



Available online at <http://www.ifg-dg.org>

Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(4): 2219-2233, August 2015

ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print)

International Journal
of Biological and
Chemical Sciences

Original Paper

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Identification par GC-MS et GC-FID-O des composés volatils des olives vertes de la variété « Picholine marocaine » : effet de l'origine géographique

Najoi EL HAZZAT*, Rafika IRAQI et Amina BOUSETA

Laboratoire d'Agro-alimentaire et Sécurité Sanitaire des Aliments. Faculté des Sciences Dhar El Mahraz
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, B.P. 1796 Atlas, Fès, Maroc.

*Auteur correspondant, E-mail : najwaella@yahoo.fr ; Tel: +212677113134

RESUME

La caractérisation des composés volatils et l'effet de l'origine géographique sur le profil aromatique des olives vertes de la région Taza-Taounate-Al Hoceima (Taounate, Taza et Guercif) ont été étudiés. L'extraction des arômes a été réalisée par distillation-extraction simultanée et les extraits ont été analysés par GC-FID-O et GC-MS. Les principaux composés identifiés sont les aldéhydes, les terpènes, les esters, les acides, les composés phénoliques et les cétones. Les aldéhydes sont les composés volatils les plus importants et la proportion varie selon la région (48-63%). Le composé volatil majeur est le (E,E)-2,4-décadiénal suivi de (Z)-3-hexénal-hexanal. Les terpènes représentent 17 à 31% des composés volatils et contribuent à l'arôme global des d'olives. Les olives de Taza peuvent être caractérisées par de faibles teneurs en gaiacol et par des teneurs élevées en alcool, aldéhydes, esters et certains terpènes (α -pinène, α -ocimène et γ -terpinéol). Les olives de la région de Guercif sont plutôt caractérisées par des terpènes (β -myrcène, limonène, 2-méthyl-2-bornène, β -linalool, α - et β -terpinéol, β -caryophyllène et α -farnésène) et par des teneurs élevées en méthional. Les échantillons de Taounate sont moins riches en composés volatils. Le profil des arômes pourrait être exploité pour l'identification de l'origine géographique des olives marocaines et comme marqueur de traçabilité.

© 2015 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Olives, arômes, origine géographique, GC-MS, GC-FID-O.

Identification by GC-MS and GC-FID-O of volatile compounds of the green olive fruits from "Picholine marocaine" variety: effect of geographical origin

ABSTRACT

The characterization of volatile compounds and effect of geographical origin on the aroma profile of green olives of the Taza-Al Hoceima-Taounate region (Taounate, Taza and Guercif) have been studied. Extraction of the flavors was carried out by simultaneous distillation-extraction and the extracts were analyzed by GC-FID-O and GC-MS. The main compounds identified are aldehydes, terpenes, esters, acids, phenolic compounds and ketones. Aldehydes are the most important volatile compounds and the proportion varies according to the region (48-63%). The major volatile compound is (E, E)-2,4-decadienal followed by (Z)-3-hexenal-hexanal. Terpenes represent 17 to 31% of volatile compounds and contribute to the overall flavor of olive fruits. Samples from Taza may be characterized by low levels of guaiacol and high levels of alcohol,

© 2015 International Formulae Group. All rights reserved.

DOI : <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v9i4.40>

aldehydes, esters and some terpenes (α -pinene, α -ocimene et γ -terpineol). Olives from the Guercif region are rather characterized by terpenes (β -myrcene, limonene, 2-methyl-2-bornene, β -linalool, α - and β -terpineol, β -caryophyllene and α -farnesene) and by high levels of methional. Olive fruits from Taounate are less rich in volatile compounds. The profile of aromas can be exploited to identify the geographical origin of Moroccan olives and as marker of traceability.

© 2015 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Olive fruits, flavors, geographical origin, GC-MS, GC-FID-O.

INTRODUCTION

Au Maroc, le secteur oléicole joue un rôle très important sur le plan socioéconomique car il contribue activement à la fixation des populations en milieu rural en créant des millions de journées de travail. L'olivier est classé dans la famille des oléacées (genre *Olea*) représentant 56% de la superficie arboricole nationale (COI, 2011). Il comporte plus d'une trentaine d'espèces et *Olea europaea L.* est l'espèce cultivée au Maroc. Plus de 96% de l'olivieraie marocaine est constituée par la variété picholine marocaine ; elle est destinée à la production d'huile d'olives et des conserves d'olives. Les dérivés du fruit de l'olivier (olives de table et huile d'olive) sont très appréciés par le consommateur méditerranéen pour leurs saveurs typiques. Les arômes caractéristiques de ces dérivés sont attribués à un grand nombre de composés volatils qui appartiennent à différentes classes chimiques dont les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters et les hydrocarbures (Vichi et al., 2003 ; Iraqi et al., 2005 ; Kalua et al., 2007 ; Collin et al., 2008). Ces arômes résultent d'une série de réactions complexes qui prennent place au cours de la maturation du fruit mais aussi durant les procédés d'élaboration des olives de table ou de l'huile d'olive. Iraqi et al. (2005) ont identifié dans des extraits d'olives vertes des aldéhydes linéaires comme l'hexanal, le nonanal et le 2-décenal ainsi que des terpènes comme l' α -farnésène et le copaène. Les aldéhydes en C6 représentent les principaux composés volatils qui participent à la note verdure attribuée à l'huile d'olive (Perez et al., 2003 ; Tanouti et al., 2012) et aux olives vertes (Campeol et al., 2001). Ces

aldéhydes sont formés suite à des réactions d'oxydation enzymatique via la voie des lipoxgénases (LOX). L'identification des composés potentiellement odorants d'un extrait alimentaire est réalisée par la technique d'analyse quantitative GC-O des dilutions successives (AEDA : Aroma Extract Dilution Analysis) proposée par Grosch en 1993. Par cette technique, le facteur de dilution (FD) pour chaque composé odorant et les composés odorants clés sont mis en évidence (composés ayant des FD plus élevés). Ainsi, Iraqi et al. (2005) ont montré que les aldéhydes Z-3-hexenal (FD= 256), le (E, E)-2,4-décadienal (FD= 128) et le (E, Z)-2,4-décadienal (FD = 64) compte parmi les arômes clés des olives vertes de table et contribuent par la note verdure et coriandre/huile de paraffine. Le gáïacol (FD = 128) ainsi que le méthional (FD = 128), contribuant respectivement par des odeurs de mauvaise olive et pomme de terre cuite, sont caractérisés par des FD très élevés. Plusieurs terpènes (FD \leq 64) comme l' α -farnésène, le *trans*-nérolidol, le nérol acétate, le limonène, les α , β et γ -terpineol, le linalool, et le β -myrcène ont également été identifiés dans les olives vertes. D'autres composés comme les lactones (γ -déca- dodécalactones, δ -décacalactone) et le 2-méthyl-3-furanthiol se sont avérés des odorants clés des olives noires marocaines « façon grecque » (Collin et al., 2008). Par ailleurs, d'autres études ont montré que la composition volatile des olives varie selon la région géographique (Angerosa et al., 2000, Vichi et al., 2003, Ben Temine et al., 2006 ; Ouni et al. 2011 ; Romero et al., 2015), le climat et le type de sol (Angerosa et al., 2004, 2001 ; Kalua et al., 2007 ; Araghipour et al., 2008 ; Romero et al. 2015). D'autres

facteurs peuvent également influencer le profil aromatique des olives comme le génotype et le degré de maturité (Angerosa et al., 2004 ; Masi et al., 2014).

Le but de notre travail est donc de déterminer la composition aromatique des olives fraîches, d'identifier les principaux composés odorants caractéristiques de la région Taza-Al Hoceïma-Taounate du Maroc et de déterminer l'influence de l'origine géographique sur la fraction volatile de ces olives.

MATERIEL ET METHODES

Les échantillons d'olives

Les échantillons d'olives vertes fraîches (*O. europaea*, variété picholine marocaine) ont été cueillis à la main et n'ont subi aucun traitement après leur récolte. Ces échantillons proviennent des provinces de Guercif, Taza et Taounate de la région Taza-Al Hoceïma-Taounate du Maroc (Figure 1). La province de Guercif est située au nord-est du Maroc (en partie dans le Rif (nord) et en partie dans l'Atlas (sud)). La province de Taza se trouve également au nord-est du Maroc. Quant à Taounate, cette province se situe dans le Rif. La cueillette des échantillons a été faite pendant la saison sur 9 parcelles (3 parcelles de chaque province). Pour chaque parcelle (superficie de 1 ha), deux échantillons de 2 kg d'olives chacun ont été cueillis suivant les deux diagonales ; ils ont été conservés dans des bocaux en verre et transportés dans un réfrigérateur portable au laboratoire (18 échantillons ont été prélevés). Les échantillons sont conservés à -18 °C.

Extraction des composés volatils

L'extraction des arômes à partir de la pulpe d'olives fraîches a été réalisée selon le protocole décrit par Iraqi et al. (2005). Brièvement, 10 g d'olives vertes dénoyautées ont été écrasés au mortier en présence de 50 ml d'eau. Le mélange est placé dans le ballon de micro-entraînement à la vapeur où il subit une distillation-extraction simultanées type Likens-Nickerson, technique précédemment

optimisée par Bouseta et Collin (1995). Cette méthode permet d'une part l'obtention d'extrait représentatif de l'échantillon du point de vue odeur et d'autre part l'extraction de la majorité des composés volatils avec un taux de recouvrement supérieur à 70% et un coefficient de variation inférieur à 8%. Après ajout de 10 µl d'une solution de chloroheptane (2 g/l) comme standard externe (EST), l'extrait au dichlorométhane est concentré à 0.5 ml à 46 °C dans un Kuderna-Danish. Toutes les extractions et les analyses ont été réalisées en double.

Analyse des composés volatils par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme et à un détecteur olfactif (GC-FID-O)

L'analyse des composés volatils a été effectuée sur un chromatographe en phase gazeuse Thermo Finnigan Trace GC 2000 équipé d'un injecteur split-splitless maintenu à 225 °C. L'injection a été faite en mode splitless avec ouverture du split à 0.85 min. Le débit du gaz vecteur (azote) est de 1 ml/min. Les composés ont été séparés sur une colonne capillaire apolaire CP-SIL-5CB (50 m × 0.32 mm Wall-Coated Open Tubular (WCOT), épaisseur du film 1.2 µm). La température du four est maintenue à 36 °C pendant 2 min, programmée à 85 °C avec une pente de 20 °C/min, puis à 145 °C avec une pente de 1 °C/min et jusque 250 °C à 3 °C/min. La température du four est maintenue à 250 °C pendant 30 min pour nettoyer la colonne. En sortie de colonne, un diviseur permet d'envoyer la moitié de l'effluent vers le détecteur FID maintenu à 250 °C. L'autre moitié est dirigée vers une sortie chauffée traversée par un courant d'air humidifié (20 ml/min) ; elle se termine par un entonnoir où l'opérateur place son nez pour la détection des odeurs (détecteur olfactif). Deux microlitres de l'extrait concentré sont injectés. Les concentrations sont exprimées en équivalents EST, considérant que le facteur de récupération est de 100% (2 mg/l quand le rapport de surfaces $S/S_{EST} = 1$).

Analyse des composés volatils par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Les composés volatils ont été identifiés en utilisant un chromatographe en phase gazeuse (Thermo Finnigan Ultra GC Trace) couplé à un spectromètre de masse (Thermo Finnigan Trace MS). L'ionisation a été effectuée par impact électronique (70 eV). La source à trappe d'ions et l'interface sont maintenues à 200 et 250 °C, respectivement. Le gaz vecteur est l'hélium (1 mL/min). L'injection se fait en mode splitless avec ouverture du split à 0.85 min et l'injecteur est maintenu à 250 °C. La colonne et la programmation de température sont identiques à celles décrites pour l'analyse GC-FID-O). L'acquisition des spectres de masse des arômes a été réalisée avec un rapport masse/charge compris entre 40 et 380 uma. Les composés ont été identifiés par comparaison de leurs indices de rétention (indices de Kovats : IK), de leurs spectres de masse sur colonne CP-SIL-5CB dans l'échantillon avec ceux des standards purs analysés dans les mêmes conditions. Les spectres de masse ont été comparés à ceux de la banque de données NIST pour les composés partiellement identifiés. Les indices de rétention (IK) des composés ont été calculés en utilisant une série de n-alcanes.

Analyse statistique

Les moyennes, les écart-types et les différentes présentations graphiques ont été obtenus par le programme Excel version 2007.

RESULTATS

L'analyse des composés volatils des échantillons en provenance de la région marocaine Taza-Al Hoceïma-Taounate a été réalisée par GC-FID-O et GC-MS. Plus de 150 composés ont été détectés dont 66 ont été identifiés par comparaison de leurs indices de rétention, leurs odeurs et leurs spectres de masse par rapport à ceux des standards purs injectés. La Figure 2 montre un exemple de chromatogrammes obtenus à partir d'extrait

d'olives fraîches. Les composés volatils identifiés sont rassemblés dans le Tableau 1. Ces derniers appartiennent à plusieurs classes chimiques parmi lesquelles on peut citer les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters et les hydrocarbures. Ils ont été détectés dans tous les échantillons mais dont les proportions dépendent de la région. La Figure 3 montre que la fraction volatile des deux régions Guercif et Taza sont similaires du point de vue quantitatif alors que les échantillons de la région de Taounate sont moins riches en composés volatils. Les aldéhydes sont les composés volatils les plus importants des extraits d'olives avec une proportion qui varie selon la région (48-63% des composés volatils totaux détectés). Le composé volatil majeur est le (E,E)-2,4-décadiénal suivi de (Z)-3-hexénal-hexanal; ces aldéhydes sont caractérisés par des odeurs de coriandre-huile de paraffine et verdure et représentent 50 à 75% des aldéhydes identifiés. Les terpènes constituent aussi une classe importante aussi bien du point de vue quantitatif (17-31% des composés volatils détectés) que par leur contribution à l'arôme global des extraits d'olives. L'acétate d'hexyle et l'acétate de phényléthyle, caractérisés par des odeurs fruitée et florale respectivement, sont les deux esters identifiés dans les extraits d'olives. Les olives de la région de Taza contiennent plus d'esters (11%) que celles provenant de Guercif (5%) et de Taounate (2%). Plusieurs alcools ont également été identifiés dans les extraits d'olives des trois régions et contribuent par des odeurs variées comme l'odeur de verdure pour les alcools en C6 (1-hexanol et (Z)-3-hexen-1-ol) issus de la voie des lipoxygénases (LOX), l'odeur florale fruitée caractéristique du 2-phényléthanol et l'odeur désagréable et de sueur pour le 1-heptanol. Les olives de la région de Guercif sont riches en terpènes alors que celles de la région de Taza sont caractérisées par des teneurs élevées en aldéhydes, alcools et esters. Les composés phénoliques identifiés sont le 4-éthylphénol et le gâicol (2-méthoxyphénol), composé odorant clé des olives vertes de

table. La Figure 4 illustre la variation des principaux composés odorants clés des olives vertes de table ($FD \geq 128$). Ainsi, les teneurs en (Z)-3-hexénal-hexanal varient légèrement selon l'origine géographique des olives alors qu'une concentration élevée en méthional (odeur de pomme de terre cuite) caractérise les olives de Guercif. Quant au (E,E)-2,4-décadiénel, ses teneurs sont légèrement plus élevées pour les olives de Taza et Guercif. Les olives de Taza peuvent également être reconnues par de faibles teneurs en gaïacol. Bien que la région de Guercif soit caractérisée par une proportion importante de terpènes, la

distribution des monoterpènes, de sesquiterpènes et terpènes oxygénés varient selon l'origine géographique. Ainsi, comme le montre la Figure 5, les olives de la région de Taza peuvent être reconnues par des teneurs importantes en α -pinène, α -ocimène et γ -terpinéol alors que la région de Guercif peut être caractérisée par des concentrations plus importantes de monoterpènes (β -myrcène, limonène et 2-méthyl-2-bornène), de terpènes oxygénés (β -linalool, α - et β -terpinéol) et de sesquiterpènes (β -caryophyllène et α -farnésène).

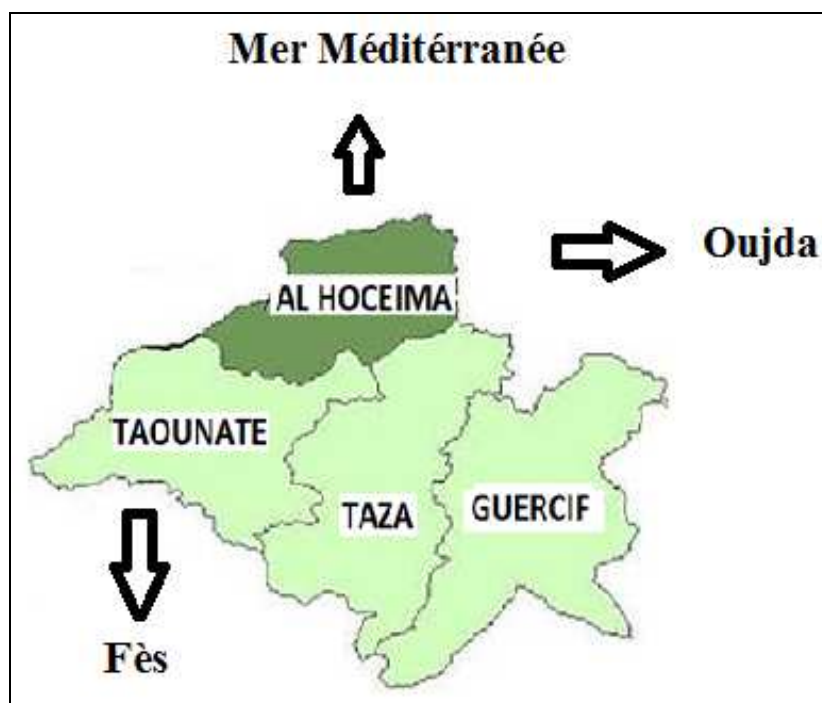


Figure 1 : Provinces de la Région Taza-Taounate-Al Hoceima du Maroc. (<http://www.ads.ma/index.php?id=1991>)

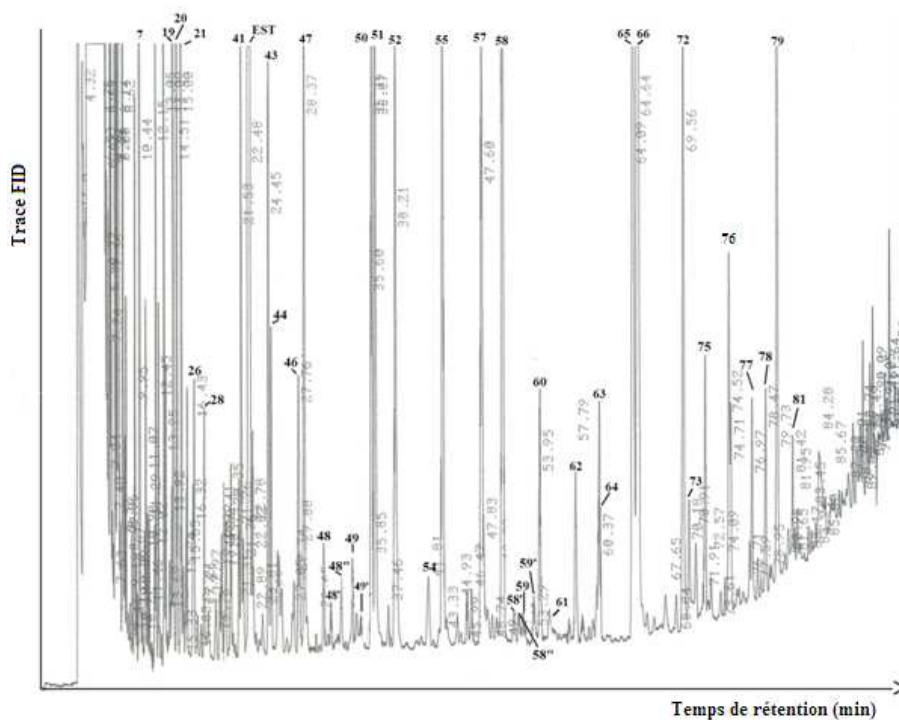


Figure 2 : Chromatogramme typique d'un extrait d'olives vertes (FID : détecteur à ionisation de flamme).

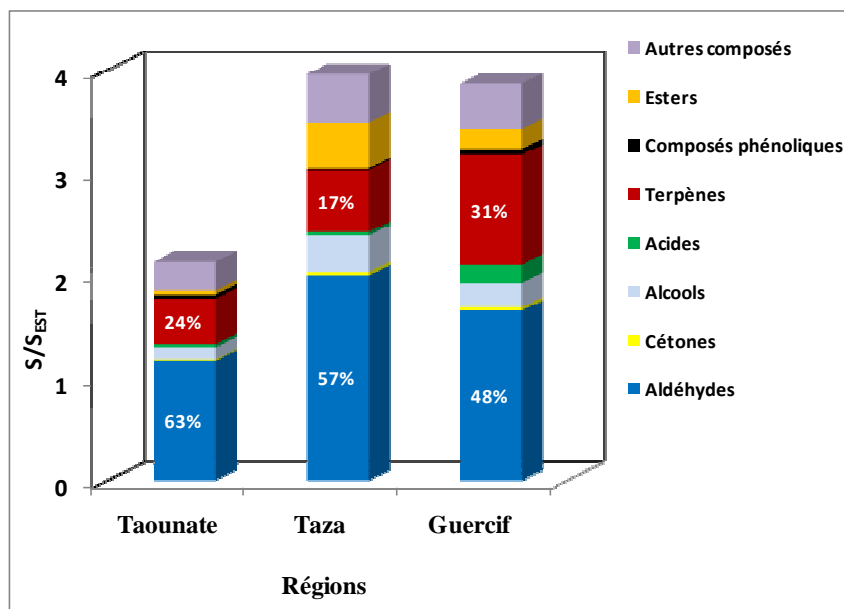


Figure 3 : Effet de l'origine géographique sur la composition aromatique des olives vertes. (S : surface du pic, S_{EST} : surface du pic du standard externe).

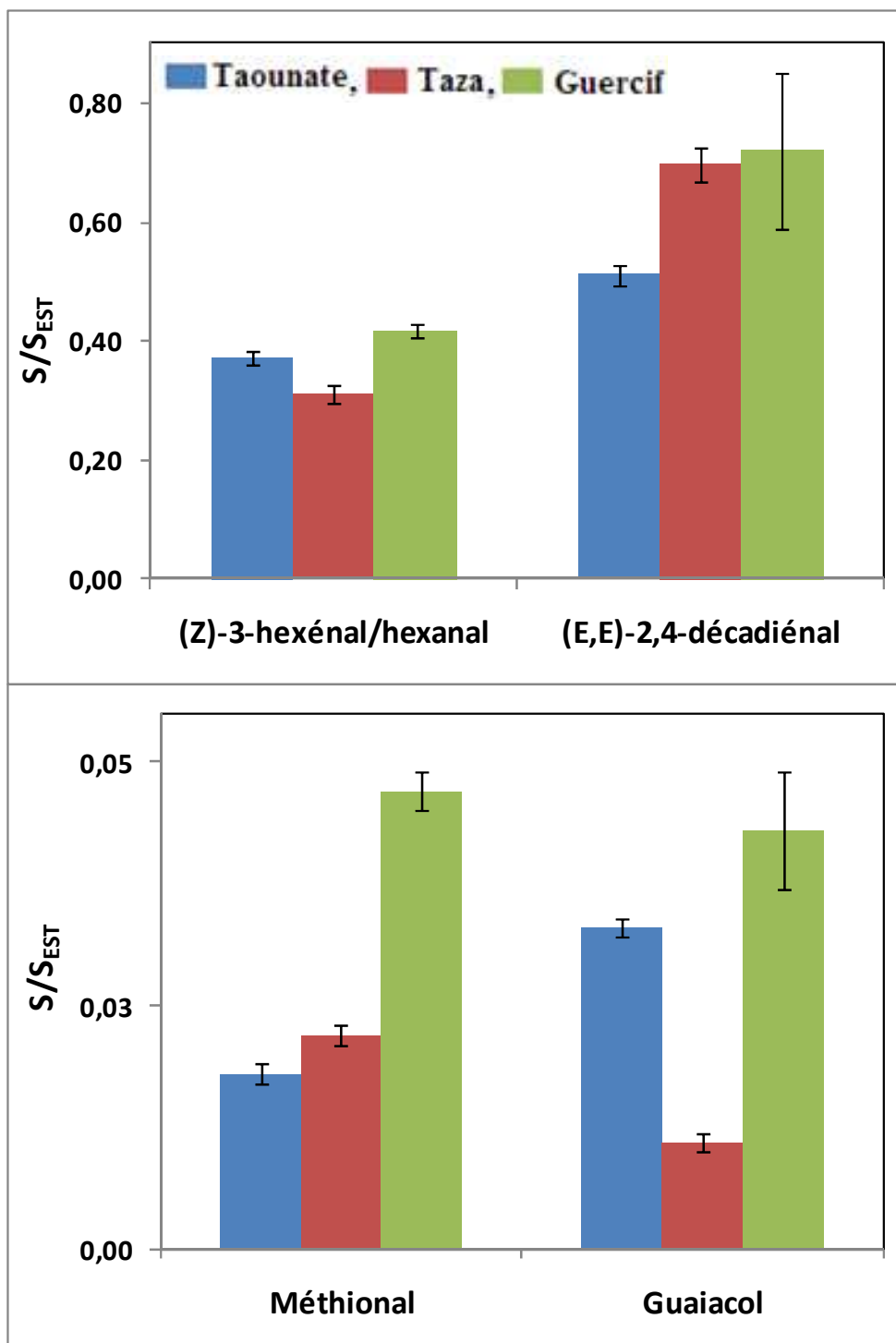


Figure 4 : Effet de l'origine géographique sur les arômes clés des olives vertes de table. (S : surface du pic, S_{EST} : surface du pic du standard externe).

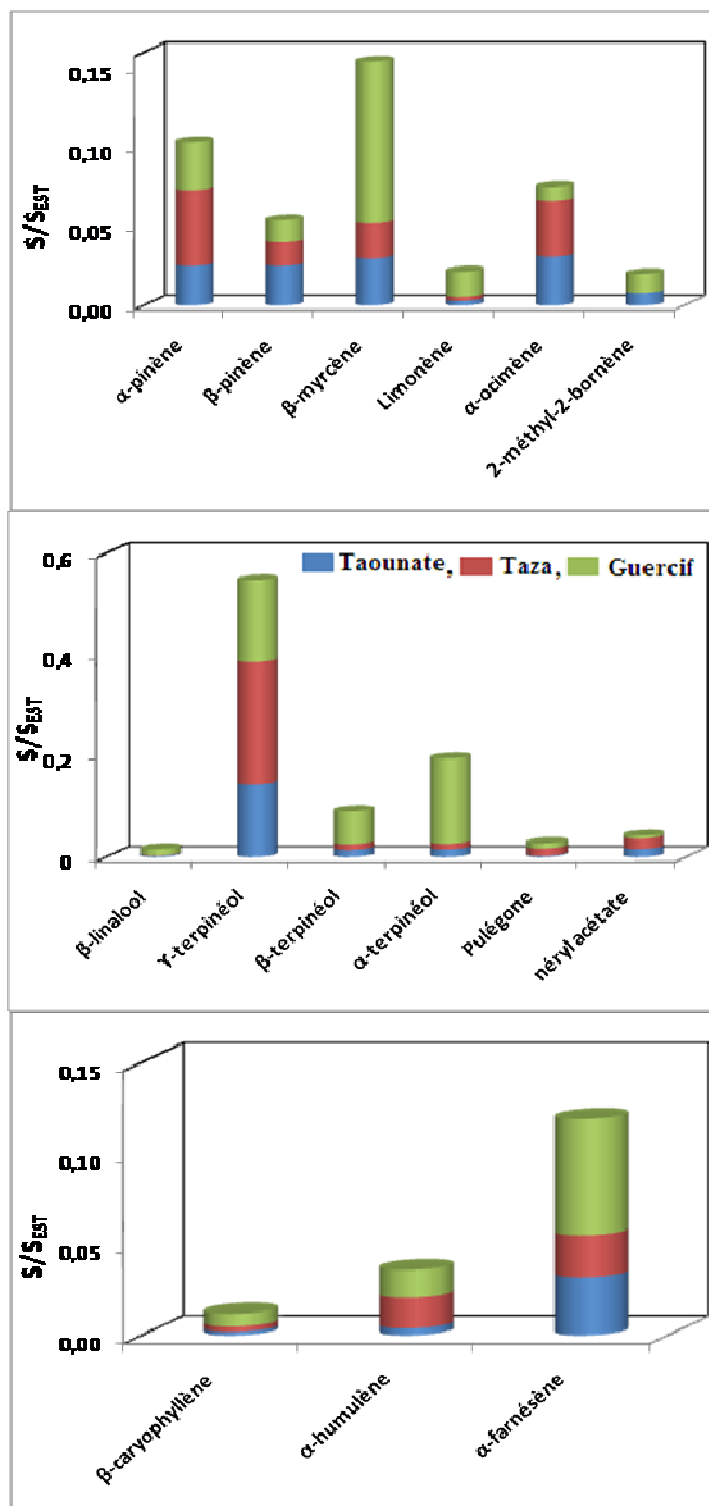


Figure 5 : Distribution des terpènes dans les olives vertes selon l'origine géographique. (S : surface du pic, S_{EST} : surface du pic du standard externe).

Tableau 1 : Composés volatils identifiés dans les olives vertes.

Composés	NP ^a	IK ^b	Identification ^c	Ions majeurs ^d	Odeur ^e
3-méthylbutanal	7	649	MS, RI, GCO	44(100),41(90),58(40),70(10)	Amande
2-méthylbutanal	9	662	MS, RI, GCO	41(100),57(90),58(54),49(25)	Cacahuète
3-méthylbutanol	21	711	MS, RI, GCO	55(100),42(90),41(75),43(75)	Amande
2-méthylbutanol	22	714	MS, RI, GCO	41(100),57(80),56(80),70(45)	Vernis
Pentanol	25	740	MS, RI, GCO	42(100),41(75),56(65),70(40)	-
Toluène	26	749	MS, RI, GCO	91(100),92(55),65(10),84(10)	Gaz
(Z)-3-hexéanal/hexanal	27	760	MS, RI, GCO	44(100),41(75),56(75),43(60)	Forte verdure
Diméthylsulfoxyde	28	781	MS, RI, GCO	63(100),78(75),45(35),61(25)	Désagréable
1-octène	29	789	MS	43(100),41(80),59(65),55(65)	Florale
Octane	30	795	MS, RI, GCO	43(100),41(40),57(30),85(30)	Désagréable
Furfural	31	800	MS	96(100),95(90),43(25),45(20)	-
Acide 3-méthylbutanoïque	32	808	MS, RI, GCO	60(100),43(60),41(40),45(25)	Fromage, sueur
(E)-2-hexéanal	33	821	MS, RI, GCO	41(100),42(60),39(55),69(50),55(48)	Forte verdure
(Z)-3-hexen-1-ol	34	837	MS, RI, GCO	41(100),67(65),55(45),42(25)	Vanille, verdure
1-hexanol	35	855	MS, RI, GCO	56(100),43(70),55(55),41(50)	Verdure, herbe coupé
1-hepten-3-ol	36	858	RI, GCO	-	Terreuse
Méthional	37	870	MS, RI, GCO	48(100),104(55),47(40),43(35)	Pomme de terre cuite
Styrène	41	897	MS	104(100),103(50),78(40),51(35)	Caoutchouc
1-butoxy-2-propanol	42'	923	MS	45(100),57(75),41(45),87(32)	Désagréable
(Z)-2-heptéanal	42"	928	MS, RI, GCO	41(100),55(65),83(55),57(50)	Solvant
Benzaldéhyde	43	932	MS, RI, GCO	105(100),106(100),77(85),51(35)	Amande
α-pinene	44	935	MS, RI, GCO	93(100),91(43),92(40),77(30)	Plante, citron
1-heptanol	45	947	MS, RI, GCO	41(100),56(95),70(90),43(90)	Désagréable, sueur
1-octen-3-one	46	959	MS, RI, GCO	55(100),70(75),43(40),41(30)	champignon
6-méthyl-5-hepten-2-one	46'	967	MS	43(100),57(70),41(55),55(45)	-
β-pinene	47	973	MS, RI, GCO	93(100),41(50),69(30),91(25)	Verdure fraîche
Octanal	47'	975	MS, RI, GCO	43(100),41(80),44(70),56(60)	Verdure, citron
β-myrcène	48	989	MS, RI, GCO	41(100),93(70),69(55),43(15)	Florale
acétate d'hexyle	48'	992	MS, RI, GCO	43(100),56(40),55(22),41(20)	Fruitée
Décane	48"	1000	GC, MS	43(100),57(90),41(45),71(30)	-
Alcool benzylique	49	1003	MS, RI, GCO	79(100),108(95),107(70),77(55)	Herbe, aromatique

phénylacétaldéhyde	49'	1005	MS, RI, GCO	91(100),92(25),120(25),65(20)	Florale, jasmin
m-cymène	50	1010	MS, RI, GCO	119(100),134(25),91(20),117(12)	Désagréable, noisette
Limonène	51	1019	MS, RI, GCO	67(100),68(95),93(90),79(50)	Verdure, fruitée
2-méthylundécathiol	51'	1026	MS	41(100),69(70),55(30),70(30)	-
α -ocimène	52	1036	MS	93(100),91(50),79(40),41(35)	Herbe
Υ -terpinene	52'	1043	MS	93(100),91(50),43(35),136(35)	Acre, piquante
Gaïacol	53	1063	MS, RI, GCO	109(100),124(85),81(45),53(20)	Mauvaises olive, phénolique
Acide 9-hexadécanoïque	53'	1065	MS	41(100),55(90),69(90),43(30)	Mandarine, fruitée
α -diméthyl-p-styrène	53''	1070	MS	117(100),132(90),115(55),91(40)	Epice fort
Nonanal	54	1076	MS, RI, GCO	57(100),41(90),43(80),56(65)	Verdure
β -linalool	54'	1080	MS, RI, GCO	91(100),92(60),71(45),41(40)	Coriandre
β -phényléthanol	55	1095	MS, RI, GCO	91(100),92(60),122(30),65(20)	Florale, fruitée
Υ -terpinéol	55'	1109	MS, RI, GCO	43(100),71(80),93(75),41(50)	Florale, citron
(Z)-2-nonéanal	56	1130	MS, RI, GCO	43(100),41(95),55(80),70(50)	Concombre
4-éthylphénol	57	1137	MS, RI, GCO	107(100),122(35),77(15),41(12)	Vieux
β -terpinéol	57'	1144	MS	59(100),93(80),121(50),43(50)	Ferment
1-nonanol	58	1150	MS	56(100),55(90),41(80),43(80)	-
α -terpinéol	58'	1170	MS, RI, GCO	59(100),93(60),121(50),136(45)	Ferment
Tridécène	58''	1178	MS	55(100),57(92),56(90),43(90)	Cacahuète
2-méthyl-2-bornène	59'	1200	MS	41(100),79(65),107(55),67(50),135(40)	-
Pulégone	59''	1203	MS	152(100),81(95),67(72),109(55)	Mentholée
(E)-2-décéanal	60	1223	MS, RI, GCO	43(100),41(90),55(75),70(70)	Coriandre, gras
Acétate de phényléthyle	61	1235	RI, GCO	104(100),43(60),91(20),65(10)	Florale
Acide nonanoïque	62	1241	MS	60(100),73(80),57(75),41(70)	Vanille, coriandre
2-décen-1-ol	63	1244	MS	57(100),43(65),41(55),55(45)	-
1-décanol	64	1255	MS	43(100),55(90),41(80),56(75)	-
(E,Z)-2,4-décadiéanal	65	1272	MS	81(100),41(40),55(25),67(20)	Huile de paraffine
(E,E)-2,4-décadiéanal	66	1287	MS, RI, GCO	81(100),41(40),55(25),67(20)	Coriandre, huile de Paraffine
2-méthyl-1-hexadécanol	67'	1315	MS	43(100),68(70),57(60),42(45)	Médicament
Acétate de néryle	72	1365	MS	69(100),41(90),43(80),68(45)	Coriandre
β -caryophyllène	77	1417	MS, RI, GCO	41(100),93(75),69(70),91(60)	Friture
α -humulène	78	1447	MS	93(100),91(95),105(93),133(79)	-

α -farnésène	79	1483	MS, RI, GCO	93(100),41(90),55(65),69(60)	Cuisson de légumes
(E)-nérolidol	81	1553	MS, RI, GCO	69(100),41(90),43(70),93(65)	Huile de voiture

^aGC-MS identification confirmée par la comparaison des indices de rétention des composés standards commerciaux suspectés et les arômes présents dans l'extrait de l'olive; ^bGCO identification confirmée par la comparaison des odeurs des composés standards commerciaux suspectés et les arômes présents dans l'extrait d'olive; ^cIndice de Rétention (Indice de Kovats); ^eConcentrations (moyenne \pm écart type, n=12) estimées en équivalents EST, considérant que le pourcentage de recouvrement est de 100% (2 mg/l quand le rapport des surfaces = 1)

DISCUSSION

Sur le plan socio-économique, plusieurs régions au Maroc se basent essentiellement sur les produits agricoles et leurs dérivés. La région Taza-Al Hoceïma-Taounate et particulièrement les provinces de Taza, Guercif et Taounate (trois provinces sur les quatre de la région) sont connues pour la culture de l'olivier et la production d'olives de table et de l'huile d'olive. En effet, le secteur oléicole contribue à hauteur de 5% du PIB agricole et représente 15% des exportations de produits agro-alimentaires. Afin de promouvoir les produits typiques de cette région marocaine et en particulier l'huile d'olive et les olives de tables, une meilleure connaissance de la matière première (les olives fraîches) s'avère indispensable. Dans cette étude, les principaux composés odorants clés des olives de table ont été identifiés par GC-FID-0 et GC-MS et l'impact de l'origine géographique a été mis en évidence. Les aldéhydes et les terpènes constituent la fraction importante de ces substances volatiles (74-87%). La classe des aldéhydes est représentée essentiellement par les dérivés de l'oxydation des lipides. En effet, le constituant majeur des extraits d'olives des trois régions est le (E,E)-2,4-décadiénal ($S/S_{EST} \sim 0.51-0.72$, selon la région soit 18 à 24% des composés volatils détectés). Des teneurs élevées en (E,E)-2,4-décadiénal dans les olives de table marocaines ont été rapportées

(Iraqi et al., 2005 ; Collin et al., 2008). Récemment, El Hazzat et al. (2014) ont également montré que cet aldéhyde est le composé majeur des extraits d'olives de la région de Guercif et la proportion de cet aldéhyde dépend du stade de maturation du fruit. Du point de vue quantitatif, le second pic majeur après le (E,E)-2,4-décadiénal correspond au (Z)-3-hexénal/hexanal. Bien que les deux aldéhydes ne soient pas séparés sur la colonne CP-SIL-5CB utilisée, les analyses par GC-MS ont montré que l'hexanal est le composé majeur. Des résultats similaires ont été rapportés par Iraqi et al. (2005) ; ils ont aussi montré que l'impact sensoriel de l'odeur verdure est dû principalement au (Z)-3-hexénal même si la concentration de l'hexanal est plus importante. Selon Nielsen et al. (2004), l'oxydation enzymatique de l'acide linoléique produirait plus d'hexanal, heptanal, (E)-2-hepténal, (E)-2-octénal, (E,E)-2,4-décadiénal, pentanol et hexanol alors que des quantités plus élevées de (E)-2-penténal, (E)-2-hexénal, (E,Z)-2,4-heptadiénal, (E,E)-2,4-heptadiénal, et butanol sont formées par oxydation de l'acide linoléique. Dans cette étude, plus que 34% des composés volatils détectés sont représentés par les produits d'oxydation de l'acide linoléique: hexanal, hexanol, hexylacétate et (E,E)-2,4-décadiénal.

Les terpènes constituent aussi une des fractions les plus importantes dans les olives

marocaines. La plupart de ces composés volatils sont odorants et apportent différentes notes olfactives aux extraits des olives. Les terpènes ont également été détectés dans les olives de tables vertes et noires (Iraqi et al., 2005, Collin et al., 2008, Sansone-Land et al., 2014) ainsi que dans l'huile d'olive vierge (Kalogeropoulos et al., 2014). En effet, l' α -farnesène, caractérisé par une odeur de légumes cuits est un arôme clé des olives vertes de table (Iraqi et al., 2005) et il a été souligné comme constituant majeur des olives mûres (Sansone-Land et al., 2014). El Hazzat et al. (2014) ont aussi montré que les teneurs en α -farnésène augmentent au cours de la maturation du fruit alors que celles du β -caryophyllène et α -humulène diminuent.

En accord avec les résultats d'Iraqi et al. (2005) et El Hazzat et al. (2014), des composés issus de la dégradation des acides aminés ont été détectés dans tous les échantillons d'olives. Ainsi, le méthional formé via la dégradation thermique ou enzymatique de la méthionine et le phénylacétaldéhyde et l'acétate de phényléthyle issus de la dégradation de phénylalanine ont été mis en évidence dans tous les échantillons analysés. Par ailleurs, cette étude a montré que les teneurs en méthional sont plus élevées dans les extraits d'olives provenant de Guercif. Iraqi et al. (2005) ont également montré que le méthional (odeur de pomme de terre cuite), l'acétate de phényléthyle (odeur florale) et le phénylacétaldéhyde (odeur florale-jacinthe) contribuent à l'arôme des olives vertes de tables avec des facteurs de dilutions respectifs de 128, 64 et 32. Récemment, El Hazzat et al. (2014) ont montré que les teneurs de ces composés augmentent au cours de la maturation du fruit.

Des teneurs faibles en gaïacol (odeur de mauvaise olive) caractérisent les olives

provenant de Taza. Ce composé phénolique a été identifié comme arôme clé des huiles d'olives provenant de Turquie (Kesen et al., 2013) et des olives marocaines (Iraqi et al., 2005); ces teneurs dépendent du stade de maturation du fruit (El Hazzat et al., 2014). Nos résultats ont montré que la composition volatile peut caractériser l'origine géographique des olives. En effet, les terpènes caractérisent les olives de la région de Guercif alors que celles de Taza se distinguent par des teneurs élevées en aldéhydes alcools et esters. Ouni et al. (2011) et Vichi et al. (2003) ont aussi rapporté que les composés volatils peuvent servir de marqueurs de l'origine géographique de l'huile d'olive vierge. La fraction volatile de l'huile d'olive vierge tunisienne de la région de Sfax se caractérise par l' α -copaène (24.5%) et (E)-2-hexénal (23.9%) alors que celle de la région de Jbel Rihan se distingue par la prédominance de trois aldéhydes: (E)-2-hexénal (16.3%), (E,Z)-2,4-heptadiéanal (11.8%), décéanal (53.7%) (Ouni et al., 2011). Récemment, Romero et al. (2015) ont également rapporté que la fraction volatile et les composés phénoliques de l'huile d'olive vierge extra de Chili dépendent de l'origine géographique, de la saison et du stade de maturation.

Conclusion

La fraction volatile identifiée dans les échantillons d'olives vertes en provenance de Taza, Taounate et Guercif s'est révélée riche en aldéhydes (57%-63%) et en terpènes (24%-31%). Les principaux aldéhydes identifiés dans tous les échantillons des trois régions sont le (E,E)-2,4-décadiéanal (coriandre-huile de paraffine) et les (Z)-3-hexéanal/hexanal (verdure), composés identifiés comme arômes clés des olives vertes de table marocaines. De point de vue quantitatif, les olives de la région de Guercif et Taza sont plus riches en arômes

que celles en provenance de Taounate. Les olives de la région de Taza sont riches en aldéhydes alcools et esters alors que ceux de la région de Guercif se qualifient par une proportion importante de terpènes. Le profil des arômes pourrait être exploité pour l'identification de l'origine géographique des olives marocaines et comme marqueur de traçabilité. De plus, cette diversité dans la composition aromatique de la matière première (olives vertes) peut avoir un impact sur le produit final.

Conflit d'intérêt

Les auteurs déclarent n'avoir aucun conflit d'intérêt personnel ou professionnel concernant ce manuscrit.

Contributions des auteurs

N. El H. : échantillonnage, extraction et analyse des arômes par GC-FID-O, rédaction du manuscrit. R.I.: Analyse GC-O, Contribution à l'identification des arômes par GC-MS et à la rédaction du manuscrit. A.B.: Encadrement du travail de recherche, identification des arômes par GC-MS, correction du manuscrit.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (Cité d'Innovation-USMBA) pour les analyses GC-MS. Nos remerciements sincères s'adressent aussi à Monsieur Pierre Roland-Gosselin (Thermo Fisher Scientific, France) pour le don du logiciel ChromQuest et pour l'assistance technique.

REFERENCES

- Angerosa F, Harwood IJ, Aparicio R. 2000. Handbook of Olive Oil, Analysis and Properties. Gaithersburg, Maryland, USA. *Aspen Publ Inc.*, 355-372.
- Angerosa F, Mostallino R, Basti C, Vito R. 2001. Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *J. Agric. Food Chem.*, **72**: 19-28. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00194-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00194-1).
- Angerosa F, Servilib M, Selvaggini R, Taticchi A, Esposto S, Montedoro GF. 2004. Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. Chrom. A.*, **1054**: 17-31. DOI: <http://dx.org/10.1016/j.chroma.2004.07.093>.
- Araghipour N, Jennifer C, Koot A, Akkermans W, Rojas JMM, Beauchamp J, Wisthaler A, Tilmann D, Downey G, Guillou C, Mannina L, Ruth S. 2008. Geographical origin classification of olive oils by PTR-MS. *J. Agric. Food Chem.*, **108**: 374-383. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.056>.
- Ben Temime S, Campeol E, Cioni PL, Daoud D, Zarrouk M. 2006. Volatile compounds from Chétoui olive oil and variations induced by growing area. *Food Chem.*, **99**: 315-325. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.046>.
- Bouseta A, Collin S. 1995. Optimized Likens-Nickerson methodology for quantifying honey flavours. *J. Agric. Food Chem.*, **43**: 1890-1897. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf00055a025>.
- Campeol E, Flamini G, Chericoni S, Catalano S. 2001. Volatile compounds from tree cultivars of *Olea europea* from Italy. *J. Agric. Food Chem.*, **49**: 5409-5411. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf010455n>.
- COI. 2011. Statistic of Table olive's World Production Available at: <http://www.Internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-oliveoil-figures>.
- Collin S, Nizet S, Muls S, Iraqi R, Bouseta A. 2008. Characterization of Odor-Active

- Compounds in Extracts Obtained by Simultaneous Extraction/Distillation from Moroccan Black Olives. *J. Agric. Food Chem.*, **56**: 3273–3278. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf073488>.
- El Hazzat N, Iraqi R, Bouya D, Bouseta A. 2014. Relationship between fruit ripening and aroma compounds of olives from Guercif area in Morocco. *South Asian J. Exp. Biol.*, **4**(5): 252-260. <http://sajeb.org/index.php/sajeb/article/view/19515/9683>.
- Grosch W. 1993. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. *Trends. J. Agric. Food Chem.*, **23**: 68-73. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0924-2244\(93\)90187-F](http://dx.doi.org/10.1016/0924-2244(93)90187-F)
- Iraqi R, Vermeulen C, Benzekri A, Bouseta A, Collin S. 2005. Screening for key-odorants in Moroccan green olives by gas chromatography-olfactometry/aroma extract dilution analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **53**: 1179–1184. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf040349>.
- Kalogeropoulos N, Andriana C, Kaliora, Artemiou A, Giogios J. 2014. Composition, volatile profiles and functional properties of virgin olive oils produced by two-phase vs. three-phase centrifugal decanters. *Food Sci. Techn.*, **58**: 272-279. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.052>.
- Kalua CM, Allen MS, Bedgood Jr DR, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K. 2007. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *J. Agric. Food Chem.*, **100**: 273–286. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.059>.
- Kesen S, Kelebek H, Sen K, Ulas M, Selli S. 2013. GC–MS–olfactometric characterization of the key aroma compounds in Turkish olive oils by application of the aroma extract dilution analysis. *Food Res. Int.*, **54**: 1987-1994. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.09.005>.
- Masi E, Romani A, Pandolfi C, Heimlera D, Mancuso S. 2014. PTR-TOF-MS analysis of volatile compounds in olive fruits. *J Sci Food Agric.*, **95**(7): 1428-1434. DOI: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jsfa.6837>.
- Nielsen GS, Larsen LM, Poll L. 2004. Formation of volatile compounds in model experiments with crude leek (*Allium ampeloprasum* Var. Lancelot) enzyme extract and linoleic acid or linolenic acid. *J. Agric. Food Chem.*, **52** (8): 2315-21. . DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf030600f>.
- Ouni Y, Flamini G, Issaoui M, Nabil BY, Cioni PL, Hammami M, Douja D, Zarrouk M. 2011. Volatile compounds and compositional quality of virgin olive oil from Oueslati variety: Influence of geographical origin, Food Chemistry **124**:1770–1776; Doi:10.1016/j.foodchem.2010.08.023.
- Perez AG, Luaces P, Rios JJ, Garcia JM, Sanz C. 2003. Modification of volatile compound profile of virgin olive oil due to hot-water treatment of olive fruit. *J. Agric. Food Chem.*, **51**(22): 6544–6549. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.015>.
- Romero N, Saavedra J, Tapia F, Sepúlveda B, Aparicio R. 2015. Influence of agroclimatic parameters on phenolic and volatile compounds of Chilean virgin olive oils and characterization based on geographical origin, cultivar and ripening stage. *J. Sci. Food Agric.* doi: 10.1002/jsfa.7127.
- Sansone-Land A, Takeoka G, Shoemaker G. 2014. Volatile constituents of commercial

- imported and domestic black-ripe table olives (*Olea europaea*). *J. Agric. Food Chem.*, **149**: 285–295. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.090>.
- Tanouti K, Serghini-Caid S, Sindic M, Wathélet JP, Bouseta A, Elamrani A. 2012. Volatile Compounds, Profiles of Virgin Olive Oils Produced In the Eastern Morocco: Oxidative Stability and Sensory Defects. *J. Food Res.*, **1**(4): 194-206. DOI: <http://dx.doi.org/10.5539/jfr.v1n4p194>.
- Vichi S, Castellote AI, Pizzale L, Conte LS, Buxaderas S, Lopez-Tamames E. 2003. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *J. Chrom. A.*, **983**: 19-33. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01691-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01691-6).