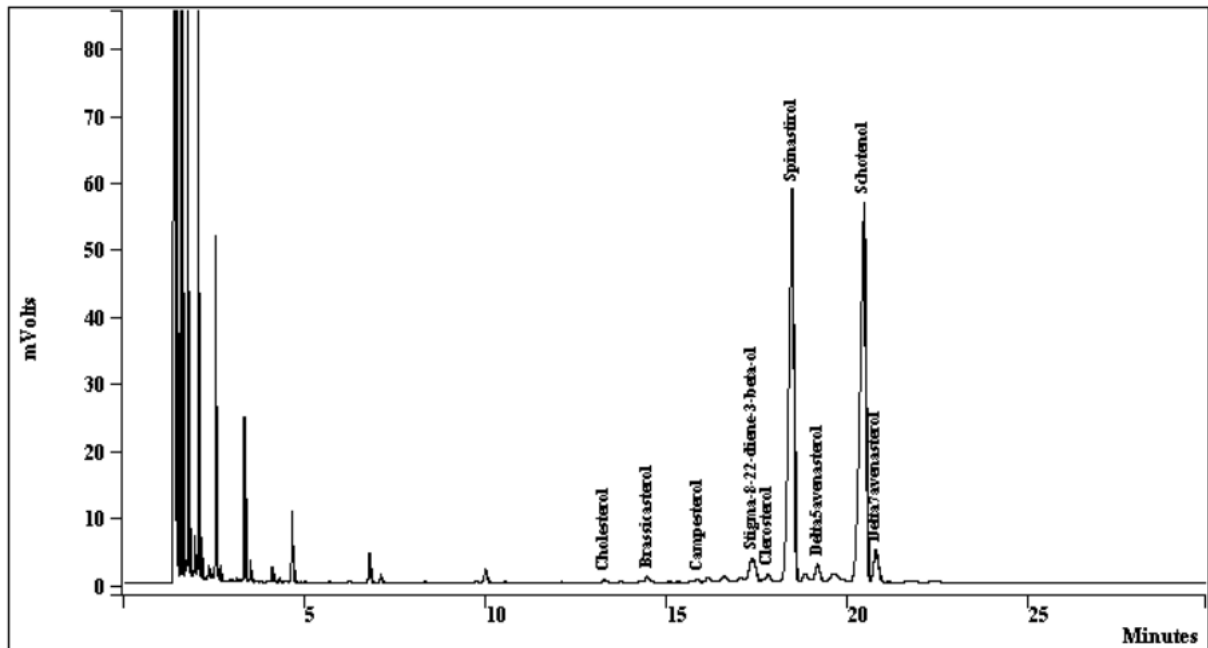


Figure-54 : Exemple d'un chromatogramme des stérols d'huile d'argan (Gharbi et al., 2011).

La composition stérolique (en pourcentage des stérols totaux) de l'huile d'argan « vierge » est la suivante :

- schottérol : 44,0 - 49,0 %
- spinastérol : 34,0 - 44,0 %
- delta-7-avenastérol : 4,0 - 7,0 %
- stigmasta-8-22-diène-3β-ol : 3,2 - 5,7 %
- campesterol : ≤ 0,4 %

3.4. Analyse des tocophérols [ISO 9936]

a. Définition

L'huile d'argan « vierge » contient 600 à 900 mg/kg de tocophérols totaux (Snima 2003). Cette valeur, comparée à la teneur en tocophérols de quelques huiles végétales comme l'huile d'olive (300 mg/kg), de pépins de raisin (700 mg/kg) ou de maïs (900 mg/kg), montre que l'huile d'argan « vierge » est richement pourvue en tocophérols. L'isomère γ-tocophérol, à l'activité antioxydante élevée in vitro et se classant juste après celle de l'isomère δ-tocophérol (Cillard et Cillard, 1980), représente 81,0 à 92,0 % des tocophérols totaux. Les

isomères α , β et δ représentent respectivement : 2,4 à 6,5 %, 0,1 à 0,3 % et 6,2 à 12,8 % des tocophérols totaux (Snima, 2003).

La présente instruction décrit une méthode de détermination des teneurs en tocophérols présents dans les huiles, par chromatographie liquide à haute performance.

b. Principe

Il s'agit d'une méthode de détermination des teneurs en α -, β -, γ - et δ -tocophérols par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

c. Préparation de l'échantillon

Dans une fiole jaugée de 25ml, 2 g d'huile sont dilués par le 2, 2, 4 triméthyl pentane. La prise d'essai est additionnée à 2, 2, 4 triméthyl pentane jusqu'au trait de jauge, puis mélangée soigneusement.

Les tocophérols sont analysés par HPLC, sur une colonne de silice. L'appareil doit être équipé d'un détecteur fluorimétrique (longueur d'onde d'excitation 290 nm - longueur d'onde d'émission 330 nm). L'élution est réalisée avec un mélange (isooctane/isopropanol) (99/1).

d. Résultats

L'analyse des tocophérols par la chromatographie en phase liquide, montre une légère variabilité de cette fraction en fonction du mode d'extraction (Gharbi 2011). L'examen permet de distinguer essentiellement quatre tocophérols. Le plus important étant le γ -tocophérols, suivi par l' α -tocophérol et le δ -tocophérols alors que le β -tocophérol n'est rencontré qu'à l'état des traces.

L'analyse chimique quoique très riche en information reste cependant insuffisante pour bien décrire une huile alimentaire. Ainsi, indice de peroxyde par exemple, ne traduit pas fidèlement le niveau de rancidité d'une huile. Deux huiles ayant le même indice de peroxyde peuvent à l'analyse sensorielle donner des résultats différents puisque la perception sensorielle de l'effet de l'oxydation dépend aussi bien du degré d'oxydation de l'huile que de la nature des produits résultants de celle-ci (Gharbi, 2001).

Aussi, une simple analyse chimique ne peut suffire à déterminer la qualité d'une huile. En effet, les composés volatiles qui se développent au cours du procédé de fabrication (torréfaction) de l'huile puis pendant son stockage sont capables de modifier l'odeur et la saveur de l'huile. Pour cela une analyse sensorielle détaillée a été développée afin de mettre en évidence les différents attributs "positifs" et les "défauts" de certaines huiles d'argan (Sorraco et al, 2009).

4. Analyse sensorielle de l'huile d'argan

Le but d'une dégustation d'huile d'argan est la recherche et l'évaluation de tous les caractères de finesse, de richesse, d'équilibre et de typicité qui différencient une huile commune d'une huile de qualité. Le score doit être exprimé en centimes pour tenir compte des différences minimales et pourtant significatives dans les nuances organoleptiques.

L'analyse d'un échantillon déroule en trois phases (Sorraco et al., 2009):

1. Examen visuel : aspect et couleur
2. Examen olfactif-gustatif : composition, qualité et intensité des saveurs
3. Examen tactile : onctuosité.

Pour réaliser l'analyse, une petite quantité d'huile est versée dans un verre préférablement transparent. Le dégustateur peut manger un morceau de pomme entre l'évaluation de deux huiles pour dégraisser et nettoyer la bouche.

4.1. Vue

L'aspect d'une huile peut être :

- Limpide : l'huile a été filtrée ou a subi un processus naturel de décantation.

- Voilé : l'huile n'a pas été filtrée.
- Trouble : l'huile contient des impuretés en suspension.

Un aspect trouble est un défaut qui indique un manque de propreté de l'huile.

Un aspect limpide ou opalescent n'est pas nécessairement un signe de qualité, mais peut contribuer à l'évaluation globale et suggérer des interprétations pendant le reste de l'examen.

Concernant la couleur, l'échantillon peut présenter différentes nuances de jaune, qui vont du jaune paille au doré ou ambré. Cet aspect dépend du degré de torréfaction des amandons. Lorsque la couleur vire à l'orange, il est très probable que le processus d'oxydation de l'huile ait déjà commencé. La présence d'un aspect trouble et d'une couleur orange ne peut que comporter une évaluation négative de l'échantillon.

4.2. Odorat

Une fois l'examen visuel terminé, le verre contenant l'huile est porté vers le nez. Les sensations olfactives sont analysées à travers de brèves et intenses inhalations répétées. Ce procédé ne doit pas durer plus de 30 secondes. Si cette période de temps n'a pas été suffisante pour juger de la qualité de l'huile, le spécialiste doit reposer son odorat avant de répéter l'exercice. Une huile, dans des conditions optimales de dégustation, ne devrait pas être inodore. Son parfum peut être plus ou moins intense, simple ou complexe.

Pour définir l'intensité, le dégustateur peut faire référence à une échelle de valeurs croissantes, qui va de : à peine perceptible à légère, moyenne, intense, jusqu'à très intense.

Concernant la composition, il s'agit de déterminer les différents parfums perçus par le nez. Ils se présentent parfois comme parfums individuels avec un ou plusieurs éléments dominants, mais peuvent également se fondre en un bouquet plus ou moins harmonieux. L'ensemble des sensations olfactives peut également apparaître en termes de qualité : plus ou moins fine, fraîche, élégante ou, au contraire, piquante, lourde, grossière. (Il n'est pas rare de trouver en commerce des bouteilles d'huile, lesquelles, suite à une mauvaise conservation -exposition à la lumière et à la chaleur-, subissent de graves altérations oxydatives compromettant ainsi les qualités organoleptiques.)

La fiche de dégustation doit comporter tous les défauts éventuellement identifiés.

A ce stade, le spécialiste porte le verre aux lèvres, laisse tomber une petite quantité d'huile

sur la langue qu'il retient en bouche. L'huile atteint alors la température de la muqueuse buccale (28°C environ), et dégage ainsi plus facilement les molécules odorantes qui saturent l'air de la cavité oro-pharyngée. En inspirant cet air entre les dents et l'expirant par le nez, tous les parfums sont appréciés par voie rétro-nasale.

Une fois l'examen olfactif terminé, le dégustateur procède à l'évaluation des sensations buccales. Il s'agit de juger le goût, le toucher et la sensibilité chimique, dont les récepteurs spécifiques se situent au niveau de la langue, des muqueuses des joues et de la partie postérieure de la cavité orale. L'huile qui se trouve alors sur la langue doit enduire chaque coin de la bouche et de la gorge. Il est à souligner la nécessité de répandre l'huile dans toute la cavité orale, puisque la perception des saveurs fondamentales (sucré, amer, acide, salé) change d'intensité dans les différentes zones de la langue et du palais. Des inspirations brèves et successives -en introduisant l'air par la bouche- favorisent l'opération.

En examinant avec attention ces différentes sensations, les caractéristiques de l'échantillon sont interprétées de la façon suivante :

-Le goût amer est dû à la torréfaction des amandons.

-La sensation sucrée n'est pas due à la présence de sucres et n'est donc pas perçue comme un goût. Elle est le résultat d'une interaction complexe entre des stimulations gustatives, tactiles, et chimiques. Le sucré n'est pas simplement la traduction de l'absence de l'amer. En effet, ces deux sensations sont souvent perçues ensemble (sucré et amer).

4.3. Toucher

Puisque l'huile d'argan,- comme tous les gras - exprime nécessairement une sensation onctueuse, l'attribut fluide (ou coulant) ne doit pas être interprété comme absence totale d'onctuosité, mais plutôt comme une perception réduite, due à la manifestation d'autres caractères comme l'astringence par exemple. Le corps d'une huile peut être : vide, pauvre, mince ou plein. Il s'agit d'une synthèse de toutes les sensations en bouche. Aussi, ne dépend-t-il pas d'un élément unique, mais plutôt d'une combinaison équilibrée de plusieurs facteurs.

4.4. Goût

Une fois les sensations tactiles étudiées, le dégustateur procède au contrôle du goût et de l'odorat. Il examine la saveur de l'huile. Il y note ses impressions en termes de :

- Composition : noisette, cacahouète, épice ; et de
- Qualité : fin, grossier.

Ainsi, avant toute commercialisation, l'huile d'argan devrait subir à la fois des analyses chimiques et sensorielles afin d'attester de sa qualité.

Les analyses chimiques permettent de classer l'huile d'argan parmi les huiles « vierges » ou « extra vierges » en fonction de son taux d'acidité, de juger de son état d'oxydation en fonction de l'indice de peroxyde et de l'absorbance à E232 et E270, mais également de déterminer sa teneur en éléments affectant sa qualité grâce à la détermination de sa teneur en eau, en matières volatiles et en impureté.

Mais pour répondre aux normes rigoureuses de l'industrie agroalimentaire, d'autres critères doivent être pris en considération. Il s'agit de la détermination de la composition en acide gras, de la teneur en acide gras *trans*, de la teneur en stérols et en tocophérols.

Outre la détermination de ces critères, l'évaluation de la qualité d'une huile passe également par un examen sensoriel réalisé par un jury de dégustateurs compétents qui saura analyser différents facteurs de manière objective. En effet, l'huile commercialisée doit être irréprochable du point de vue de son goût, de son odeur et de sa texture.

5. Analyses de pureté

Le succès fulgurant et l'envolée des prix de l'huile d'argan ces dernières années a mené à un fléau qui sévit au Maroc aujourd'hui : l'huile d'argan frelatée. La détermination de critères de pureté permettant la détection d'un éventuel frelatage devient alors indispensable.

L'adultération de l'huile d'argan par une autre huile peut dans certains cas être simplement résolue par l'analyse de la composition en acides gras de l'échantillon d'huile à évaluer. En effet, l'huile d'argan est caractérisée par sa richesse en acide oléique, linoléique et palmitique (entre 43 et 50 %, de 28 à 36 %, et 10 à 15 % ; respectivement) (tableau-21).

Tableau-21 : Pourcentage en acides gras de quelques huiles alimentaires (Hilali 2008).

	Arachide	Noisette	Olive	Sésame	Tournesol	Argan
Acide oléique	48-66	66-83	55-83	37-42	15-25	43-50
Acide palmitique	8-13	5-9	8-14	8-11	8-13	10-15
Acide linoléique	15-28	8-25	3-14	39-47	50-62	28-36

La quantification relative de la teneur en ces trois acides gras décrite précédemment peut donc servir de critère pour distinguer l'huile d'argan de l'huile de tournesol, par exemple. Cependant, il faut également considérer que certaines huiles (arachide, sésame..) présentent, pour ces trois acides gras majoritaires, une teneur respective proche de celle de l'huile d'argan. La seule détermination de la teneur en acides oléique, linoléique et palmitique est donc insuffisante.

De plus, il est aussi nécessaire d'envisager la préparation, dans un but frauduleux, d'un mélange d'huiles bon marché dont la teneur finale en acide oléique, linoléique et palmitique avoisinerait celle de l'huile d'argan. Si la mesure des taux en acide oléique, linoléique et palmitique peut donc être considérée comme une première étape nécessaire, elle n'est pas clairement suffisante pour certifier l'authenticité de l'huile d'argan.

La recherche de marqueurs minoritaires est donc indispensable. Un tel marqueur doit, par sa rareté, permettre d'empêcher l'addition minimale d'une huile qui le renfermerait en quantité importante et décourager son élimination d'une huile aux caractéristiques voisines en acides gras et son addition directe à l'état de traces.

Les stérols semblent ainsi de bons candidats dans la détection d'adultération. En effet, La composition en stérols de l'huile d'argan est caractérisée par l'absence du β -sitostérol et la présence de deux stérols caractéristiques : le Spinastérol et le Schotténol ainsi qu'une teneur en Campestérol ne dépassant pas 0,4% (tableau-22).

Tableau-22 : Pourcentage et temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse des stérols contenus dans l'huile d'argan (Hilali et al., 2007).

Stérols	Campestérol	Spinastérol	Stigma-8,22-dièn-3-ol	Shottérol	Stigma-7,24-dièn-3-ol
Teneur en pourcentage	0,4	34-42	4-7	42-49	2-7%
Temps de rétention en CPG	24,17 min	26,42 min	28,16 min	31,10 min	31,94 min

Le β -sitostérol pourrait constituer un bon marqueur d'adultération, mais son temps de rétention est presque identique à celui du spinastérol, ce qui pose un problème d'identification (Hilali et al, 2007).

Tableau-23 : Teneur de quelques huiles en Campestérol (Hilali et al, 2007)

Huiles	Teneur des stérols en campestérol (en %)
Argan	$\leq 0,4$
Soja	15,8-24,2
Colza	24,7-38,6
Tournesol	6,5-13
Abricot	2,2-5,6
Arachide	12,0-19,8
Noisettes	4-7
Sésame	10-20
Olive	2-4

Le Campestérol, retrouvé à de plus hautes concentrations au niveau des huiles commercialisées et présent à des taux ne dépassant pas 0,4% dans l'huile d'argan, peut donc être utilisé comme marqueur pour la détection de la présence d'autres huiles dans un échantillon considéré.

De plus, ce stérol minoritaire de l'huile d'argan présente, en chromatographie en phase

gazeuse, un temps de rétention tel que sa quantification est facile, standardisable et non ambiguë (Hilali et al., 2007).

Le dosage du campestérol dans les stérols totaux de neuf huiles alimentaires (argan, olive, soja, colza, tournesol, noisette, arachide, sésame et abricot) et au sein de mélanges d'une de ces huiles avec l'huile d'argan a clairement établi qu'une pureté supérieure à 95 % peut être certifiée par application de cette méthodologie (Hilali et al., 2007).

Combinée à la détermination de la composition en acides gras, la détermination de la teneur en campestérol est donc une méthode envisageable pour la certification de l'absence d'adultération de l'huile d'argan.

Conclusion

L'huile d'argan est connue depuis des millénaires par les populations du sud-ouest marocain mais depuis peu, son usage n'est plus réservé à la cuisine traditionnelle berbère. En effet, les quinze dernières années ont été le témoin du passage d'une production artisanale de cette huile à une production semi-automatisée au sein de coopératives.

Alors que le produit issu du procédé artisanal n'était destiné essentiellement qu'à satisfaire une consommation locale, quotidienne et familiale, la production d'huile d'argan par les coopératives à l'aide de presses mécaniques a permis la mise à disposition de larges volumes d'une huile qui se veut de qualité, aussi bien sur le plan sanitaire qu'analytique. La conservation de l'huile s'en est trouvée nettement améliorée, ce qui a permis d'envisager la commercialisation bien au-delà des frontières du Maroc.

L'huile d'argan alimentaire est extraite à partir d'amandons torréfiés. Cette étape de préparation donne à l'huile son goût si particulier entre le sésame et la noisette grillée. Les populations berbères consomment l'huile d'argan quasi quotidiennement au petit-déjeuner en trempant leur pain traditionnel dans un bol rempli d'huile. Depuis toujours, cette habitude a permis à ces populations vivant souvent dans des zones pauvres et difficiles, de satisfaire la totalité de leur demande métabolique en besoins lipidiques.

L'huile d'argan possède en effet des qualités nutritionnelles remarquables. C'est une huile riche en acides gras mono-insaturés (45% d'acide oléique) et polyinsaturés (35% d'acide linoléique), comme le sont les huiles d'arachide et de sésame. Son taux d'acide linoléique est deux à trois fois plus important que celui de l'huile d'olive. Par ailleurs, cet acide est précurseur de nombreuses hormones produites par des organes tels que la prostate. Il intervient également dans le maintien de l'intégrité des membranes des kératinocytes épidermiques et de la kératinisation. De plus, sa forte teneur en acide linoléique, lui confère des propriétés revitalisantes pour la peau.

La carence en acide gras essentiels, inévitable avec l'âge, cause un vieillissement cutané qui se traduit par un dessèchement et une perte d'élasticité de la peau, favorisant ainsi l'apparition de rides. La correction d'une carence en acides gras essentiels permet de retarder le vieillissement cutané. D'autre part, la fraction insaponifiable de l'huile d'argan, constituée principalement de phytostérols, de triterpènes et de tocophérols permet une redynamisation de la peau en relançant les fonctions vitales de certaines cellules épidermiques (fibroblastes et kératinocytes). Ces composés restaurent la barrière cutanée et neutralisent les radicaux libres grâce à leur fort pouvoir antioxydant tandis que le schotténol

et le spinastérol (les deux stérols majoritaires de l'huile d'argan) jouent un rôle protecteur vis-à-vis de l'épiderme. Ces différentes vertus expliquent l'engouement récent de l'univers des cosmétiques pour cette huile.

Outre son intérêt pour la peau, sa forte teneur en tocophérols ; 700 mg/kg (l'huile d'olive : 320 mg/kg) et particulièrement en γ -tocophérol lui confère un effet protecteur contre les radicaux libres. Ces derniers sont non seulement à l'origine du vieillissement mais seraient impliqués dans plusieurs maladies comme les cancers ou les maladies cardiovasculaires. En effet, plusieurs travaux de recherche ont démontré l'intérêt de la consommation d'huile d'argan dans la prévention de l'athérosclérose. Menée sur de petites cohortes, les résultats de ces études démontrent une baisse du taux de LDL oxydés et mettent ainsi en exergue son effet antiathérogène, encouragent les scientifiques à mener ces essais à plus grande échelle. L'huile d'argan pourrait ainsi être conseillée dans la prévention nutritionnelle des maladies cardiovasculaires.

Cette huile est également riche en phytostérols appartenant à la famille des δ -7 stigmastane et qui possèdent d'intéressantes potentialités thérapeutiques. Le schotténol par exemple, est démontré être anticancérigène avec un potentiel cytotoxique prononcé. Aussi, l'effet antiprolifératif des flavonoïdes, tocophérols et stérols contenus dans l'huile d'argan vient d'être démontré in vitro sur les cellules épithéliales prélevées sur un adénocarcinome prostatique, ce qui illustre une fois de plus son action préventive contre le développement des cancers.

Ces composés chimiques, acides gras et composés mineurs, confèrent à l'huile d'argan une forte valeur nutritionnelle, ils assurent le bon fonctionnement physiologique des membranes cellulaires et renforceraient son action préventive contre les pathologies chroniques. Des études expérimentales, cliniques et épidémiologiques prouvent que l'huile d'argan seraient dotée de propriétés hypolipémiantes et anti-oxydantes bénéfiques pour la santé. Toutefois, il est à noter que l'huile d'argan n'est pas une bonne source d'acides oméga-3, dont le rôle protecteur contre l'athérosclérose est bien établi. En effet, cette huile ne contient d'acides gras oméga-3 que sous la seule forme d'acide α -linoléique (18:3 n-3), présent à une teneur négligeable ($\leq 0,3\%$). Les autres acides gras de cette série (acides eicosapentaénoïque, EPA, 20:5 n-3 et docosahexénoïque, DHA, 22:6 n-3), que l'on trouve presque exclusivement dans les huiles de poisson, sont totalement absents de cette huile. Pour une alimentation équilibrée, le rapport oméga-6/oméga-3 doit être voisin de 4 et en tout cas être inférieur à 10. Ainsi, une alimentation à base d'huile d'argan devrait être complétée par un apport d'acides gras oméga-3 sous forme soit d'huiles végétales apportant l'acide α -linoléique (huile de noix ou huile de colza), soit d'huiles de poissons (riches en EPA et en DHA).

Mais globalement, les propriétés bénéfiques de l'huile d'argan dépassent les atouts nutritionnels connus et reconnus depuis des siècles et lui confèrent une valeur ajoutée supplémentaire qui incite à une demande croissante aussi bien sur le marché national qu'international. L'ensemble de ces multiples avantages au sein d'une même huile végétale, associée à l'intérêt suscité par sa rareté, puisque l'arganier est endémique du Maroc, explique certainement son succès commercial fulgurant sur le marché mondial.

Pour pérenniser une telle position, la contrepartie est la capacité d'assurer une qualité constante et, en conséquence, de pouvoir assurer l'authenticité de l'huile d'argan et d'en détecter les fraudes.

L'authentification de l'huile d'argan correspond au besoin de la certification de sa qualité. La réponse à deux questions distinctes doit être apportée au consommateur par le producteur pour lui certifier sans ambiguïté l'authenticité de son huile.

La première question est généralement posée pour toutes les huiles végétales et consiste à assurer l'origine de l'huile. Dans le cas de l'huile d'argan, elle permettra d'assurer que l'huile commercialisée provient exclusivement des amandons des fruits de l'arganier.

La seconde question est plus spécifique à l'huile d'argan et permettra d'assurer que l'huile commercialisée a été obtenue à partir des amandons des fruits de l'arganier selon les règles sanitaires acceptables et qu'elle a été conservée dans des conditions préservant ses bienfaits.

Le dosage du campestérol pourrait être proposé pour résoudre le premier problème. En effet, ce stérol détecté à l'état de traces au niveau de l'huile d'argan est présent à de plus hautes concentrations au niveau des autres huiles végétales. Dosé par chromatographie au sein de mélanges d'une de ces huiles avec l'huile d'argan, il a clairement été établi qu'une pureté supérieure à 95 % peut être certifiée par application de cette méthodologie.

D'autre part, certaines propriétés physico-chimiques de l'huile d'argan ont été sélectionnées afin d'identifier des marqueurs fiables et reproductifs attestant de la qualité de l'huile.

Il s'agit principalement de déterminer des critères tels que l'indice d'acide, de saponification, de peroxyde, d'iode, l'extinction spécifique, l'insaponifiable, les pourcentages en acides gras et en acides gras *trans*.

La quantification des composés minoritaires dans l'huile comme les stérols, les polyphénols et les tocophérols est également importante et leur détermination est nécessaire car leur variation peut s'accompagner de modifications nutritionnelles et sanitaires. En effet, certains composés tels les acides gras polyinsaturés (acides gras essentiels) ou la vitamine E (tocophérols) sont responsables de l'intérêt nutritionnel de l'huile d'argan. Ils sont cependant

très sensibles à l'oxydation. Une huile oxydée présentera donc un intérêt nutritionnel plus faible qu'une huile non oxydée.

Des dispositions sur la teneur en métaux doivent également être prises en compte car, même à l'état de traces, ils peuvent catalyser des réactions d'oxydation et donc faciliter la détérioration de l'huile d'argan.

Si la caractérisation physico-chimique des huiles est une étape essentielle, elle n'est cependant pas suffisante. En effet, pour satisfaire les exigences du consommateur, des critères organoleptiques (goût, odeur, couleur...) sont également à considérer. Cet aspect indispensable à la commercialisation réussie des produits alimentaires est inclus depuis longtemps pour l'évaluation des huiles d'olives. A ce jour, il n'est pourtant pas encore intégré dans la norme marocaine de l'huile d'argan. Ce manuscrit a donc tenté de montrer l'importance de la combinaison de l'analyse physico-chimique et sensorielle de l'huile d'argan pour assurer sa qualité.

Malheureusement victime de sa générosité, mais aussi de l'évolution du mode de vie rural et du climat, l'arganeraie est aujourd'hui fragilisée. Sa surexploitation agricole, l'érosion des sols et l'avancée du désert constituent autant d'agressions contre ce patrimoine unique. En moins d'un siècle, plus de la moitié de la forêt a disparu et sa densité moyenne est passée de 100 à 30 arbres par ha. Pourtant, tous les travaux de recherche montrent que l'arganier n'est pas un fossile en voie de disparition, mais au contraire un arbre d'avenir pour certaines zones arides. Il est donc impératif d'améliorer les potentialités de production de l'arganier, pour que cet arbre retrouve sa place dans les systèmes agraires du Sud-ouest marocain.

Références bibliographiques :

A

- Ames, B. N., Shigenaga, M. K., Hagen, T. M. (1993). Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*. (90), 7915-7922.
- Aissi M. V., Tchobo F. P., Natta A. K., Piombo G., Villeneuve P., Sohounhloue D. C. K., Soumanou M. M. (2011) Effet des prétraitements post-récolte des amandes de *Pentadesma butyracea* (Sabine) sur la technologie d'extraction en milieu réel et la qualité du beurre. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (18) 6, 384-392.
- Alaoui K. (1998) Toxicité et action pharmacologique des saponines du tourteau d'*Argania spinosa* L. *Thèse, univ. Hassan II, Casablanca*.
- Alaoui K., Lagorge J.F., Cherrah Y., Amarouch H. ; Roquebert J. (1998). Activité analgésique et anti-inflammatoire des saponines d'*Argania spinosa*. *Annales pharmaceutiques françaises*. (56), n°5 pp 220-228.
- Alifriqui M. (2004) L'écosystème de l'arganier. Rabat (Maroc). *Programme des Nations unies pour le développement*.
- AMIGHA : Association Marocaine de l'Indication Géographique de l'Huile d'Argane (2010). Lettre d'information (3) -Avril.
- Angelique V., Claude G. (2006) Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*. (13) 2-3.
- Assmann G., de Backer G., Bagnara S., Betteridge J., Creapaldi G., Fernandez-Cruz A., Godtfredsen J., Jacotot B., Paoletti R., Renaud S., Ricci G., Rocha E., Trautwein E., Urbinati G.C., Varela G., Williams C. (1997). *International consensus statement on olive oil and the Mediterranean diet : implication for health in Europe. The Olive Oil and the Mediterranean Diet Panel Eur. J. Cancer Prev.*, (6), 418-421.
- Astier C, Benchad Yel A, Moneret-Vautrin DA, Bihain BE, Kanny G. (2010). Anaphylaxis to argan oil. *Allergy*. May; 65 (5) :662-3.

B

- Bani-Aameur F. Benlahbil S. (1999). Flowering and fruiting periods of argan (*Argania spinosa* (L. Skeels)). Conférence on Plant Taxonomy, Lisbon September (25) :16-19
- Bani-Aameur F, (2000). A Phenological phases of *Argania spinosa* (L.) Skeels flower. *Forest Genetics* (7) : 333-338.

- Bell E., B. Ivarsson, C. Merrill. (1979) Production of a tissue-like structure by contraction of collagen lattices by human fibroblasts of different proliferative potential in vitro. *Proc Natl Acad Sci USA*. (76) : 1274-1279
- Benabid H. (2009) Caractérisation de l'huile d'olive algérienne Apports des méthodes chimiométriques. *Thèse de doctorat (Sciences Alimentaires) Université Mentouri de Constantine, Institut de la nutrition, de l'alimentation et des technologies agro-alimentaires*.
- Bennani H., Drissi A., Giton F., Kheuang L., Fiet J. and Adlouni A. (2007) Antiproliferative effect of polyphenols and sterols of virgin argan oil on human prostate; *Cancer cell lines*. (31) 1, 64-69.
- Benzaria M., Meskini N., Dubois M., Croset M., Némoz G., Lagarde M., Pringent A.F. (2006). Effect of dietary argan oil on fatty acid composition, proliferation, and phospholipase D activity of rat thymocytes. *Nutrition* ; (22) : 628-637.
- Bernstein, H. and Bernstein, C. (1991). Aging, sex and DNA repair. *New York Academic Press. San diego*.382 pp
- Bernstein, E. F., Fisher, L. W., Li, E., LeBaron, R. G., Tan, E. M. and Uitto, J. (1996). Differential expression of the versican and decorin genes in photoaged and sun-protected skin. Comparison by immunochemical and northern analysis. *Lab. Invest*. 72 : 662-669
- Berrougui H., Cloutier M., Isabelle M., Khalil A. (2006). Phenolic extract from argan oil (*Argania spinosa* L.) inhibits human low-density lipoprotein (LDL) oxidation and enhances cholesterol efflux from THP-1 macrophages. *Atherosclerosis*. (184) : 389-396.
- Blekas G., Psomiadou E., Tsimidou M., and Boskou D., (2002) On the importance of total polar phenols to monitor the stability of greek virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol* (104) 6 : 340-34.
- Bouroud H. (1995). Etude de l'activité anti-inflammatoire des saponines d'*Argania spinosa*. *Thèse de la faculté de Médecine et de pharmacie de Rabat*. Univ. Mohammed V, Rabat.
- Burdon, R.H., Gill, V.M. and Rice-Evans, C. (1987). Oxidative stress and heat shock protein induction in human cells. *Free Rad. Res. Commun*. (3) : 129-139
- Burghart P. and Evrard J. (2000) Graines oléagineuses du stockage à l'alimentation animale. *Les points techniques du CETIOM*.

C

- Camciuc M., Vilarem G., Gaset A. (1997) Le gombo *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, une source possible de phospholipides. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (4) 389-392.

- Chapman D. M., Pfannkoch E. A., and Kupper R. J. (1994) Separation and characterization of pigments from bleached and deodorized canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (71) 401-407.
- Charrouf Z. (1991). Valorisation d'Argania spinosa (L.) Sapotaceae : Etude de la composition chimique et de l'activité biologique du tourteau et de l'extrait lipidique de la pulpe. *Thèse Science*. Univ. Mohamed V, Rabat.
- Charrouf Z. ; Wieruzeski J.M. ; Fkih-Tétouani S. ; Leroy Y. ; Charrouf M. ; Fournet B. (1992a). Triterpenoid saponin from Argania spinosa. *Phytochemistry*. 31, (6), 2079.
- Charrouf Z. ; Fkih-Tétouani S ; Leroy Y ; Fournet B. ; Hottettmann K. ; Marston A. (1992b). Utilisation potentielle des composants du tourteau de l'Arganier comme molluscicides, fongicides et antiinflammatoires. *Atelier Oleasilva*, Bamako (Mali). Juillet : 6-10.
- Charrouf Z., et Guillaume D. (1999) Ethnoeconomical, ethnomedical and phytochemical study of Argania spinosa (L.) Skeels. *Journal of Ethnopharmacology*, (67) 7-14.
- Charrouf Z., Guillaume D. (2007a) Phenols and polyphenols from Argania spinosa. *American Journal of Food Technology*. (2), 679-683.
- Charrouf Z, Benomar M, Guillaume D. (2007b). Huile d'argan et le système cardiovasculaire. *Une revue Coeur & Vaisseaux* (4) 50-4.
- Charrouf Z., Harhar H., Gharby S., Guillaume D. (2008a) Enhancing the value of argan oil is the best mean to sustain the argan grove economy and biodiversity, so far. *Oleagineux Corps Gras Lipides*. (15) 269-271.
- Charrouf Z., Guillaume D. (2008b) Argan oil : Occurrence, composition and impact on human health. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* (110) 632-636.
- Charrouf Z., Guillaume D. (2010) Should the Amazigh diet (regular and moderate argan-oil consumption have a beneficial impact on human health, *Crit Rev Food Sci Nutr.* (50) 473-477.
- Chaveron M. (2004) Aspects Pharmacologiques : Argan et modulation des cibles cellulaires et moléculaires du vieillissement cutané. *Les journées scientifiques du carla*. (1) 26-3.
- Chen, L. C, Qu, Q. (1997). Formation of intracellular free radicals in guinea pig airway epithelium during in vitro exposure to ozone. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 143, 96-101.
- Cherki M., Derouiche A., Drissi A., El Messal M., Bamou Y., Idrissi- Oudghiri A., Khalil A., Adlouni A. (2005) Consumption of argan oil may have an antiatherogenic effect by improving paraoxonase activities and antioxydant status Intervention study in healthy men. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* (15) : 352-360.
- Chimi H., Rahmani M., Cillard J., Cillard P. (1990) Auto-oxydation des huiles d'olive: rôle des composés phénoliques. *Rev Fr Corps Gras* (37) 363-367.

- Chimi H., Rahmani M., Cillard J., and Cillard P. (1988) Etudes de la fraction phénolique des huiles d'olive vierges et d'argan du Maroc. *Actes Inst. Agron. Vet. Rabat* (8)17-21.
- Choe E. and Min D. B. (2006) Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Food Sci. and Food Saf.* (5) 4 : 169-186.
- Chung, J. H., Youn, S. H., Kwon, O. S., Cho, K. H., Youn, J. I., and Eun, H. C. (1997). Regulation of collagen synthesis by ascorbic acid, transforming growth factor-B and interferon in human dermal fibroblasts cultured in three-dimensional collagen gel are photoaging- and aging dependent. *J. Dermatol. Sci.* (15), 188-200.
- Cillard J, Cillard P. (1980). Behavior of alpha, gamma and delta tocopherols with linoleic acid in aqueous media. *J Am Oil Chem Soc.* (57) : 39-42.
- Cillard J. Cillard P. and Chimi H. (1994). Auto-oxydation de l'huile d'argane, *Argania spinosa* L. au Maroc. *Sci. Aliments* (14) 117-24.
- CODEX Alimentarius Commission. (2003) Stan 33, 1981, revised 2.
- COI T.20/Doc. n°15/Rev.1(1996) Evaluation organoleptique de l'huile d'olive vierge, 1-10.
- COI/NCn°3/Rev.4 (2009) Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive.
- Collier A. et Lemaire B. (1974). Carotenoids of argan oil. *Cahiers Nutrition Dietetique*, (9) : 300- 301.
- Combe N, Rossignol-Castera A. (2010). Vegetable oils and frying. *Cahiers de nutrition et diététique*. (45) : 44-51.
- Cotton. (1888). Etude de la noix d'argan : nouveau principe immédiat, l'arganine. *J. Pharm. Chim.* (18) p298.
- Covas M. I., Ruiz-Gutierrez V., de la Torre R., Kafatos A., Lamuela Raventos R., Osada J. and al. (2006b). Olive oil minor components: evidence to date of health benefits in humans. *Nutr Rev.* (64) : 20-30.
- Cuvelier M., E., and Maillard M., N. (2012) Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oléagineux Corps Gras Lip.* (19) 2 : 125-132.

D

- DellaPenna D., Pogson B. J. (2006) Vitamin synthesis in plants : tocopherols and carotenoids. *Annu Rev Plant Biol.* (57) : 711-738.
- De Pablo M. A., Puertollano, M. A., Alvarez De Cienfuegos G. (2002) Biological and clonical significance of lipids as modulators of imune system functions. *Clin Diagn Lab Immunol.*, vol. 9

(5) : 945-950.

- Derouiche A., Cherki M., Drissi A., Bamou Y., El Messal A.M., Idrissi-Oudghiri A., Lecerc J.M., Adlouni A. (2005). Nutritional intervention study with argan oil in man : effects on lipids and apolipoproteins. *Ann. Nutr. Metab.* (49) : 196-201.
- Dinauer, M. C., Orkin, S. H., Brown, R., Jesaitis, A. J. and Parkos, C.A. (1987). The glycoprotein encoded by the X-linked chronic granulomatous disease locus is a component of the neutrophil cytochrome b complex. *Nature.* (327) : 717-720.
- Dobarganes M. C., Velasco J. (2002) Analysis of Lipid Hydroperoxides, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* (104) : 420-428.
- Drissi A., Girona J., Cherki M., Godas G., Derouiche A., El Messal M., Saile R., Kettani A., Sola R., Masana L., and Adlouni A. (2004) Evidence of hypolipemiant and antioxidant properties of argan oil derived from the argan tree (*Argania spinosa*). *Clin.Nutr.* (23) : 1159-1166.
- Drissi A, Bennani H, Giton F, Charrouf Z, Fiet J, Adlouni A. (2006) Tocopherols and saponins derived from *Argania spinosa* exert, an antiproliferative effect on human prostate cancer. *Cancer Invest.* Oct ; 24 (6) : 588-92.

E

- El Abidi A. (1995). Etude de l'activité analgésique des saponines d'*Argania spinosa*. *Thèse de la faculté de Médecine et de pharmacie de Rabat.* Univ. Mohalmed V, Rabat.
- El Monfalouti H., Guillaume D., Denhez C., Charrouf Z. (2010). Therapeutic potential of Argan oil a review. *J. Pharm. Pharmacol.* (62) : 1669-1675.
- El Monfalouti H., Charrouf Z., Belviso S., Ghirardello D., Scursatone B., Guillaume D., Denhez C., Zeppa G. (2012) Analysis and antioxidant capacity of the phenolic compounds from argan fruit (*Argania spinosa* (L.) Skeels). *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* (114) 4 : 446-452.
- Evrard J., Pages X. P. X., Argenson C., and Morin O. (2007) Procédés d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza. *Cah. Nutr. Diet.* (42) 1, 13-23.

F

- Fabre B. (1999) L'intérêt de l'huile d'argan vierge enrichie en insaponifiable ainsi que les peptides extraits des tourteaux en cosmétologie. *Colloque International sur les Ressources Végétales : L'Arganier et les plantes des zones arides et semi- arides.* Faculté des Sciences,

Université Ibnou Zohr, Agadir, Actes 103-106.

- Farines M, Soulier J, Charrouf M, Cave A. (1984). Étude de l'huile des graines d'Argania spinosa (L.) Sapotaceae. II. Sterols, alcools triterpéniques et méthylstérols de l'huile d'argan. *Rev Franç Corps Gras* (31) : 443-8.
- Fedeli E., (1977) Lipids of olives in *Progress in the chemistry of Fats and Other Lipids. Academic Press, Oxford*, 57-62.
- Fellat-Zarrouck K. (1987). Étude de corps gras d'origine marocaine. *Thèse université de Provence, Marseille*.
- Frankel, E. N. (1980). Lipid oxidation. *Progr. Lipid. Res.* (19) :1-12
- Frankel, E.N. (1987). Secondary products of lipid oxidation. *Chem. Phys. Lipids.* (44). 73-85.
- Frankel E. N. (1998) methods to determine extent of oxidation in lipid oxidation, *the oily press, Glasgow* (32)79-98.

G

- George S. J., Johnson J. (2010). Atherosclerosis, molecular and cellular mechanism. *Wiley-VCH. Weinheim*. 387pp : 9-12.
- Gharby S., Harhar H., Kartah B., El Monfalouti H., Haddad A, Charrouf Z. (2011). Chemical And Sensory Analysis Of Argan Oil. *Les technologies de laboratoire* vol 6, (22) : 13-23.
- Gimeno E., Fito M., Lamuela-Raventos R.M., Castellote A.L., Covas M., De La Torre-Boronat M.C., Lopez-Sabater M.C. (2002). Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition *Eur.J. Clin. Nutr* ; (56), 114-120.
- Gibon, V., Tirtiaux, A. (1998) Un raffinage S.O.F.T.O *Oleagineux Corps Gras Lipides* (5) 5, 371- 377.
- Gladine C., eunier N., Adeline B., Lucile B., Pages X., Gaud M. E., Floter Z., Metin A., Rossignol N., Cano J., and Chardigny M., (2010). Preservation of micronutrients during rapeseed oil refining : A tool to optimize the health value of edible vegetable oils : Rationale and design of the Optim'Oils randomized clinical trial. *Contemporary Clinical Trials*.
- Gotor A. (2008) Étude des variations des teneurs et de la variabilité des compositions en tocophérols et en phytostérols dans les akènes et l'huile de tournesol (*Helianthus annuus L.*): *Institut National Polytechnique de Toulouse-Science des Agro-ressources, Université de Toulouse, France*.
- Guesnet P., Alessandri J.M., Astorg P., Pifferi F., Laviolle M. (2005). Les rôles physiologiques majeurs exercés par les acides gras polyinsaturés (AGPI). *OCL* (12) 333-343.

H

- Hafeez B. B., Siddiqui I. A., Asim M., Malik A., Afaq F., Adhami V. M., Saleem M., Din M. and Mukhtar H. (2008) A dietary anthocyanidin delphinidin induces apoptosis of human prostate cancer PC3 cells in vitro and in vivo: involvement of nuclear factor- κ B signaling. *Cancer Res* (68) 20, 8564-8572.
- Halliwell, B. (1990). How to characterize a biological antioxidant. *Free Rad. Res. Comm.* 9, 1-32.
- Hamilton R. J., Kalu C., McNeill G. P., Padley F. B., and Pierce J. H., (1998) Effect of Tocopherols, Ascorbyl Palmitate, and Lecithin on Autoxidation of Fish oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (75) 7, 813-821.
- Hayflick, L. (1986). Foundations of cytogerontology in dimension in aging. *Academic Press*, London, 3.
- Harhar H., (2010a) Contribution à la valorisation de l'arganier: *Argania spinosa* (L.) Skeels Sapotaceae : Evaluation des déterminants de la qualité de l'huile d'argan et de la Composition chimique de la pulpe du fruit de l'arganier. *Thèse de Doctorat National, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal*.
- Harwood J., Ramon A. (2000) Handbook of olive oil — Analysis and properties, *An Aspen publication, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland*, 1-513.
- Hercberg S., Galan P., Preziosi P., et al (2004) Randomized placebocontrolled trial of the health effects of antioxidant vitamins and minerals. *Arch Intern Med* (164) : 2335-2342.
- Hilali M. (2008) Contribution à la valorisation de l'arganier (*Argania spinosa* (L.) sapotaceae): Etude de la composition chimique de l'huile d'argane en fonction de son mode d'extraction et de son origine de production. Analyse multicritère pour la recherche d'adultération de l'huile d'argane. Etude des composés phénoliques de la pulpe du fruit de l'arganier. *Thèse de Doctorat National, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal*.
- Hilali, M.; Charrouf, Z.; El Aziz Soulhi, A.; Hachimi, L.; and Guillaume, D. (2005) Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition. *J. Agric. Food Chem.* (53) 2081-2087.
- Hilali M., Charrouf Z., Soulhi A., Hachimi L., Guillaume D. (2007). Detection of Argan Oil Adulteration Using Quantitative Campesterol GC-Analysis. *J Amer Oil Chem Soc.* (84).761–764.
- Hostettmann K. et Marston A. (1995). Chemistry and pharmacology of natural product : saponins. *Cambridge University Press*.

I

- ISO 6799: (1991). Détermination de la composition de la fraction de stérol- méthode par chromatographie en phase gazeuse.
- ISO 5509: (2000). Corps gras d'origine animale et végétale. Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras.
- ISO 662: (2001). Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles.
- ISO 3656: (2002). Corps gras d'origines animale et végétale- Détermination de l'absorbance dans l'ultraviolet, exprimée sous la forme d'extinction spécifique en lumière ultraviolette.
- ISO 3657: (2002). Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice de saponification.
- ISO 9936: (2006). Corps gras d'origines animale et végétale -Détermination des teneurs en tocophérols et en tocotriénols par chromatographie en phase liquide à haute performance.
- ISO 663: (2007). Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de la teneur en impuretés insolubles.
- ISO 3960 : (2007). Corps gras d'origines animale et végétale- Détermination de l'indice de peroxyde.
- ISO 660: (2009). Corps gras d'origines animale et végétale- Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.

J

- Jing H., Kitts D. D. (2004). Antioxidant activity of sugar-lysine Maillard reaction products. Cell free and cell culture systems. *Arch. Biochem. Biophys.* (429) 154-163.
- Joaquin V., Carmen D. (2002) oxidative stability of virgin olive oil Eur. *J. Lipid Sci. Technol.* (104) 661-676.
- Judde A., Villeneuve P., Rossignol-Castera A., Le Guillou A. (2003) Antioxidant effect of soy lecithins on vegetable oil stability and their synergism with tocopherols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (80) 1209-1215.
- Judde A. (2004) Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides* (11) 6, 414-418.

K

- Kamimura H, Koga N, Oguri K, Yoshimura. (1992). Enhanced elimination of theophylline, phenobarbital and strychnine from the bodies of rats and mice by squalene treatment. *J. Pharmacobiodyn.* (15) : 215-21.
- Kartika I. A. (2005). Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. *Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, spécialité : Sciences des Agro ressources.*
- Khallouki F., Younos C., Soulimani R., and Charrouf Z. (2003). Consumption of argan oil (Morocco) with its unique profile of fatty acids, tocopherols, squalene, sterols and phenolic compounds should confer valuable cancer chemopreventive effects. *Eur J Cancer Prev* (12) 67-75.
- Khallouki F., Spiegelhalder B., Bartsch H. and Owen RW. (2005). Secondary metabolites of the argan tree (Morocco) may have disease prevention properties. *African Journal of Biotechnology* (4) 5, 381-388.
- Kim HS, Lee EH, Ko SR, Choi KJ, Park JH, Im DS (2004) Effects of ginsenosides Rg3 and Rh2 on the proliferation of prostate cancer cells. *Arch. Pharm. Res* ,(27) : 429-435
- Kiritsakis A. Christie W.W. (2000) Analysis of Edible Oils. In: Handbook of Olive Oil : Analysis and Properties, Harwood, J. and R. Aparicio (Eds.). *Aspen Publishers, Gaithersburg, Mi* (7) 285-353.
- Klippel KF, Hittl DM, Schipp B (1997) A multicentric, placebo-controlled, double-blind clinical trial of beta-sitosterol (phytosterol) for the treatment of benign prostatic hyperplasia. *German BPH-Phyto Study group.Br.J Urol.*, 80: 427-432.
- Koga T., Terao J. (1995) Phospholipids increase radical-scavenging activity of vitamin E in a bulk oil model system. *J. Agric. Food Chem.* (43) 1450-1454.
- Kohno Y, Egawa Y, Itoh S, Takahashi M, Mukai K. (1995). Kinetic study of quenching reaction of singlet oxygen and scavenging reaction of free radical by squalene in n-butanol. *Biochim. Biophys.* (1256) : 52-6.
- Koprivnjak O., Skevin D., Valic S., Majetic V., Petricevic S., and Ljubenkov I. (2008). The antioxidant capacity and oxidative stability of virgin olive oil enriched with phospholipids. *Food Chem.* (111) :121-126.
- Kress M, Riedl B, Reeh PW. (1995) Effect of oxygen radicals on nociceptive afferents in the rat skin in vitro. *Pain.* (62) : 87-94.

L

- Laguerre M., Lopez-G. I, L. J., Lecompte J., Pina M., and Villeneuve P. (2007) Outils d'évaluation in vitro de la capacité antioxydante. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (14) 5 : 278-292.
- La Vecchia C, Negri E. (1997) Fats in seasoning and the relationship to pancreatic cancer. *Eur.J Cancer Prev.* (6) : 371-373.
- Lecerf, J.-M. (2011) Les huiles végétales particularités et utilités. *Médecine des maladies Métaboliques* (5) 3, 257-262.
- Léger C. L. (2006) Anti-oxydants d'origine alimentaire: diversité, modes d'action anti-oxydante, interactions. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (13) 1, 59-69.
- Legrand P. (2010) Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatifs à l'actualisation des apports nutritionnels conseillés pour les acides gras.

M

- Machiels D., Istasse L. (2002). La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments *Ann. Méd. Vét* (146) : 347-352.
- Mac-Oils. (2009). Sixth framework programme priority 5 food quality and safety priority, call 4-c specific support action. Mapping and Comparing Oils. *The scientific handbook*.
- Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M. C., Lericci C. R. (2001) Review of non enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science and Technology* (11) : 340-346.
- Marfil, R., Cabrera-Vique C., Giménez R., Bouzas P. R., Martinez O., Sanchez J. A. (2008) Metal content and physicochemical parameters used as quality criteria in virgin argan oil: influence of the extraction method. *J. Agric. Food Chem.* (56) : 7279-7284.
- Marc, F., Davin, A., Delgène-Brenbrahim, L., Ferrand, C., Baccaunaud, M., Fritsch, P. (2004). Méthodes d'évaluation du potentiel d'antioxydant dans les aliments. *Médecine/sciences.* (20).458-463.
- Mariéthoz, E., Richard, M. J., Polla, L. L., Kreps, S. E., Dall'Ava J. and Polla, B. S. (1998). Oxidant/antioxidant imbalance in skin aging: environmental and adaptive factors. *Rev. Env. Health.* (13) : 147-168.
- Martin A. (2001) Apports Nutritionnels Conseillés (ANC) pour la population française. 3ème édition. *Editions Tec & Doc*.
- Matthaus B. (1996) Determination of the Oxidative Stability of Vegetable Oils by Rancimat and Conductivity and chemiluminescence Measurements. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (73) 8,

1039- 1043.

- Maurin R. (1992) L'huile d'argan *Argania spionsa* (L.) Skeels sapotaceae. *Revue française des corps gras*. 5-6, 139-145.
- M'Hirit O. (1998) L'arganier. Une espèce fruitière à usage multiples. Mardaha, Liège. 5-15.
- Morales F. J., Babbel M.-B. (2002). Melanoidins exert a weak antiradical activity in watery fluids. *J. Agric. Food Chem.* (50) 4657-4661.
- Mosmann T. (1983). Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. *J Immunol. Methods*, (65) : 55–63
- Moukal A. (2004). L'arganier, *Argania spinosa*, usage thérapeutique, cosmétique et alimentaire. *Phytothérapie* (5) : 135-141.
- Moyad M.A. (1999). Vitamin E, alpha and gamma tocopherol and prostate cancer. *Semin Urol Oncol*, (17) : 85-90.

O

- O'Brien J., Morrissey P. A. (1997). Metal ion complexation by products of the Maillard reaction. *Food Chem.* (58) :17-27.
- Oikarinen, A. (1990). The aging of skin: chronoaging versus photoaging. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* (7) : 3-4.
- Owen R. W., Mier W., Giacosa A., Hull W. E., Spiegelhalder B. and Bartsch H. (2000) 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.

P

- Pages X., Odile M., Birot C., Gaud M., Fazeuilh S., Gouband M. (2010) Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants. *Oléagineux Corps Gras Lipides.* (17) 2, 86-99.
- Peterszegi, G., Robert, A. M. and Robert, M. (1996). Presence of the elastin-laminin receptor on human activated lymphocytes. *C-R-Acad. Sci. III.* (319) : 799-803.
- Pignolo, R. J., Martin, B. G., Horton, J. H., Kalbach, A. N. and Cristofalo, V. J. (1998). The pathway of cell senescence: WI-38 cells arrest in late G1 and are unable to traverse the cell cycle from a true Go state. *Exp. Gerontol.*(33) : 67-80.
- Piironen V., Lindsay D. G., Miettinen T. A., Toivo J. and Lampi A. M. (2000) Review Plant Sterols : Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *J. Sci.*

Food Agric. (80) : 939-966.

- Pinelli P., Galardi C., Mulinacci N., Vincieri F. F., Cimato A., and Romani A., (2003) Minor polar compound and fatty acid analyses in monocultivar virgin olive oils. *Tuscany Food Chem.* (80) 331—336.
- Polla BS, Banzet N, Dal'Ava J, Arrigo AP, and Vignola AM. (1998). Les mitochondries, carrefour entre la vie et la mort cellulaire: rôles des protéines de stress et conséquences sur l'inflammation. *Médecine et Science*, (14) : 18-25.
- Polvillo M. M., Ruiz M. G. and Dobarganes M. C. (2004) Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (81) 6 : 577-583.
- Porter, A, N. (1984). Chemistry of lipid peroxidation. *Methods enzymol.* (105) : 273-283.
- Porter, A, N, Caldwell , S, E, Mills, K, A. (1995). Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids.* (30) : 277-290.
- Psomiadou E., Karakostas K., Blekas G., and al. (2003) Proposed Parameters for Monitoring Quality of Virgin Olive Oil (Koroneiki cv). *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* (105) : 403-408.

R

- Rahmani M. (2005). Composition chimique de l'huile d'argan vierge. *Cahiers Agriculture.* (14) : 461-465.
- Rahmani, M. (2007). Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. *Les technologies de laboratoire* (2) : 18-21.
- Reboul E., Thap S., Perrott E., Amiot M. J., lairon, D. and Borel P. (2007). Effect of themain dietary antioxidants (carotenoids, γ -tocopherol, polyphenols, and vitamin C) on α -tocopherol absorption. *Eur. J. Clin. Nutr.* (61) : 1167-1173.
- Reed M.J., Ferara N.S., Vernon R.B. (2001). Impaired migration, integrin function, and actin cytoskeletal organization in dermal fibroblasts from a subset of aged human donors. *Mech Ageing Dev.*122 (11) :1203–20
- Reenstra, W. R., Yaar, M. and Gilchrest, B. A. (1996). Aging affects epidermal growth factor receptor phosphorylation and trafic kinetics. *Exp. Cell. Res.* (227) : 252-255
- Reiter E., Jiang Q. and Christen S. (2007) Anti-inflammatory properties of α - and γ - tocopherol. *Mol. Asp. Med.* (28) : 668-691.
- Ribalta J., Vallvé J.C., Girona J., Masana L. (2003). Apolipoprotein and apolipoprotein receptor genes, blood lipids and disease. *Curr. Opin. Nutr. Metab. Care.* (6) : 127-131.

- Richter E, Schafer SG. (1982). Effect of squalene on hexachlorobenzene (HCB) concentrations in tissues of mice. *JEnviron.Sci.Health.* (17) :195-203
- Robert, L. 1996. Les horloges biologiques. 2^{ème} édition. Champs, Flammarion, Paris, France. 289p.
- Rolland Y. (2004) Antioxydants naturels végétaux *Oléagineux Corps Gras Lipides* (11) 6 419-424.

S

- Saleem M., Murtaza I., Tarapore, R. S., and al (2009) Lupeol inhibits proliferation of human prostate cancer cells by targeting betacatenin signaling. *Carcinogenesis* (30) 5 : 808-817.
- Samane S., Noel J., Charrouf Z., Amarouch H., and Haddad P. S. (2006). Insulinsensitizing and Anti-proliferative Effects of Argania spinosa Seed Extracts. *Alternat.Med* (3) : 317-327.
- Siddiqui R., Shaikh S., Sech L., Yount H., Stillwell W., Zaloga G. (2004). Omega 3-fatty-acids : *Health benefits and cellular mechanisms of action*. Mini-rev. Med. Chem., (4) : 859-871.
- Sijilmassi A. (1991) Les plantes médicinales du Maroc. Casablanca, éd. Le Fennec (2^e éd, ill p 46).
- Sinnhuber, S, D. (1962). Lipids and their oxidation. *The Avi publishing company*. Westport, Connecticut.
- Smith, T. J., Kim, S., Lee, M. J., Yang, G. Y., Newmark, H .L.,Yang, C. S. (1999). Inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1(3-pyridyl)-1-butanone (NKK)-induced lung tumorigenesis and DNA oxidation by dietary squalene. *Proceedings of the American Association for Cancer Research*. (40) : 262-264.
- SNIMA: Service de normalisation industrielle. (2003) Corps gras d'origine animale et végétale- Huiles d'argane. Spécifications, Norme Marocaine NM 08.5.090. Rabat (Morocco).
- Soel S. M., Choi O. S., Bang M. H., Park J. H. Y. and Kim W. K. (2007). Influence of conjugated linoleic acid isomers on themetastasis of colon cancer cells in vitro and in vivo. *Jour. Nit. Biochem.* (18) : 650-657.
- Soracco D., Milano S., Lenta M., Vassallo E., Sardo P., Charrouf Z. (2009) *Manuel de degustation de l'huile d'argane sentinelle Slow Food*, Decembre, 17-26.
- Stadler, R. (1989). Maturation and aging of elastic fibers. *Z. hautkr Journal.* (64) : 952-956.
- Stein, G. H. and Dulic, V. (1995). Origins of G1 arrest in senescent human fibroblasts. *Bioessays* (17) : 537-543.

I

- Trichopoulou A., Katsouyanni K., Stuver S. (1995). Consumption of olive oil and specific food groups in relation to breast cancer risk in Greece. *J Natl. Cancer Inst.* (3) :313-320.

V

- Vara-ubol S., Bowers J. A. (2001). Effect of alpha-tocopherol, beta-carotene, and sodium tripolyphosphate on lipid oxidation of refrigerated, cooked ground turkey and ground pork. *J. of Food Sci.* (66) : 662-677.

- Varani J., Schuger L., Dame M.K., Leonard C., Fligel S.E., Kang S. (2004). Reduced fibroblast interaction with intact collagen as a mechanism for depressed collagen synthesis in photodamaged skin. *J Invest Dermatol.* (122) : 1471-1479.

- Varma, S.D. and Richards, R.D.(1988). Ascorbic acid and the eye lens. *Ophthalm. Res.*(20) :164-173.

- Velasco J., Dobarganes C. (2002). Oxidative Stability of Virgin olive Oil. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* (104) : 661-676.

- Venkateswaran V, Fleshner NE, Klotz LH (2002). Modulation of cell proliferation and cell cycle regulators by vitamin E in human prostate carcinoma cell lines. *J Urol.* (168) : 1578-1582.

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

- Vigneron P.Y., Caigniez J., Stoclin B., and Bregnard J. P. (2006). L'huile de colza: une huile multi usages en devenir. *Oléagineux Corps Gras Lipides.* (13) : 363-367.

- Villasenor I. M., Domingo A. P. (2000). Anticarcinogenicity potential of spinasterol isolated from squash flowers. *Tetragenesis Carcinog Mutagen* (20) : 99-105.

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

- Von Holtz R.L., Fink C.S., Awad A.B. (1998). Beta-Sitosterol activates the sphingomyelin cycle and induces apoptosis in LNCaP human prostate cancer cells. *Nutr.Cancer,* (32) : 8-12.

W

- Wagner K. H., Derkits S., Herr M., Schuh W., and Elmadfa I. (2002). Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose-glycine model. *Food Chem.* (78) : 375-382.

- Wang S, DeGrof V.L, Clinton S.K. (2003). Tomato and soy polyphenols reduce insuline-like growth factor-I-stimulated rat prostate cancer cell proliferation and apoptotic resistance in vitro via inhibition of intracellular signaling pathways involving tyrosine kinase. *JNutr*, (133) : 2367-2376.
- Wells, P. G., Kim, P. M., Laposi, R. R., Nicol, C. J., Parman, T. and Winn, L. M. (1997). Oxidative damage in chemical teratogenesis. *Mutat. Res.* (396) : 65-78.
- Wolff, S.P., Garner, A. and Dean, R.T. (1986). Free radicals, lipids and protein degradation. *Trends Biochem. Sci.* (11) : 27-31.

Y

- Yilmaz Y., Toledo R. (2005) Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chem.* (93) : 273-278.

Z

- Zahidi A, (1997). Phénologie, typologie et variabilité génétique de la ramification et de la foliation de l'Arganier (*Argania spinosa* (L.) Skeels). *Thèse de DES, faculté des Sciences.* Université Ibn Zohr. Agadir, 171 p + annexes.
- Zhang M, Altuwaijri S, Yeh S (2004). RRR-alpha-tocopheryl succinate inhibits human prostate cancer cell invasiveness. *Oncogene*, (23) : 3080-3088.

SERMENT DE GALIEN

Je jure en présence de mes Maîtres de la Faculté et de mes condisciples :

- d'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement ;

- d'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;

- de ne jamais oublier ma responsabilité, mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine, de respecter le secret professionnel.

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser les actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères, si j'y manque.

Nisrine BENJELLOUN

Huile d'argan : propriétés pharmacologiques et mise en place d'un processus de contrôle.

Résumé

L'huile issue des amandons de l'*Argania spinosa* a connu un réel essor ces dernières années. Ceci peut s'expliquer par ses propriétés nutritionnelles et pharmacologiques dues à son importante teneur en acides gras insaturés et à sa fraction insaponifiable riche en tocophérols, en phytostérols, en triterpènes et en squalène. Ainsi, des études ont démontré son action dans la prévention des maladies cardiovasculaires grâce à ses propriétés hypocholestérolémiante et antioxydante. D'autres travaux ont mis en exergue l'effet antiprolifératif qu'exercent ses polyphénols et ses tocophérols sur des lignées tumorales prostatiques. Aussi, celle-ci est valorisée pour son utilisation en cosmétologie car elle possède des activités stimulantes de prolifération des fibroblastes, hydratante et antiradicalaire. L'ensemble de ces avantages explique son succès commercial. Mais, afin de pérenniser cette position, un contrôle efficace incluant la détermination de l'indice d'acide, de saponification, de peroxyde, d'iode mais également de l'insaponifiable, de l'extinction spécifique et des pourcentages en acides gras est indispensable pour certifier la qualité de cette huile. La quantification des composés minoritaires tels que les stérols et les tocophérols paraît également nécessaire puisque leur variation s'accompagne de modifications nutritionnelles et sanitaires. Enfin, pour satisfaire le consommateur, l'évaluation des critères organoleptiques doit être entreprise. D'autre part, de nombreux cas d'adultération ont été mis en évidence ces dernières années. Pour contrer ce phénomène, une authentification par dosage du campesterol peut être proposée.

Mots clés : huile d'argan, composition, oxydation, propriétés, contrôles, campesterol.

Abstract

The oil extracted from kernels of *Argania spinosa* has experienced a real boom in recent years. It can be explained by its nutritional and pharmacological properties due to its high content of unsaturated fatty acids and its unsaponifiable fraction rich in tocopherols, phytosterols, triterpenes and squalene. Studies have showed its action in preventing cardiovascular disease through its ability to lower the cholesterol rate and antioxidant properties. Other studies have highlighted the antiproliferative effect exerted by its polyphenols and tocopherols on prostate tumor cell lines. Also, argan oil is valued for its use in cosmetics because it has stimulating fibroblast proliferation activities, moisturizing and anti-radical ones. The combination of these benefits explains its commercial success. Thus, to sustain this market position, effective control including the determination of the acid rate, saponification, peroxide, iodine but also the unsaponifiable, the specific extinction and percentages of fatty acids is necessary to certify the oil quality. Quantification of minor compounds such as sterols and tocopherols also seems necessary since their variation is accompanied by nutritional and health modifications. Finally, to satisfy the consumer, the organoleptic assessment must be considered. Moreover, several adulteration cases have been proved in the last past years. To face this phenomenon, oil authentication should be done by dosing the campesterol.

Keywords : argan oil, composition, oxidation, properties, controls, campesterol.