

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderahmane MIRA de Bejaia  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département de Biologie Physico-Chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

*Magister*

En Biologie

Option : **Biochimie Appliquée aux Substances Végétales  
Bioactives**

*Thème*

**Caractéristiques physico-chimiques et activité  
antioxydante de quelques huiles d'oléastres  
(*Olea europaea* var. *oleaster*) de la région de Béjaïa**

*Présenté par*

**M<sup>elle</sup> BOUCHEFFA Saliha**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	M <sup>r</sup> ATMANI D.	Professeur (Université de Bejaia)
<b>Promoteur :</b>	M <sup>r</sup> TAMENDJARI A.	Maître de Conférence (Université de Bejaia)
<b>Examineurs :</b>	M <sup>me</sup> BEDJOU F.	Maître de Conférence (Université de Bejaia)
	M <sup>r</sup> IGUEROUADA M.	Professeur (Université de Bejaia)

*Année 2011*

# Remerciements

*Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance sont adressés à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier en premier lieu le Docteur A. TAMANDJARI d'avoir accepté de m'encadrer et de me diriger. Je ne saurais jamais oublier sa disponibilité. Sa compétence et ses recommandations continues pour moi, me furent très inestimables. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent également au professeur D. ATMANI pour m'avoir fait l'honneur en présidant ce jury. Mes remerciements vont également à M<sup>me</sup>. le Docteur F. BEDJOU et Mr. le Professeur M. IGUER-OUADA qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M<sup>me</sup> H. KADJI qui ma fait profiter de ces conseils statistiques. Sa gentillesse et sa disponibilité m'ont particulièrement touchée.*

*Mes plus vifs remerciements vont également à M<sup>elle</sup> F. LAINCER et M<sup>me</sup> R. LEHOUCHE pour leurs aides utiles et précieuses ainsi que pour toutes leurs qualités humaines.*

*Je tiens également à remercier M<sup>elle</sup> A. AIDLI, M<sup>elle</sup> L. DEFLAOUI, M<sup>me</sup> S. TAMENDJARI, et les membres du corps technique de la faculté de biologie techniciens et ingénieurs de laboratoire particulièrement M<sup>me</sup> KHERBACHI.*

*Mes remerciements vont également Mr. SEBAI, le directeur de l'I.T.A.F.V. de Takerietz pour son accueil, sa disponibilité et ses discussions enrichissantes. Merci à Mr Z. SEBAI pour son aide et ses conseils. Pour tous le personnel de la ferme, un grand merci.*

*Je désire témoigner ma reconnaissance au personnel du laboratoire du développement et de recherche de CEVITAL. Particulièrement, à Mr BENCHALAL, Mr S. HEDJAL et Mr M. HMITRI. Je remercie également le Docteur M. BOUCHEFA et le Docteur MOALEKE.*

*Eternelle reconnaissance à Nassima et sa famille qui m'ont aidé à faire la récolte à Sidi Aich. Merci à toi Nassima qui m'à toujours été une sœur formidable, merci pour toute chose partagée. Merci Anissa, Amel et Fadila pour vos encouragements et amitié.*

*Merci à mon cousin le Pr BOUCHEFFA Yousef qui m'a encouragé et suivi pendant toute la durée de mon travail. Je ne pourrai jamais vous remercier assez.*

*♣ Je voudrais finalement remercier mes parents à qui je dois tant ♣*

# Dédicaces

*A Mes très chers parents*

*A mes très chers frères*

*« Loucif, Fatmah, Mourad, Khoudir, Athmane et Khaled »*

*A mes belles sœurs*

*A mes neveux et nièces*

*Et*

*A mes amies.*

# Sommaire

*Liste des abréviations*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

**Introduction** ..... 1

## **I : Synthèse bibliographique**

<b>I.1. Olivier sauvage et cultivé</b> .....	3
I.1.1 Historique et origine botanique .....	3
I.1.2. Domestication.....	3
I.1.3. L'olivier sauvage .....	4
I.1.4. L'olivier cultivé .....	5
I.1.5. Critères d'identification de la forme sauvage et cultivée de l'olivier.....	6
<b>I.2. Olive et huile d'olive (sauvage et cultivé)</b> .....	7
I.2.1. L'olive .....	7
I.2.1.1 Structure et caractéristiques.....	7
I.2.1.2 Composition chimique du fruit .....	7
I.2.2. Huile d'olive.....	8
I.2.3. Classification de l'huile d'olive.....	8
I.2.4. Composition biochimique de l'huile .....	8
I.2.4.1. La fraction saponifiable .....	8
I.2.4.1.1. Les glycérides .....	8
I.2.4.1.2. Les acides gras .....	8
I.2.4.2. La fraction insaponifiable.....	9
I.2.4.2.1. Les tocophérols.....	9
I.2.4.2.2. Les pigments .....	10
I.2.4.2.3. Les substances aromatiques.....	11
I.2.4.2.4. Les stérols .....	11
I.2.4.2.5. Les hydrocarbures .....	11
I.2.4.2.6. Les composés phénoliques .....	12
I.2.5. Composés phénoliques impliqués dans l'amertume de l'huile d'olive..	15

<b>I.3. Paramètres de caractérisation variétale</b> .....	17
I.3.1. Caractères liés aux fruits .....	17
I.3.2. Caractères lié à la composition de l'huile d'olive .....	17
<b>I.4. Stabilité oxydative et antioxydants de l'huile d'olive</b> .....	25
I.4.1. Effet du profile en acides gras sur la stabilité oxydative de l'huile .....	25
I.4.2. Stabilité oxydative lié a la présence d'antioxydants.....	26
I.4.3. Méthodes d'évaluation de la capacité antioxydante .....	27

## **II: Matériel et Méthodes**

<b>II.1. Matériel végétal</b> . .....	29
<b>II.2. Récolte et extraction</b> .....	31
<b>II.3. Déterminations sur les fruits</b> .....	31
II.3.1. Analyses pomologiques .....	31
II.3.2. Indices de maturité .....	31
II.3.3. Humidité des fruits.....	32
II.3.4. Détermination de la teneur en huile des olives .....	32
<b>II.4. Détermination des indices de l'huile</b> .....	32
II.4.1. Indice de réfraction .....	32
II.4.2. Mesure de l'acidité .....	33
II.4.3. L'indice de peroxyde .....	33
II.4.4. Absorbance dans l'ultraviolet .....	34
<b>II.5. Composition en acides gras des huiles</b> .....	34
<b>II.6. Dosages des pigments</b> .....	35
<b>II.7. Détermination des tocophérols</b> .....	35
<b>II.8. Dosage des composés phénoliques</b> .....	35
II.8.1. Méthode colorimétrique .....	35
II.8.1.1. Extraction des polyphénols totaux .....	35
II.8.1.2. Dosage des polyphénols totaux .....	36
II.8.1.3. Dosage des <i>ortho</i> -diphénols .....	36
II.8.2. Détermination des composés phénoliques par HPLC .....	36
II.8.3. Détermination de l'indice d'amertume .....	37
<b>II.9. Stabilité oxydative des huiles</b> .....	37

<b>II.10. Etude de l'activité antioxydante</b> .....	38
II.10.1. Activité antiradicalaire de l'huile contre le radical DPPH.....	38
II.10.2. Activité antioxydante des extraits méthanoliques.....	38
II.10.2.1. Activité antiradicalaire contre le radical DPPH .....	38
II.10.2.2. Activité antiradicalaire contre le radical ABTS <sup>+</sup> .....	38
II.10.2.3 Pouvoir réducteur des extraits méthanoliques (FRAP).....	39
<b>II.11. Etude statistique</b> .....	40

### **III: Résultats et discussion**

<b>III.1. Déterminations sur les fruits</b> .....	41
III.1.1. Indice de maturité .....	41
III.1.2. Analyses pomologiques .....	41
III.1.2.1. Le fruit .....	43
III.1.2.2 Le noyau .....	43
III.1.2.3 Résultats de la CAH .....	44
III.1.3. Teneur en eau des olives sauvages .....	46
III.1.4. Rendement en huile .....	46
<b>III.2. Indices de qualité des huiles</b> .....	48
III.2.1. Indice de réfraction .....	48
III.2.2. Acidité .....	48
III.2.3. Indice de peroxyde .....	49
III.2.4. Absorbance dans l'ultraviolet .....	50
<b>III.3. La composition en acides gras</b> .....	51
<b>III.4. Pigments</b> .....	54
III.4.1. Les chlorophylles .....	54
III.4.2. les caroténoïdes.....	55
<b>III.5. Les tocopherols</b> .....	56
<b>III.6. Les composés phénoliques</b> .....	59
III.6.1. Dosage colorimétrique .....	59
III.6.1.1. Polyphénols totaux .....	59
III.6.1.2. <i>Ortho</i> -diphénols .....	60
III.6.2. Détermination des phénols des huiles d'olives sauvages par HPLC ...	61
III.6.3. Indice d'amertume .....	70
<b>III.7. Stabilité oxydative des huiles</b> .....	71

<b>III.8. Activité antioxydante</b> .....	74
III.8.1. Activité antiradicalaire de l'huile contre le radical DPPH .....	74
III.8.2. Activité antioxydante des extraits méthanolique .....	78
III.8.2.1 Activité antiradicalaire contre le radical DPPH .....	78
III.8.2.2 Activité antiradicalaire contre le radical ABTS <sup>+</sup> .....	80
III.8.2.3 Pouvoir réducteur des extraits méthanoliques (FRAP).....	82
<b>Conclusion</b> .....	84
<b>Références bibliographiques</b> .....	87
<b>Annexes</b>	

# *Introduction*

## *Introduction*

L'intérêt croissant pour la santé dont fait preuve notre société, explique le développement de l'industrie oléicole et l'augmentation de la consommation de l'huile d'olive dans le monde, en particulier dans la région méditerranéenne où la culture de l'olivier s'étend au même rythme que la civilisation.

L'amélioration qualitative de l'huile gagne à bénéficier de plus d'effort de recherche et la valorisation de la richesse du patrimoine oléicole. Pour parvenir à cela, encore faut-il effectuer le choix judicieux du matériel végétal le mieux adapté aux conditions locales et le sélectionner (au plan quantitatif et qualitatif) afin de surmonter les restrictions inhérentes au développement de ce secteur.

L'Algérie dispose d'importantes ressources oléicoles peu ou pas valorisées jusqu'ici. Les oléastres, dont l'infertilité avec les cultivars est connue, ont joué un rôle clé dans la diversification variétale. Ancêtres sauvages des oliviers, ils présentent un patrimoine génétique extrêmement riche qui constitue une ressource précieuse pour l'amélioration future des variétés d'oliviers cultivées, notamment en ce qui a trait aux caractères d'adaptation locale et de résistance aux maladies (Breton, 2002).

Cependant, l'oléastre a toujours été considéré comme porte greffe ou pour l'appropriation de nouvelles terres, soit délaissé, abandonné aux incendies quand il n'est pas indécemment coupé pour son bois ou pour alimenter le bétail. En Australie, certains oléastres produisent des huiles aux caractéristiques organoleptiques excellentes et constituent une source potentielle de cultivars supérieurs pour l'industrie oléicole (Wirthensohn *et al.*, 2001). En Tunisie, ces ressources ont suscité un intérêt considérable. Les études effectuées sur l'huile extraite des olives sauvages tunisiennes, montrent que les facteurs d'ordre génétique et le stade de maturité des fruits s'adjugent une place de choix dans la définition de la qualité de cette huile (Baccouri *et al.*, 2008).

De vastes espaces incultes sont occupés par l'oléastre à Béjaïa, ces ressources n'attirent quasiment l'intérêt de personne. Son huile dont on ne sait pratiquement rien de ses vertus, peut être produite en grande quantité puisque il en est une espèce autochtone, qui n'a jamais bénéficié d'intervention humaine pour se propager. Ces ressources, peuvent, si elles sont sérieusement prises en charge, donner un sérieux coup de fouet à la filière oléicole qui endure des faibles rendements en raisons du vieillissement du verger, de la sécheresse ayant sévi durant les deux dernières décennies et la non maîtrise des conduites culturales qui constituent l'une des préoccupations de l'oléiculteur (Hamdi et Khandixhe, 2008).

Dans ce cadre, il est intéressant d'étudier cette huile pour permettre sa valorisation et connaître ainsi ses bienfaits nutritionnels et thérapeutiques. Pour cela, nous avons entrepris ce présent travail dans le but de caractériser l'huile extraite des fruits de dix oléastres de la région de Bejaia.

La première partie de ce travail consiste en une synthèse bibliographique sur l'oléastre et l'olivier cultivé, le fruit, la composition et la qualité de l'huile, les paramètres permettant une distinction variétale, les antioxydants et les méthodes d'évaluation de la capacité antioxydante.

La deuxième partie, expérimentale, est consacrée à l'étude des caractères biométriques des fruits, la détermination des indices de qualité de l'huile, la composition en acides gras, le dosage des composés phénoliques (polyphénols totaux et *ortho*-diphénols) et des pigments, l'identification des tocophérols et des composés phénoliques individuels par HPLC, l'estimation de la stabilité oxydative (Rancimat) ainsi que l'évaluation de l'activité antioxydante de l'huile et des extraits méthanoliques des échantillons d'huile d'oléastres.

*Synthèse*  
*Bibliographique*

## I.1. Olivier sauvage et cultivé

### I.1.1. Historique et origine botanique

Les formes cultivée et sauvage de l'olivier sont considérées comme deux variétés de la sous espèce *Olea europaea* appartenant à la famille des *Oleaceae*. (Zohary, 1994; Médail *et al.*, 2001). Le type sauvage, un complexe de formes non cultivées et chétif, classé conventionnellement comme *Olea europaea* var. *oleaster* ou *sylvestris*, est un composant de la végétation thermophile méditerranéenne (Bronzini *et al.*, 2002; Breton *et al.*, 2006).

Bien que l'origine de ces deux variétés soit obscure, plusieurs hypothèses ont été suggérées. Des noyaux et du bois carbonisés d'oliviers ont été trouvés dans beaucoup d'emplacements archéologiques au Proche Orient datant de 8000 ans avant Jésus-Christ, et les évidences indirectes suggèrent l'utilisation des olives sauvages par l'homme depuis le septième millénaire avant Jésus-Christ (Firestone, 2005). L'expansion de l'olivier a été stimulée par des facteurs climatiques et anthropiques (Terral et Arnold-Simard, 1996).

L'huile d'olive a été utilisée en tant que carburant de lampe, et comme lubrifiants ; le fruit a été facilement traité par la salaison, et le bois employé pour la boiserie et comme carburant (Terral *et al.*, 2004). L'huile servait aussi dans la fabrication des parfums et onguents dans les industries crétoises et mycéniennes. Les olives sauvages plutôt que cultivées ont été apparemment préférées, et étaient employées pour des préparations médicinales (Firestone, 2005).

En Algérie, l'oléastre véritable aurait existé depuis des millénaires avant notre ère, mais aucune indication ne permet d'en comprendre l'évolution (Mendil et Sebai, 2006). Son importance dans l'alimentation des anciens habitants de Djerba, en Tunisie, qui, en pressant ses fruits, obtenaient de l'huile, a été déjà citée (Boudribila, 2004).

### I.1.2. Domestication

La diversification variétale des espèces cultivées résulte du processus de domestication qui se fonde sur des déterminants biologiques et des faits sociaux (Gepts, 2004).

L'apprentissage de la propagation végétative a permis à l'arboriculture fruitière de se développer. Des preuves archéologiques indiquent que parmi les premiers arbres fruitiers cultivés par l'homme se trouvaient l'olivier, la vigne et le figuier (Goor, 1962). Les trois espèces signalées ont en commun leur propagation végétative facile par des procédés simples

(boutures, rejets, souquets et semis) qui exigent, en général, des propagules de taille relativement grande (COI, 2000).

Les évidences archéologiques, géographiques et biologiques rendent compte que l'olivier cultivé dérivait de la domestication de l'oléastre avant 6000 ans au Proche Orient et dans la péninsule ibérique et s'est probablement réalisée sur de longues périodes (Terral, 2000; Besnard *et al.*, 2001). La domestication était multi-locale; plusieurs origines ont été suggérées en Tunisie, Algérie, Corse, Maroc, Italie, Palestine et France, car les cultivars partagent des ressemblances génétiques avec les oléastres locaux de ces régions (Breton *et al.*, 2008).

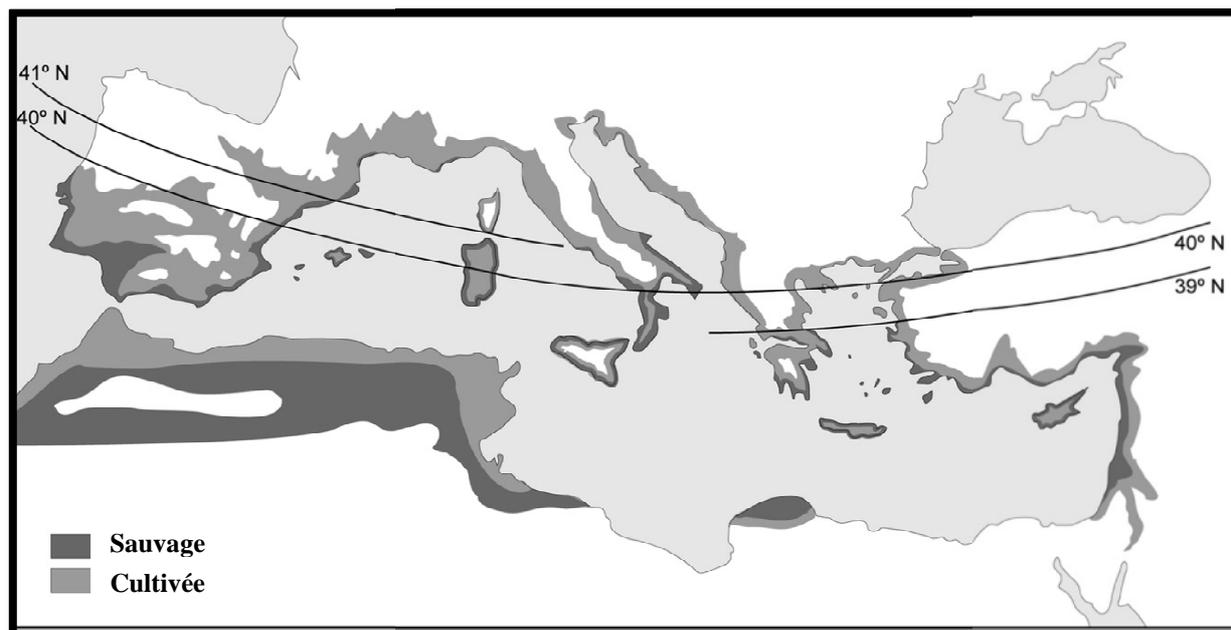
On peut raisonnablement penser que les premiers oléiculteurs ont choisi dans des bois des oliviers sauvages améliorés par sélection, des individus qui ont retenu leur attention en raison de quelques caractéristiques utiles (Terral et Arnold-Simard, 1996; Besnard et Bervillé, 2000). Actuellement, les variétés cultivées diffèrent des oléastres par la taille supérieure et la teneur en huile de leurs fruits, critères qui, alliés à la productivité et à l'adaptation à l'environnement, ont été ceux qui ont déterminé la sélection de ces individus pour leur culture (Lumaret et Ouzzani, 2001; Bervillé *et al.*, 2005; Doveri et Baldoni, 2007).

### **I.1.3. L'olivier sauvage**

*Olea europaea* L. var *sylvestris*, plus communément nommé oléastre « Azeboj en berbère » se présente comme un buisson épineux dont les rameaux ont une section presque carrée, à feuilles persistantes réduites et à fruits ordinairement petits et non comestible (Bennani-Kabchi *et al.*, 2000; Lumaret *et al.*, 2004; Özkaya *et al.*, 2009). Dans des zones soumises à une activité humaine, ces espèces peuvent atteindre jusqu'à 15 mètre de hauteur (Carrion *et al.*, 2010).

Ces formes spontanées ou sub-spontanées se trouvent essentiellement dans les maquis des régions méditerranéennes (figure 1) et ils forment même de vraies forêts en Espagne, en Algérie et en Asie Mineure (Chevalier *et al.*, 1948).

L'oléastre, est présent sous deux formes non distinguables morphologiquement, soit indigène, soit feral dérivant de descendant ensauvagé d'olivier. Il est caractérisé par une lenteur de croissance et le passage tardif en phase de production ainsi qu'une remarquable longévité (Besnard et Bervillé, 2000; Lumaret *et al.*, 2004).



**Figure 1:** Distribution des formes sauvages et cultivée de l'olivier dans le bassin méditerranéen (Carrion *et al.*, 2010).

L'oléastre pousse généralement sur des terrains relativement pauvres à reliefs accidentés. Dans les zones semi-arides comme dans le sud de l'Espagne et en Afrique du nord, il peut être rencontré sur les rives de cours d'eau temporaires (Durand et Terral, 2005). Il se multiplie par voie sexuée à partir des semences (graines) dispersées par le vent et les oiseaux (Spennemann et Allen, 2000; Alcantara et Rey, 2003). D'un point de vue écologique, il possède un rôle dans la protection des sols des éventuelles désertifications dues à sa résistance aux conditions environnementales défavorables (Mulas et Deidda, 1998).

#### **I.1.4. L'olivier cultivé**

L'olivier cultivé constitue dans la plupart des pays du bassin méditerranéen, la principale source fruitière, tant pour le nombre d'arbres cultivés que pour l'importance sociale et économique de sa culture et son rôle environnemental (Lumaret *et al.*, 2004).

L'olivier cultivé est un arbre de 5 à 15 m de haut suivant les variétés et les conditions de culture, au tronc sinueux dont l'écorce crevassée présente des feuilles lancéolées et des fruits de forme et de teneur en huile assez variables selon la variété considérée. Sa longévité et sa productivité dépassant les centaines d'années et la production commence après 5 à 6 ans de plantation (Chevalier *et al.*, 1948; Fabbri *et al.*, 2009).

Pour conserver les caractéristiques de l'olive et de l'huile, l'olivier est multiplié par voie végétative; par bouturage et très souvent par greffage, car le greffon bénéficie de certaines

propriétés du porte-greffe. Le greffage sur oléastre est pratiqué dans plusieurs pays méditerranéens et de nombreuses variétés ont été obtenues, différenciées par leurs ports ainsi que par la phénologie et la morphologie des feuilles et des fruits qui sont caractérisés par des formes locales (Breton *et al.*, 2006).

### I.1.5. Critères d'identification de la forme sauvage et cultivée de l'olivier

L'olivier et l'oléastre sont considérés comme très proches botaniquement; les botanistes en ont fait deux variétés de la même sous espèce *europaea*. Entre l'olivier cultivé et sauvage, on s'attend en priorité à des différences dues au génotype ainsi qu'à l'environnement (Besnard et Bervillé, 2000). La diversité génétique de l'oléastre est beaucoup plus large que celle de l'olivier cultivé puisque ce dernier a été déplacé et structuré par l'homme au dépend de ses besoins (Breton *et al.*, 2006; Hannachi *et al.*, 2008a).

A travers le bassin méditerranéen, l'oléastre diffère de l'olivier cultivé par la présence de poussés épineuses, de petites feuilles ainsi que par un petit fruit caractérisé par un mésocarpe peu charnu et un contenu faible en huile (Amane *et al.*, 1999; Breton *et al.*, 2008). De plus, le diamètre de la croissance de l'arbre différencie l'olivier sauvage du cultivé. D'après Terral et Arnold-Simard, (1996), des oliviers mis en culture, croissent plus rapidement que leurs congénères sauvages. Même s'ils sont cultivés à sec, un espacement des individus, l'élimination des compétiteurs, des amendements et la taille suffisent à expliquer des différences de cinétique de croissance (Durand et Terral, 2005).

Le tableau (I) nous récapitule les critères d'identification de la forme sauvage et cultivée de l'olivier.

**Tableau I** : Critères d'identification de la forme sauvage et cultivée de l'olivier (Green, 2002).

Cirières Olivier	Architecture de l'arbre	Forme et taille des feuilles	Taille des fruits	Mésocarpe
<b>Sauvage</b>	Arbuste généralement dense; branches minces, courtes et épineuses	- Ovale à elliptique - 3 à 8 cm de long	< 1cm	Charnu mais mince
<b>Cultivé</b>	Arbre > 15 m avec plusieurs troncs	-Elliptiques lancéolées à elliptiques -Pas de dimensions précises	2 à 4 cm de long	Charnu et dense

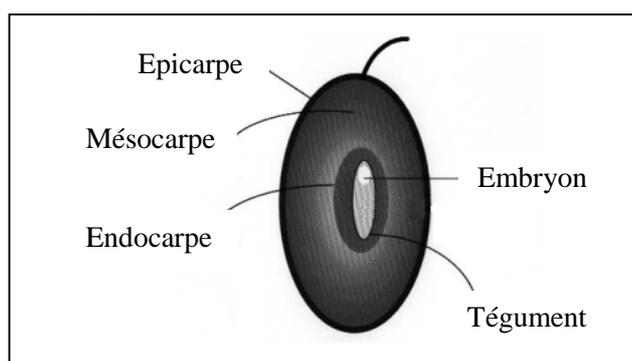
## I.2. Olive et huile d'olive (sauvage et cultivé)

### I.2.1. L'olive

#### I.2.1.1. Structure et caractéristiques

Le fruit est une drupe à épicarpe d'abord vert puis noirâtre à maturité complète, de forme ovoïde, sphérique ou allongée et de dimensions très variables selon la variété (figure 2). En général, l'oléastre présente un petit fruit peu charnu de 0,5 à 1,2 cm par rapport à l'olivier cultivé (1,2 à 4 cm) (Hannachi *et al.*, 2008a).

L'olive est constituée de trois parties : l'épicarpe (cuticule) composé de l'épiderme et de la cuticule, le mésocarpe (la pulpe) qui constitue la majeure partie du fruit et contient des vacuoles chargées d'huile ainsi que l'endocarpe (noyau), qui est l'unité principale de dispersion et de propagation très caractéristique de la variété (Rodriguez *et al.*, 2008); c'est une forme sclérifiée, fusiforme et uni-tégumentaire composée de deux valves asymétriques protégeant une graine, la surface montre des sillons longitudinalement alignés (Terral *et al.*, 2004).



**Figure 2** : Structure de l'olive (Cimato *et al.*, 2001)

L'olive atteint son poids maximal après huit mois suivant la période de floraison et subit des modifications physiologiques et des changements de couleur indiquant sa maturité et son développement morphologique final (Bouaziz *et al.*, 2004). Ce développement engendre un changement de taille, de couleur, de composition et de saveur (Pinheiro et Esteves da Silva, 2005; Baccouri *et al.*, 2008).

#### I.2.1.2. Composition chimique du fruit

L'olive dispose d'un contenu distinct en huile pour l'oléastre et l'olivier cultivé, d'où son intérêt comme paramètre de caractérisation et d'identification de ces derniers (Hannachi *et al.*, 2008a; Hannachi *et al.*, 2009). De plus, l'olive renferme une quantité considérable en eau, des protéines, des polysaccharides, des minéraux et une très grande variété de composés

mineurs à faibles teneurs qui confèrent à l'huile ses qualités gustatives et sa stabilité (Roehly, 2000; Conde *et al.*, 2008).

### **I.2.2. Huile d'olive**

L'huile d'olive est l'huile provenant uniquement du fruit de l'olivier (*Olea europaea* L.) à l'exclusion des huiles obtenues par solvant ou par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature (COI, 2003).

### **I.2.3. Classification de l'huile d'olive**

Les huiles d'olive peuvent être classées selon diverses catégories établies selon les caractéristiques des huiles. Le Conseil Oléicole International a ainsi répertorié quatre catégories d'huile d'olive qui sont l'huile d'olive vierge extra, huile d'olive vierge, vierge courante et vierge lampante (COI, 2003).

### **I.2.4. Composition biochimique de l'huile**

L'huile d'olive est constituée d'une fraction lipidique prédominante comprenant une part triglycéridique et les acides gras libres (Berra, 1998), et d'une fraction insaponifiable que l'on retrouve en moindre proportion mais qui offre à l'huile ses propriétés sensorielles et biologiques distinctes (Pinelli *et al.*, 2003; Murkovic *et al.*, 2004).

#### **I.2.4.1. La fraction saponifiable**

La fraction saponifiable est constituée d'acides gras et de leurs dérivés (acylglycérols, phosphatides). Elle représente environ 99% de l'huile et lui confère la plupart de ses caractéristiques physiques, chimiques et métaboliques (Ryan *et al.*, 1998).

##### **I.2.4.1.1. Les glycérides**

Les triglycérides constituent le principal composant de l'huile d'olive, ils résultent de l'estérification du glycérol par les acides gras, et présentent plus de 95% des lipides totaux (Zarrouk *et al.*, 1996), dont la majorité (environ 25 à 58,76%) se présente sous forme de trioléine (Abaza *et al.*, 2002; Ollivier *et al.*, 2003).

##### **I.2.4.1.2. Les acides gras**

La composition en acides gras constitue un paramètre primordial pour l'évaluation qualitative d'une huile d'olive. Cette composition est très variable et dépend de la variété, du climat et de la région de production, de l'année et la période de récolte ainsi que des techniques d'extraction et des conditions de stockage (Zarrouk *et al.*, 1996; Ait Yacine *et al.*,

2002). Des normes telles que celles du COI régulent cependant cette variabilité en plaçant des limites hautes et basses sur les proportions de chacun des acides gras (annexe 1).

Peu ou pas d'attentions ont été accordées à la composition en acides gras de l'huile d'oléastre. D'après Hannachi *et al.* (2009), l'huile d'oléastre et d'olivier cultivé ont la même composition qualitative en acides gras, et l'huile d'oléastre présente une composition conforme aux normes données par le Conseil Oléicole International (Baccouri *et al.*, 2008). L'abondance de l'acide oléique (C<sub>18:1</sub>) caractérise le profil en acides gras de l'huile d'olive sauvage et cultivé. De plus, ces huiles sont constituées d'un pourcentage modéré d'acides gras poly-insaturés essentiels, notamment l'acide linoléique (C<sub>18:2</sub>) et l'acide linoléique (C<sub>18:3</sub>), et d'acides gras saturés à savoir les acides palmitique (C<sub>16:0</sub>) et stéarique (C<sub>18:0</sub>) (Ollivier *et al.*, 2006; Hannachi *et al.*, 2009).

#### **I.2.4.2. La fraction insaponifiable**

Cette fraction présente 1 à 2 % de la composition totale de l'huile, et compte plus de 230 composés présents essentiellement dans l'huile d'olive extra vierge (Servili *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2008). Ces composés dérivent uniquement de fruits ayant subi un processus d'extraction physique, alors que la plupart des autres huiles végétales subissent des raffinages et des traitements chimiques qui causent leur déplétion en composants nutritifs (Dilis et Trichopoulou, 2008).

##### **I.2.4.2.1. Les tocophérols**

Dans l'huile d'olive, les tocophérols sont présents sous forme libre ou estérifiée. L'isomère  $\alpha$  représente 90% des tocophérols totaux (Blekas *et al.*, 1995; Aguilera *et al.*, 2005), alors que le  $\delta$ -tocophérol existe sous forme de trace (Psomiadou *et al.*, 2000). Les teneurs en tocophérols, généralement rapportées pour une huile d'olive d'une bonne qualité, varient de 100 à 300 mg/Kg (Perrin 1992; Allalout *et al.*, 2009). Les taux rapportés pour des huiles d'oléastres oscillent entre 309 à 782 mg/Kg et sont significativement dépendants du génotype et du degré de maturité des fruits (Baccouri *et al.*, 2008)

L' $\alpha$ -tocophérol est l'analogue ayant l'activité biologique la plus élevée, doté de la plus forte activité vitamine E dans l'huile d'olive (Grigoriadou *et al.*, 2007); c'est l'antioxydant lipidique majeur (Kiritsakis et Osman, 1995; Kamal-Eldin et Appelakist, 1996).

En plus de leur activité antioxydante, les tocophérols ont été associés à des effets bénéfiques à l'égard des maladies cardiovasculaires et des cancers de diverses localisations (Assmann et Wahrburg, 2001).

#### I.2.4.2.2. Les pigments

La couleur de l'huile d'olive est le résultat d'une solubilisation de deux types de pigments lipophiles, les chlorophylles et les caroténoïdes présents dans le fruit source (Gandul-Rojas *et al.*, 2000).

La présence de pigments naturels est parmi les facteurs majeurs affectant la qualité d'une huile, vu que leurs teneurs est en rapport avec la couleur qui est un attribut de base dont le consommateur tient en considération (Salvador *et al.*, 1998; Torres et Maestri, 2006 ; Moyano *et al.*, 2008). De plus, ils ont un rôle important à l'égard des caractéristiques technologiques et la stabilité de l'huile due à leur nature antioxydante en obscurité et prooxydante en présence de la lumière (Rahmani et Saad, 1989; Criado *et al.*, 2008).

Les teneurs en pigments sont fonction de la variété, du degré de maturité des fruits, des conditions environnementales, des conditions d'extraction et notamment du stockage (Cichelli et Pertesama, 2004; Beltran *et al.*, 2005; Giuffrida *et al.*, 2007).

##### ❖ Les caroténoïdes

L'huile d'olive vierge présente des teneurs variables en caroténoïdes allant de 1 à 100 ppm, avec une prédominance de la lutéine et du  $\beta$  carotène (Minguez-Mosquera *et al.*, 1991 ; Psomiadou et Tsimidou, 2001 ; Luaces *et al.*, 2005). Les teneurs rapportées pour des huiles d'oléastres tunisiennes oscillent entre 1,68 à 4,19 mg/Kg, et sont hautement affectées par le stade de maturité des fruits (Baccouri *et al.*, 2007a).

Le  $\beta$ -carotène à activité provitamine A, est rapporté comme un puissant inhibiteur de la photooxydation de l'huile d'olive en présence de pigments photosensibles (Rahmani et Csallany, 1998; Psomiadou et Tsimidou, 2002).

##### ❖ Les chlorophylles

Les chlorophylles représentent un groupe de tétrapyroles à magnésium, responsables de la nuance verdâtre de l'huile d'olive et se retrouvent à des teneurs variant entre 0 et 20 ppm (Gandul-Rojas et Minguez Mosquera, 1996); celles rapportées pour des huiles d'oléastres varient de 1,9 à 4,04 mg/Kg (Baccouri *et al.*, 2007a).

Les chlorophylles a et b existent naturellement dans les olives fraîches; les phéophytines a et b présentent 40 à 80% des chlorophylles totaux de l'huile et sont formées durant le broyage et le malaxage des fruits suite à la libération d'acides (Minguez-Mosquera *et al.*, 1990; Luaces *et al.*, 2005; Criado *et al.*, 2007 ).

Exposés à la lumière, ces pigments acquièrent une activité prooxydante par formation de l'oxygène singulet causant ainsi la dégradation des propriétés organoleptiques de l'huile (Rahmani et Saad, 1989; Velasco et Dobarganes, 2002).

#### I.2.4.2.3. Les substances aromatiques

L'arôme et la saveur sont des traits typiques de l'huile d'olive déterminés par sa composition et sa teneur en composés volatils tels que les hydrocarbures, aldéhydes, alcools, cétones, furanes et esters, qui sont des molécules de faibles poids moléculaire (Vichi *et al.*, 2003; Luna *et al.*, 2006).

Dans des huiles fraîches, la majorité des composés volatils proviennent de la dégradation des acides gras polyinsaturés suite à une cascade de réactions enzymatiques, appelées voie lipoxygénase (LOX), qui se produit lors du processus d'extraction de l'huile (Aparicio et Morales, 1998; Ben Temime *et al.*, 2006). Ainsi, des quantités variables d'hexanal, d'hexanol et d'acétate d'hexyle dérivent de l'oxydation de l'acide linoléique, tandis que la transformation enzymatique de l'acide linoléique après hydroperoxydation conduit à des composés tels que le *cis*-3-hexenal, le *trans*-2-hexenal, le *cis*-3-hexenol, le *trans*-2-hexenol, l'acétate de *cis*-3-hexenyl (Kiritsakis, 1998; Cavalli *et al.*, 2004; Kalua *et al.*, 2007).

L'étude menée par Baccouri *et al.* (2007a) sur la détermination du profil en composés volatils des huiles d'oléastres tunisiennes, a permis l'identification de 45 composés volatils dont certains ont été rarement cités dans la littérature et le rôle est suggéré en rapport avec la fragrance de l'huile.

#### I.2.4.2.4. Les stérols

Les stérols correspondent à 20% de la fraction insaponifiable de l'huile d'olive et sont présents sous forme libre et estérifiée aux acides gras (Phillips *et al.*, 2002; Matos *et al.*, 2007).

Les teneurs en stérols de l'huile d'olive varient de 1000 à 3000 mg/Kg (Ryan *et al.*, 1998; Matos *et al.*, 2007). Le  $\beta$ -sitostérol est le principal stérol de l'huile d'olive et représente plus de 75% des stérols totaux dont les propriétés thérapeutiques sont bien discutées (Gorinstein *et al.*, 2003). Les autres stérols sont le  $\Delta$ -5-avenastérol, le campestérol et le stigmastérol (Ryan *et al.*, 1998; Ben Temime *et al.*, 2008).

Les stérols sont des composés important pour la stabilité de l'huile puisqu'ils agissent comme inhibiteurs des réactions de polymérisation à température élevée et fournissent un important paramètre pour la détection d'adultération des huiles (Velasco et Dobargane, 2002; García-González *et al.*, 2007).

#### I.2.4.2.5. Les hydrocarbures

Le principal hydrocarbure de l'huile d'olive est le squalène; un terpène insaturé (isoprénoïde) dont le taux dans l'huile d'olive varie de 136 à 708 mg/100g (Owen *et al.*,

2000b). Le squalène est un précurseur de synthèses des stérols, caractérisé par une stabilité élevée sous des conditions d'autooxydation et contribue ainsi à la stabilité de l'huile après exposition à la lumière (Nenadis et Tsimidou, 2002; Psomiadou et Tsimidou, 2002). D'après Rao *et al.*, (1998), le squalène peut avoir une activité chimio-protectrice contre le cancer du colon.

#### **I.2.4.2.6. Les composés phénoliques**

Les composés phénoliques contribuent fortement au goût piquant, à l'astringence et à l'amertume de l'huile d'olive (Brenes *et al.*, 2000; Mateos *et al.*, 2004) ainsi qu'à sa bonne stabilité oxydative (Gutfinger, 1981; Gomez-Alonso *et al.*, 2002). Mais s'ils sont aujourd'hui au centre de nombreuses études, c'est surtout pour leur potentiel en matière de prévention de la santé humaine (Vissers *et al.*, 2004; Maiuri *et al.*, 2005; Garcia-Villalba *et al.*, 2010).

Ces composés ont en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques porteurs d'un nombre variable de fonctions hydroxyles. Leur classification est basée sur le nombre et la nature des substituants (Ribereau-Gayon, 1968; D'Archivio *et al.*, 2007).

Une forte teneur en composés phénoliques semble constituer un attrait nutritionnel et donc pourrait favoriser une variété d'olive plutôt qu'une autre. Les teneurs usuelles pour une huile d'olive oscillent généralement entre 75 à 700 mg /Kg (Morello *et al.*, 2005; Issaoui *al.*, 2007). Des teneurs se trouvant dans cet intervalle, ont été notées pour des huiles d'oléastres (Baccouri *et al.*, 2008; Baccouri *et al.*, 2010).

Différentes familles de composés phénoliques sont présentes dans les olives et dans les huiles; les classes les plus importantes sont :

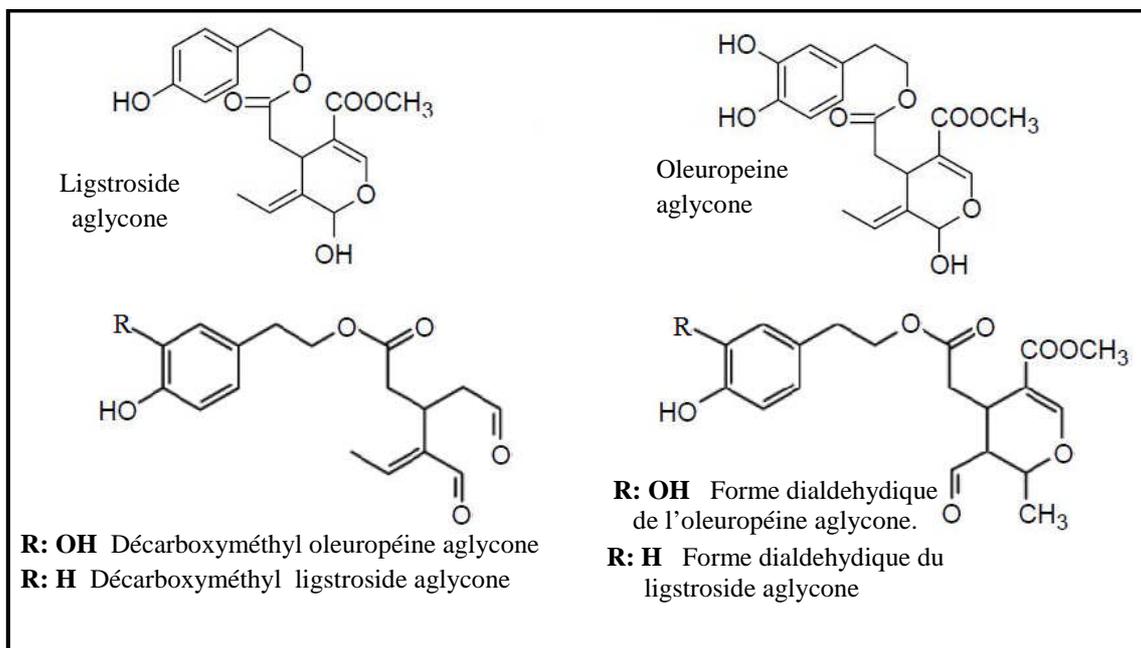
##### **a. Les secoiridoides**

Les secoiridoides (figure 3), appartiennent au groupe des coumarines, caractérisés par la présence de l'acide élénolique dans leurs structures moléculaires (Tripoli *et al.*, 2005; Bendini *et al.*, 2007). Chez les *Oleaceae*, les secoiridoides dérivent des oléosides caractérisés par une fonction 8,9-oléfinique exo-cyclique (ester d'acide élénolique et d'un résidu glycosidique) (Soler-Rivas *et al.*, 2000).

Les secoiridoides aglycone de l'huile d'olive dérivent des formes glycosidiques essentiellement l'oleuropeine, demethyloleuropeine et le ligstroside suite à l'activité endogène de la  $\beta$ -glucosidases durant le broyage et le malaxage des fruits (Romero-Segura *et al.*, 2009).

Les dérivés secoiridoides les plus abondants de l'huile d'olive sont la forme dialdéhydrique de l'acide élénolique liée à l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA-EDA) et au tyrosol (*p*-HPEA-EDA), un isomère de l'oleuropeine aglycone (3,4-DHPEA-EA) et le ligstroside

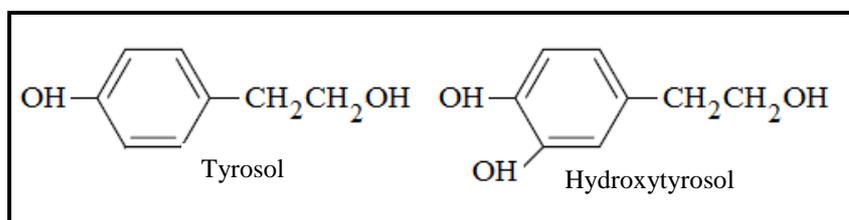
aglycone (*p*-HPEA-EA) (Angerosa *et al.*, 1996; Servili *et al.*, 1999; Gomez-Alonso *et al.*, 2002).



**Figure 3** : Formules chimiques des secoiridoïdes présents dans l'huile d'olive (Mateos *et al.*, 2001; Bendini *et al.*, 2007).

### b. Les alcools phénoliques

L'hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphényl-éthanol) et le tyrosol (*p*-hydroxyphényl-éthanol) (figure 4) sont les principaux alcools phénoliques présents dans l'huile d'olive (Bendini *et al.*, 2007; Ocakoglu *et al.*, 2009). Ils dérivent respectivement de l'hydrolyse de l'oleuropeine aglycone et du ligstroside aglycone (Tsimidou, 1998). Ces deux phénols existent essentiellement sous forme estérifiée dans une huile fraîchement extraite (Angerosa *et al.*, 1995). Durant le stockage, les formes libres prévalent suite aux réactions d'hydrolyse (Cinquanta *et al.*, 1997).

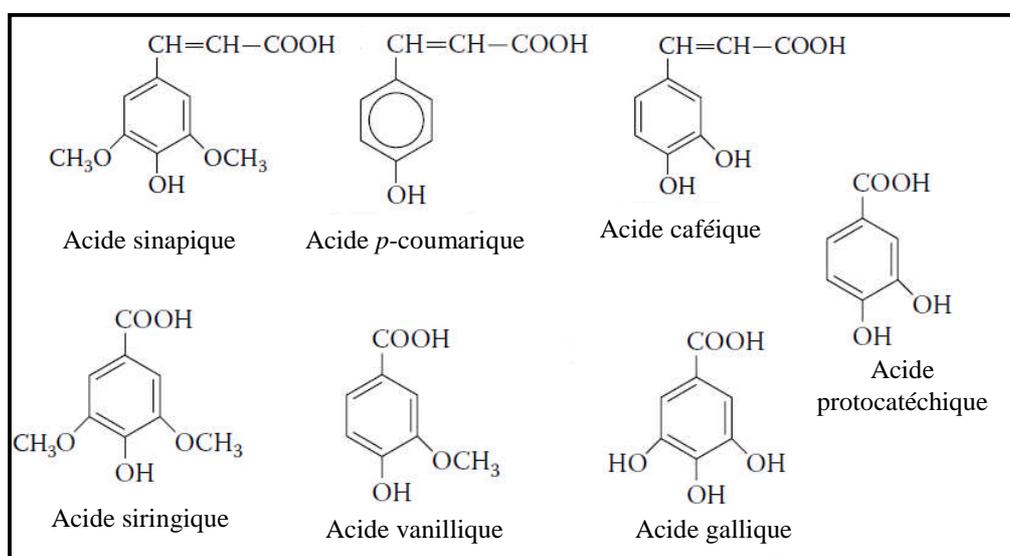


**Figure 4** : Formule chimique des principaux alcools phénoliques présents dans l'huile d'olive (Ollivier *et al.*, 2004).

D'autres alcools phénoliques ont été détectés tels que l'hydroxytyrosol acétate (Brenes *et al.*, 1999), tyrosol acétate (Mateos *et al.*, 2001) et la forme glycosidique de l'hydroxytyrosol (Bianco *et al.*, 1998).

### c. Les acides phénoliques

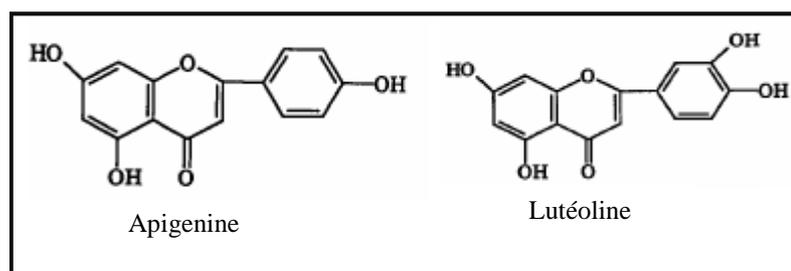
Les acides phénoliques (figure 5) sont des phénols monomères de structure hydroxybenzoïque (C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>) et hydroxycinnamique (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>), présents à des proportions inférieures à 1 mg /Kg dans l'huile d'olive (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2004; Bendini *et al.*, 2007).



**Figure 5:** Formule chimique des principaux acides phénoliques de l'huile d'olive (Perrin, 1992).

### d. Les flavonoïdes

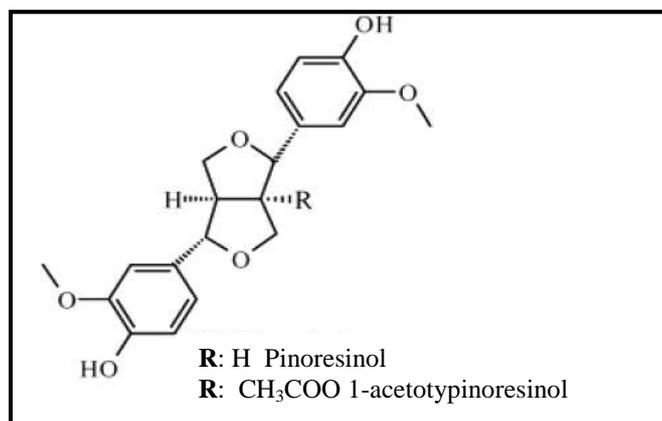
Les flavonoïdes (figure 6) de structure générale en C<sub>15</sub> (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) représentent 2% de la fraction phénolique polaire; il s'agit de l'apigénine et de la lutéoline (Vazquez Roncero, 1978; Ocakoglu *et al.*, 2009). La (+)-taxifoline (flavonol) a récemment été identifiée dans l'huile des variétés *Arbequina* et *Picual* espagnoles (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2004).



**Figure 6:** Formule chimiques des flavonoïdes présents dans l'huile d'olive (Murkovic *et al.*, 2004).

### e. Les lignanes

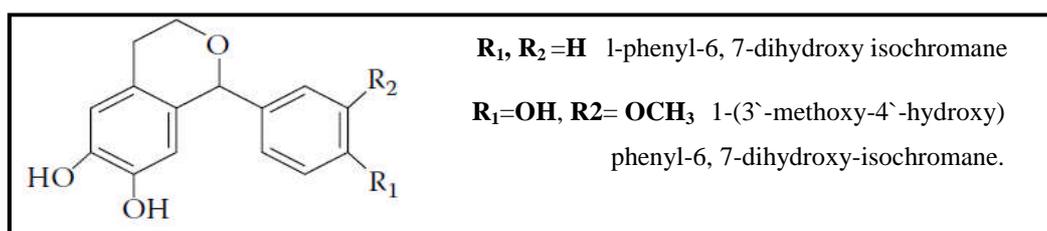
Les lignanes (figure 7), formés de deux unités de phénylpropane, sont présents à des concentrations considérables dans l'huile d'olive. Ils sont représentés essentiellement par le pinosésinol et le 1-acétoypinosésinol (Brenes *et al.*, 2000; Owen *et al.*, 2000a; Allalout *et al.*, 2009).



**Figure 7:** Formule chimique des lignanes présents dans l'huile d'olive (Owen *et al.*, 2000a).

### f. Les hydroxy-isochromanes

Identifiés récemment par Bianco *et al.* (2001), les hydroxy-isochromanes sont générés par l'interaction de l'hydroxytyrosol et les composés carbonylés résultant du processus d'extraction de l'huile (figure 8). Ils sont représentés par le 1-phényl-6,7-dihydroxy-isochromane et le 1-(3'-méthoxy-4'-hydroxy) phényl-6,7-dihydroxy-isochromane.



**Figure 8 :** Formule chimique des hydroxy-isochromanes (Boskou, 2009).

## I.2.5. Composés phénoliques impliqués dans l'amertume de l'huile d'olive

L'amertume de l'huile d'olive, si non excessif, est un attribut positif liée à la présence de polyphénols; elle est d'autant plus intense que les teneurs en ces derniers sont plus élevées (Angerosa *et al.*, 2001). Elle est principalement liée à la variété et au degré de maturation des fruits (Boskou *et al.*, 2005; Inarejos-García *et al.*, 2010), aux systèmes d'irrigation (Tovar *et al.*, 2001) ainsi qu'au processus d'extraction (Artajo *et al.*, 2006).

Diverses études ont été effectuées sur la caractérisation des huiles d'olive vierges par quantification des composés phénoliques. La plupart de ces études ont été dirigées pour identifier le rapport entre différents composés phénoliques et l'amertume de l'huile d'olive. En général, l'intensité de l'amertume est liée à la présence de composés phénoliques dérivés de l'hydrolyse de l'oleuropeine et du ligstrosides (Angerosa *et al.*, 1996; Gutierrez- Rosales *et al.*, 2003; Mateos *et al.*, 2004).

Selon Kiritsakis, (1998) et Garcia *et al.* (2001), la forme dialdehydique de l'acide decarboxymethyl élénolique liée à l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA-EDA) et l'oleuropeine aglycone (3,4-DHPAE-EA) sont les composés majeurs responsables du goût amer de l'huile d'olive. Tovar *et al.* (2001) ont attribué la note amère et piquante aux dérivés du ligstrosides tels que Décarboxyméthyl ligstroside aglycon (*p*-HPEA-EDA). Gutierrez-Rosales *et al.* (2003) ont enregistré des corrélations positives entre l'amertume et les forme dialdehydique et aldéhydique du décarboxymethyl-oleuropeine aglycone et la forme dialdehydique du décarboxymethyl ligstroside aglycone. Andrewes *et al.* (2003) ont identifié la forme dialdehydique du decarboxymethyl ligstroside aglycone (*p*-HPEA-EDA) comme principal composé responsable de la sensation piquante de l'huile d'olive.

Dans un rapport récent, Beltran *et al.* (2007) ont essayé d'établir un rapport entre le contenu en composés phénoliques et le K<sub>225</sub> (Indice d'amertume). Ils ont obtenu un modèle de prévision pour l'intensité de l'amertume basé sur le contenu en phénols. Afin de fournir des moyens faciles pour estimer l'amertume, des huiles ont été classées par leur contenu en composés phénoliques dans quatre catégories. Les huiles non amères ou à amertume presque imperceptible correspondent aux niveaux les plus bas en composés phénoliques, soit 220mg/Kg d'huile. Les huiles légèrement amères correspondent à 220-340mg/Kg, les huiles amères avec des taux de 340 à 410mg/Kg, et les huiles très amères ont le contenu le plus élevé en polyphénols totaux; soit 410mg/Kg.

### I.3. Paramètres de caractérisation variétale

Le problème de choix variétal revêt une importance particulière. Au nombre de critères régissant ce choix en oléiculture, on peut citer divers éléments, tels que la productivité, l'auto et l'hétérocompatibilité, la résistance aux ravageurs ou des limitations particulières tenant au milieu en plus de la préférence d'un cultivar par rapport à un autre (Inglese, 1994). Divers études menées pour comprendre l'effet variétal sur les modifications de la composition qualitative et quantitative de l'huile d'olive, ont confirmé l'efficacité de quelques paramètres pour caractériser des huiles de différentes variétés (Stefanoudaki *et al.*, 2000; Aparicio et Luna, 2002).

#### I.3.1. Caractères liés aux fruits

##### I.3.1.1. Poids des fruits

L'étude des critères pomologiques constitue la base de la classification et de l'identification d'un grand nombre de cultivars (Hannachi *et al.*, 2007). D'après El Antari *et al.* (2003b), une distinction nette entre des variétés à huile de la collection méditerranéenne est obtenue grâce aux poids des fruits. Manai *et al.* (2006) ont également utilisé ce paramètre pour caractériser cinq descendants d'oliviers issus d'hybridation.

##### I.3.1.2. Teneur en huile

Le rendement en huile est considéré comme un critère important lors d'une sélection variétale. Il a été utilisé par Sanchez Cacas *et al.* (1999), Abaza *et al.* (2002) et Allalout *et al.* (2009) pour caractériser des variétés cultivées en les classant comme variétés à teneur élevée, moyenne ou faible par rapport à la matière sèche. Ce paramètre a été utilisé par Hannachi *et al.* (2009) pour différencier l'olivier cultivé de l'oléastre.

#### I.3.2. Caractères liés à la composition biochimique de l'huile

##### I.3.2.1 La composition en acides gras

La composition en acides gras, permet de faire une distinction variétale (Ranalli *et al.*, 1997; Motilva *et al.*, 2001; Issaoui *et al.*, 2007). Des différences dans les taux en acides oléique, linoléique et stéarique ont été généralement les plus signalées. L'étude menée par Uceda, (2009) a permis d'évaluer le pourcentage de variabilité du profil en acides gras de 78 variétés en considérant le facteur variété. L'acide stéarique présente le pourcentage de variabilité le plus élevé (77,92%), suivie de l'acide linoléique (77,8%), alors que l'acide oléique et palmitique présentent des pourcentages de variabilité respectifs de 74,7 et 71,67 %.

D'après Fiorino et Nizzi Grifi (1991), cités par El Antari *et al.* (2003a), l'acide stéarique peut être utilisé pour une distinction variétale.

Baccouri *et al.* (2007a) ont rapporté que les proportions en quelques classes d'acides gras sont intéressantes pour caractériser des populations d'oléastres tunisiennes.

Des teneurs en acides gras de quelques huiles d'oléastres et d'oliviers cultivés sont représentées dans le tableau (II).

**Tableau II** : Composition en acides gras (exprimé en % en acide oléique) de quelques huiles d'olive de variétés et d'huiles d'oléastre.

	Huiles	Origine	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	C <sub>20:0</sub>	références
Oléastres	H3	Tunisie	11,1	2,1	76,8	6,8	0,65	0,47	Baccouri <i>et al.</i> (2008)
	ZI2		8,7	3	78,4	7,1	0,7	0,5	
	ZI1		9,2	3,5	74,8	10	0,8	0,5	
	MAT22		11,9	2,2	71,1	12,4	0,72	0,4	
	Oléastre 1	Tunisie	12,9	2,58	68,9	12,52	0,86	0,51	Hannachi <i>et al.</i> (2009)
	Oléastre 2		16,51	2,79	57,81	19,83	1,65	0,56	
Oléastre 3	12,11		1,7	71,55	12,52	1,34	0,13		
Variétés	<i>Oueslati</i>	Tunisie	10,09	2,20	69,26	15,33	0,80	0,32	Dabbou <i>et al.</i> (2010b)
	<i>Chemchali</i>		11,81	2,56	61,31	20,10	0,70	0,34	
	<i>Azeradj</i>	Algérie	12,83	1,73	77,03	6,01	0,11	0,59	Douzane <i>et al.</i> (2010)
	<i>Chemlal</i>		16,41	0,98	73,38	6,54	Traces	Traces	
	<i>Limli</i>		14,36	0,72	75,0	7,08	0,21	0,04	

### I.3.2.2. La composition en triglycérides

Outre leur rôle dans la détection de l'adultération des huiles (Ollivier *et al.*, 2003; Christopoulou *et al.*, 2004), la détermination de la composition triglycéridique constitue un élément de caractérisation aussi important que la composition en acides gras qui permet une identification des variétés d'huiles d'olive (Stefanoudaki *et al.*, 1997; Cerretani *et al.*, 2006). L'étude menée par Diaz *et al.* (2005) sur la caractérisation des huiles d'olive vierge espagnoles, a démontré la possibilité d'une identification d'une huile obtenue des olives de "Manzanilla Cacerena" grâce à sa composition chimique, essentiellement son profil en triglycérides utilisant une analyse par composante principale.

### I.3.2.3. Les pigments

Des différences essentiellement quantitatives des pigments contenus dans le fruit et l'huile d'olive vierge de plusieurs cultivars ont été rapportées par plusieurs auteurs (Roca et Minguez-Mosquera, 2001). Ces différences peuvent être utilisées pour établir des affinités et/ou des différences taxonomiques (Criado *et al.*, 2007).

Le tableau (III) nous donne quelques compositions en pigments de quelques variétés d'huiles d'olive italiennes et d'huiles d'oléastres tunisiennes.

**Tableau III :** Composition en pigments de quelques variétés d'huiles d'olive italiennes et d'huiles d'oléastres tunisiennes

	Huile	Origine	Chlorophylles (mg/Kg)	Caroténoïdes (mg/Kg)	Référence
Oléastres	H3	Tunisie	5,1	4,2	Baccouri <i>et al.</i> (2008)
	ZI2		6,4	3,9	
	ZI1		2,6	1	
	MAT22		3,2	2,3	
Variétés	<i>Ghiacciolo</i>	Italie	18,9	14,6	Cerretani <i>et al.</i> (2008)
	<i>Biancolilla</i>		8,93	3,98	
	<i>Giarraffa</i>		13,7	7,10	

### I.3.2.4. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont très variables d'une huile à une autre, tant sur le plan quantitatif que qualitatif. De nombreuses études ont montré que certaines variétés d'olives étaient plus riches en polyphénols totaux que d'autres (Vinha *et al.*, 2005; Tura *et al.*, 2007; Gomez-Rico *et al.*, 2008) et que le profil en composés phénoliques peut servir pour une caractérisation variétale (Brenes *et al.*, 1999; Mateos *et al.*, 2001; Oliveras-Lopez *et al.*, 2007).

Le tableau (IV) donne les teneurs en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols de quelques huiles d'oléastres tunisiennes et cultivars tunisiens et espagnoles.

**Tableau IV** : Teneurs en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols de quelques huiles d'oléastre tunisiennes et cultivars espagnols (exprimées en mg Equivalent d'acide caféique /Kg)

	Huiles	Origine	Polyphénols totaux	<i>Ortho</i> -diphénols	Référence
Oléastres	H3	Tunisie	435	217,6	Baccouri <i>et al.</i> (2008)
	ZI2		355	176,3	
	ZI1		255	140	
	MAT22		186	105	
Variétés	<i>Picual</i>	Espagne	219,00	18,92	Gutiérrez <i>et al.</i> (2002)
	<i>Hojiblanca</i>		217,00	18,67	
	<i>Arbequina</i>		85,3	3,99	
	<i>Jemri Ben Guerdane</i>	Tunisie	364,12	199,20	Zarrouk <i>et al.</i> (2008)
	<i>Chemlali Zarzis</i>		431,13	213,24	
	<i>Zalmati</i>		506,62	188,12	

Andjelkovic *et al.* (2008) ont rapporté qu'une distinction variétale est plus évidente en utilisant la composition en phénols individuels plutôt que les taux en composés phénoliques totaux. Dans cette optique, Gomez-Alonso *et al.* (2002) ont caractérisé les variétés « *Arbequina* et *Picual* » espagnoles grâce au profil HPLC des composés phénoliques. Le 1-Acetoxy-pinocinnol, 3,4-DHPEA-AC (4-(acetoxyethyl)-1,2-dihydroxybenzene) et le ligstroside aglycone ont été les marqueurs les plus efficaces pour une distinction variétale. Pareillement, Carrasco-Pancorbo *et al.* (2004) ont pu caractériser les variétés *Arbequina*, *Picual*, *Hojiblanca*, *Lechin de Sevilla*, *Lechin de Granada* et *Cornicabra* en quantifiant 14 acides phénoliques; *Hojiblanca* présente le taux le plus élevé en acide hydroxyphenyl acétique, *Picual* note un taux considérable en acide sinapinique, protocatéchique et caffeique, *Lechin de Sevilla* présente une teneur élevée en acide gallique, *Lechin de Granada* note un taux appréciable en acide gentisique alors que *Arbequina* et *Cornicabra* présentent les profils les plus faibles.

Le tableau (V) donne les teneurs en phénols individuels de quelques cultivars.

Tableau V: Teneurs en phénols individuels de quelques variétés d'huiles d'olives (mg/Kg)

Origine	Variétés	PTC	H-tyr	Tyr	3,4-DHPEA-AC	p-acide Cmr-	3,4-DHPEA-EDA	p-HPEA-EDA	Ol Agl	Lig Agl	Pin	AcPin	lut	apig	Référence
Italie	<i>Peranzana</i>	253,36	1,52	3,80			75,75	40,79	8,61	-	7,85				Baiano <i>et al.</i> (2009)
	<i>Moraiolo</i>	179,93	0,36	3,42			24,83	26,63	14,57		33,47				
	<i>Frantoio</i>	178,34	0,54	3,92	-	-	34,60	24,43	14,98		25,32	-	-	-	
	<i>Moraiolo</i>	179,88	0,36	3,60			57,92	46,23	23,20		18,17				
Turquie	<i>Ayvalik</i>	329,75	1,1	0,67		0,04							2,27	0,84	Ocakoglu <i>et al.</i> (2009)
	<i>Gemlik</i>	274,09	3,02	9,42	-	0,03	-	-	-	-	-	-	1,38	4,83	
	<i>Memecik</i>	330,92	2,32	14,17		0,8							2,4	10,66	
Espagne	<i>Picual</i>		17,8	10,5	12,8	0,3	82,0	31,0	359,7	48,7	29,5	4,9	-	-	Brenes <i>et al.</i> (2000)
	<i>Picudo</i>	-	7,5	10,0	2,4	0,1	14,0	7,3	40,9	7,0	31,2	6,8			
	<i>Hojiblanca</i>		5,8	6,0	10,1	0,4	132,0	27,1	134,9	15,5	30,8	3,7			
France	<i>Aglandau</i>	175,76	24,06	7,89		0,5	9,38				95,43		18,82	1,52	Andjelkovic <i>et al.</i> (2008)
	<i>Tanche</i>	212	49,25	27,64	-	0,17	10,77	-	-	-	109,25	-	15,05	1,34	

PTC: polyphénols totaux déterminés colorimétriquement (mg Equivalent acide gallique /Kg); **Htyr**: hydroxytyrosol; **Tyr**: tyrosol; **p-acide Cmr** : p-acide coumarique; **3,4-DHPEA-AC**: (4-(acetoxyethyl)-1,2-dihydroxybenzene); **3,4-DHPEA-EDA**: forme dialdéhydrique du decarboxyméthyl oleuropéine aglycone; **p-HPEA-EDA** : forme dialdéhydrique du decarboxyméthyl ligstroside aglycone ; **OlAgl**: oleuropéine aglycone, **LigAgl**: ligstroside aglycone; **Pin**: pinosésinol ; **AcPin**: (+)-1-acetoxypinosésinol ; **lut**: lutéoline ; **apig**: apigénine.

### I.3.2.5. Les composés aromatiques

La qualité sensorielle de l'huile d'olive est largement étudiée en utilisant l'évaluation sensorielle et/ou l'analyse de la composition en substances volatils (Stefanoudaki *et al.*, 2000; Aparicio et Luna, 2002; Dhifi *et al.*, 2005).

Zarrouk *et al.* (2008), sur une caractérisation de trois variétés tunisiennes, ont montré des différences qualitatives et quantitatives dans les proportions en composés volatils. La variété *Zalmati* est caractérisée par l'absence d'acétate d'hexyl et par la présence de traces du (Z)-hex-3-enyl acétate qui existe à des taux appréciables chez la variété *Chemlali Zarzis* qui se singularise aussi par la présence de 1-penten-2-one. Cependant Baccouri *et al.* (2007a) ont pu sélectionner des huiles d'oléastres tunisiennes grâce à leur profil en composés volatils caractérisés par la présence d'hydrocarbures mono et sesquiterpène qui sont rarement rapportés pour des huiles d'olive de variétés.

La concentration des composés volatils dépend du niveau et de l'activité des enzymes qui sont génétiquement déterminés (Angerosa *et al.*, 1999).

Le tableau (VI) donne les taux en (%) de quelques composés volatils d'huiles d'oliviers sauvage et cultivés.

### I.3.2.6. Les stérols

Le profil en stérols a été proposé pour une classification des huiles d'olive selon la variété du fruit (Ranalli *et al.*, 2002; Alves *et al.*, 2005).

Rivera del Alamo *et al.* (2004) ont étudié la composition stérolique de quatre variétés espagnoles; le 5-avenasterol et le campesterol ont été rapportés comme plus efficaces pour une caractérisation variétale. Un pourcentage de 19,53% en 5-avenasterol par rapport aux stérols totaux a été noté pour la variété *Chemlali Tataouine*. Ce rapport était de deux fois plus élevé que ceux rapportés pour des variétés espagnoles (Salvador *et al.*, 2001) et quelques variétés tunisiennes (Oueslati *et al.*, 2009).

Une nouvelle approche pour une caractérisation géographique de l'huile d'olive vierge provenant de six pays (Espagne, Italie, Grèce, Tunisie, Turquie et Syrie) utilisant la fraction insaponifiable a montré que le profil stérolique permettait une caractérisation des huiles d'olive tunisiennes, syriennes, grecques et espagnoles qui présentent des taux appréciables par rapport aux autres provenances (Alonso-Salces *et al.*, 2010).

Tableau VI : Taux en (%) de quelques composés volatils d'huiles d'oliviers sauvage et cultivés.

	Huile d'olive sauvage (Baccouri <i>et al.</i> , 2007a)					Huile d'olive cultivé (Haddada <i>et al.</i> , 2007)			
	I7	Mat7	SB6	SB12	CEG6	Chétoui	Regregui	Neb Jmel	Jarboui
Hexanol	8,85	-	-	-	-	0,9	1,4	2	5,6
(E)-3-hexen-1-ol	-	-	83,3	-	-	-	-	-	-
(E)-2-hexenal	-	10,6	-	-	-	14,3	60,5	0,8	7,9
(E)-2-hexen-1-ol	-	40,8	-	11,9	28,8	-	2,5	1	5,6
Heptanal	4,35	2,38	-	-	-	traces	0,2	-	0,1
Heptanol	0,76	-	-	-	-	-	-	-	traces
Tricyclène	1,11	-	0,2	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -Pinène	5,07	-	2,19	-	1,8	-	-	0,5	0,8
Camphène	-	-	0,03	-	3,32	-	-	-	-
Sabinène	1,38	-	0,09	-	-	-	-	-	-
Myrcène	0,91	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dehydro-1,8-cineole	0,75	-	-	-	3,83	-	-	-	-
Ethyl hexanoate	1,19	-	-	-	1,9	-	traces	-	-
<i>p</i> -Cymène	3,03	0,91	-	1,61	0,75	-	-	-	-
Limonène	3,37	1,7	-	2,02	0,13	0,9	-	0,2	2,9
1,8-Cineole	12,2	7,75	-	13,6	1,13	-	-	-	-
(E)-ocimène	1,1	1,3	-	1,09	3,26	0,6	0,2	traces	1,3
$\gamma$ -Terpinène	0,62	-	-	0,45	7,45	-	-	-	-
Nonanal	1,93	3,82	-	0,9	-	0,4	0,6	0,5	0,9
(E,E)-2,4-octadienal	-	4,42	-	-	-	-	-	-	-
Phenyl ethyl alcohol	5,89	-	-	1,67	-	-	-	-	-
Camphor	-	0,45	-	0,48	-	-	-	-	-
Decanal	-	0,74	10,1	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -Copaène	-	-	1,17	4,84	-	traces	traces	0,1	0,2
Longifolène	-	0,56	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -Caryophyllène	0,98	2,73	-	0,87	2,38	-	-	-	-
$\beta$ -Selinène	25,2	2,46	-	2,03	24,8	-	-	-	-
(E,E)- $\alpha$ -farnésène	0,67	-	-	-	2,3	0,4	0,4	0,3	0,5
Liguloxide	-	-	-	-	2,93	-	-	-	-
Tricosane	-	-	-	44,8	-	-	-	-	-
Sesquiterpène	56,3	20	4,5	29	50	-	traces	traces	-

\* I7, Mat7, SB6, SB12, CEG6 par rapport à la région de provenance

### I.3.2.7. Composition en tocophérols

Le contenu en tocophérols, antioxydants liposolubles de l'huile d'olive, est étroitement lié à la variété (Deiana *et al.*, 2002; Allalout *et al.*, 2009). Selon Douzane et Bellal, (2005), le contenu en tocophérols peut être utilisé comme marqueur biochimique permettant l'identification variétale.

Andjelkovic *et al.* (2008) ont classé cinq variétés d'origine française et espagnole, suivant leur taux en  $\alpha$ -tocophérol, par ordre décroissant: *Tanche* > *Picual* > *Verdial* > *Aglandau* > *Cornicabra*.

L'étude de la composition en tocophérols de sept huiles d'oléastres tunisiennes apparaît significativement dépendante du génotype et présentent des teneurs considérables comparées aux huiles de variétés cultivées (Baccouri *et al.*, 2008).

Le tableau (VII) donne les teneurs en tocophérols de quelques variétés d'huile d'olive algériennes et d'huile d'oléastres tunisiennes.

**Tableau VII** : Teneur en tocophérols de quelques variétés d'huile d'olive algériennes et d'huile d'oléastres tunisiennes (exprimé en mg/Kg)

	Huiles	Origine	$\alpha$ tocopherol	$\beta$ tocophérol	$\gamma$ tocophérol	$\delta$ tocophérol	Total	Références
Oléastres	H3	Tunisie	590	68	98,3	25,6	781,8	Baccouri <i>et al.</i> (2008)
	ZI2		427	59	66,7	34,1	586,3	
	ZI1		367	49,4	75,6	26,9	518,8	
	MAT22		208	52,2	58,1	33,1	350,5	
Variétés	<i>Azeraj</i>	Algérie	280,16		7,01	4,49	291,66	Douzane et Bellal, (2005)
	<i>Chemlal</i>		180	/	7,37	4,73	192,12	
	<i>Limli</i>		169,5		7,19	4,55	181,24	
	<i>Aghenfas</i>		254,44		8,79	9,3	272,53	

## I.4. Stabilité oxydative et antioxydants de l'huile d'olive

La stabilité oxydative est un paramètre déterminant la qualité des huiles et leur aptitude à la conservation. Elle permet une estimation de la susceptibilité à la dégénérescence oxydative, qui est la cause majeure du rancissement (Aparicio *et al.*, 1999; Velasco et Dobargane, 2002) qui prend place en présence d'une atmosphère riche en oxygène, générant des radicaux libres instables qui sont réactifs et capables de modifier les caractéristiques sensorielles et nutritionnelles de l'huile d'olive (Mateos *et al.*, 2006). La lumière, la température, des traces d'eau et de métaux ainsi que la présence de pigments photosensibilisateurs sont des facteurs promouvant ce processus (Rahmani et Csallany, 2000).

La mesure de la stabilité de l'huile est généralement réalisée par des tests d'oxydation accélérée (Frankel, 1985). Baccouri *et al.* (2008) et Allalout *et al.* (2009) ont déterminé la stabilité oxydative des huiles d'oléastres et d'oliviers cultivés respectivement par usage du rancimat à 101C°, les temps d'inductions obtenus sont positivement corrélés au contenu en antioxydants essentiellement en composés phénoliques.

### I.4.1. Effet du profil en acides gras sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive

La stabilité oxydative d'une huile ou de toute matière grasse est liée à son taux en acides gras monoinsaturés et polyinsaturés (Frankel, 1980; Arranz *et al.*, 2008; Krichene *et al.*, 2010). L'huile d'olive est caractérisée par un profil en acides gras dominé par l'acide oléique (55 à 83 %) qui participe fermement à sa stabilité oxydative vu qu'il est beaucoup moins susceptible à l'oxydation comparés à des huiles contenant des taux élevés en acides gras polyinsaturés (Beltran *et al.*, 2004; Gallina-Toschi *et al.*, 2005).

D'après l'étude d'Aparicio *et al.* (1999), sur 79 échantillons d'huiles d'olive des variétés *Picual* et *Hojiblanca*, la contribution de la composition en acides gras à la stabilité oxydative est estimée à environ 24 %. Un degré d'insaturation élevé des acides gras offre une grande susceptibilité à la formation de radicaux libres (Parker *et al.*, 2003; Martin-Polvillo *et al.*, 2004). D'après Frankel (1985), l'acide linoléique est 40 fois plus susceptible à l'oxydation que l'acide oléique ; l'acide linoléique est 2,4 fois plus réactif que l'acide linoléique.

Des rapports relatifs à la composition en acides gras ont été corrélés à la stabilité oxydative. En effet des variétés d'huile possédant un rapport élevé en acide oléique/acide linoléique ( $C_{18:1}/C_{18:2}$ ) et/ou acides gras monoinsaturés /acides gras polyinsaturés (AGMI/AGPI) sont rapportées comme variétés à stabilité oxydative élevée (Velasco et Dobarganes, 2002; Aguilera *et al.*, 2005).

## I.4.2. Stabilité oxydative lié à la présence d'antioxydants

L'huile d'olive est une source importante d'antioxydants naturels, à savoir les tocophérols, les composés phénoliques, caroténoïdes et autres. Ces antioxydants qui agissent par différents mécanismes contribuent différemment à la stabilité de l'huile (Bendini *et al.*, 2007). Certains auteurs les ont estimés à 51% pour les composés phénoliques, environ 11% pour l' $\alpha$ -tocophérol et 6% pour la contribution des caroténoïdes (Aparicio *et al.*, 1999).

### I.4.2.1. Les composés phénoliques

Le rôle crucial des composés phénoliques a été bien établi. Ces derniers exercent une activité antioxydante par plusieurs mécanismes: piégeage des radicaux libres, transfert d'atome d'hydrogène et chélation des métaux (Chimi *et al.*, 1991; Shahidi et Wanasundara, 1992).

Les résultats d'une étude menée par Bendini *et al.* (2006) sur l'effet protecteur des composés phénoliques de l'huile d'olive en présence et en absence d'ions cuivre, indiquent que les phénols polaires réduisent les formes oxydées de l' $\alpha$ -tocophérol et que certains aglycones d'oleuropéine possèdent une capacité chélatrice du cuivre.

La concentration en composés phénoliques est souvent corrélée à la stabilité de l'huile d'olive évaluée grâce à des méthodes d'oxydation accélérée telles que l'AOM et le rancimat (Papadopoulos et Boskou, 1991). D'après Aparicio *et al.* (1999) et Velasco et Dobargane, (2002), les *ortho*-diphénols sont les principaux composés phénoliques contribuant activement à la stabilité oxydative de l'huile d'olive, s'y ajoute l'acide protocatechique et l'acide caféique. La capacité de ces derniers réside dans leur aptitude à former des liaisons hydrogènes intramoléculaires durant leur action avec des radicaux libres (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2005). La forme dialdéhydrique de l'acide élénolique, liée à l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA-EDA), le decarboxyméthyle oleuropeine aglycone et l'hydroxytyrosol, sont les principaux diphénols exerçant une meilleure activité préservatrice de l'huile contre l'oxydation (Gutierrez-Rosales et Arnaud, 2001; Gomez-Alonso *et al.*, 2003; Romani *et al.*, 2007).

### I.4.2.2. Les tocophérols

L'activité antioxydante des phénols est améliorée en présence des tocophérols (Blekas *et al.*, 1995; Pellegrini *et al.*, 2001). Baldioli *et al.* (1996) ont observé un effet synergétique entre l'hydroxytyrosol et ses formes oléosidiques avec les tocophérols durant l'autoxydation d'une huile d'olive purifiée. Ces derniers contribuent activement à la stabilité oxydative de l'huile d'olive par piégeage des radicaux lipidiques et par désactivation de l'oxygène singulet

durant le stockage (Rahmani et Csallany, 1998; Choe et Min, 2006). D'après Kamal-Eldin et Appelquist (1996), une molécule de tocophérol peut protéger  $10^3$  à  $10^8$  molécules d'acides gras polyinsaturés à des indices de peroxyde faibles.

#### **I.4.2.3. Les caroténoïdes**

Les caroténoïdes, en particulier le  $\beta$ -carotène, est un antioxydant efficace en désactivant l'oxygène singulet, retardant l'oxydation de l'huile par filtrage des longueurs d'ondes actives des radiations lumineuses, diminuant ainsi la photooxydation de l'huile (Fakourelis *et al.*, 1987; Rahmani et Saad, 1989).

#### **I.4.3. Méthodes d'évaluation de la capacité antioxydante**

Vue la complexité du processus oxydatif, plusieurs approches ont été utilisées pour évaluer la capacité antioxydante de l'huile d'olive (Gorinstein *et al.*, 2003; Sanchez *et al.*, 2007), sa fraction méthanolique (Romani *et al.*, 2007; Baiano, *et al.*, 2009; Nakbi *et al.*, 2010) ou ses composés phénoliques individuels (Roche *et al.*, 2005; Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2006). Ces méthodes sont soit directes ou indirectes (Cerretani et Bendini, 2010).

##### **I.4.3.1. Méthodes indirectes**

Les méthodes indirectes apportent des informations sur la capacité d'un antioxydant à piéger des radicaux libres stables tels que le DPPH et l'ABTS<sup>+</sup> qui sont neutralisés soit par une réduction par transfert d'électrons ou par piégeage de radicaux via le transfert d'atome d'hydrogène (Prior *et al.*, 2005). D'autres méthodes sont basées sur la réduction de métaux par un transfert d'électrons telles que la méthode FRAP (ferric reducing antioxidant power) et CUPRAC (copper reduction assay) (Szydłowska-Czerniak *et al.*, 2008b; Esin Çelik *et al.*, 2010).

La méthode au Folin-Ciocalteu qui permet une évaluation de la capacité réductrice des molécules phénoliques est la méthode indirecte la plus utilisée pour une estimation routinière de l'activité antioxydante des polyphénols totaux de l'huile d'olive (Capannesi *et al.*, 2000; Miniotti et Georgiou, 2010).

##### **I.4.3.2. Méthodes directes**

Les méthodes directes sont associées à l'effet des antioxydants sur la peroxydation lipidique (Antolovich *et al.*, 2002; Becker *et al.*, 2004).

###### **I.4.3.2.1. Tests mesurant l'inhibition de l'oxydation des lipides**

L'inhibition de la formation des produits d'oxydation et/ou l'action des antioxydants sur ces composés instables, peut être employée afin d'évaluer l'activité antioxydante (Antolovich

*et al.*, 2002). Les substrats lipidiques généralement utilisés sont l'acide linoléique, le linoléate de méthyle et la trilinoléine. Une autre possibilité est l'utilisation d'une huile d'olive vierge purifiée laquelle ses composés antioxydant et prooxydant ont été éliminé (Satue *et al.*, 1995; Blekas et Boskou, 1998; Paradiso *et al.*, 2010).

L'initiation de la peroxydation lipidique est généralement amorcée par un chauffage ou par des métaux de transition, suivie d'ajout de l'antioxydant à tester (Blekas et Boskou, 1998; Cerretani et Bendini, 2010). Les déterminations les plus utilisées sont basées sur la quantification des produits d'oxydation primaires (à travers la mesure de peroxydes et de diènes conjugués), ou secondaires (par l'analyse de TBARS), soit le taux d'oxygène consommé (Becker *et al.*, 2004; Laguerre *et al.*, 2007).

#### I.4.3.2.2. Méthodes d'oxydation accélérée

L'objectif des méthodes d'oxydation accélérée est d'acquérir une indication sur la durée de conservation des huiles et matières grasses dans une courte durée (Farhoosh, 2007). En outre, elles sont utiles pour vérifier l'effet des composés mineurs sur la stabilité oxydative d'une huile (Velasco et Dobargane, 2002; Cerretani et Bendini, 2010). La prolongation de la période d'induction est liée à l'efficacité antioxydante de l'huile; elle est exprimée par la période de temps (heures ou jours) nécessaire pour atteindre un point critique d'oxydation, responsable d'un changement sensoriel et une accélération soudaine du processus oxydatif (Mateos *et al.*, 2006).

Les principales méthodes de mesure de la stabilité des huiles sont données sur le tableau (VIII).

**Tableau VIII:** Principales méthodes de mesure de la stabilité des huiles.

Test	Mesure	Condition	Références
Indice de stabilité d'une huile (OSI) « Rancimat »	Le temps d'induction est déterminé par conductimétrie. L'évaluation est effectuée de façon entièrement automatique	<input type="checkbox"/> T°: 100 à 140 °C <input type="checkbox"/> Bullage intensif d'air	Aparicio <i>et al.</i> (1999) Del Carlo <i>et al.</i> (2004) Paradiso <i>et al.</i> (2010)
Méthode de l'oxygène actif (AOM)	Temps nécessaire pour atteindre un indice de peroxyde = 100 meq/kg huile	<input type="checkbox"/> T°: 98°C <input type="checkbox"/> Bullage d'air	Läubli et Bruttel, (1986) Jebe <i>et al.</i> (1993)
Test de Schaal	Apparence de rancidité; l'indice de peroxyde et alternativement déterminé.	<input type="checkbox"/> T°: 63 ± 0,5°C <input type="checkbox"/> Garantir une bonne disponibilité en oxygène atmosphérique	Kiritsakis <i>et al.</i> (1983) Cinquanta <i>et al.</i> (2001)

*Matériel et  
Méthodes*

## II. Matériel et méthode

### II.1. Matériel végétal

L'étude est effectuée sur les fruits de dix oléastres de trois régions de la willaya de Bejaia à savoir : Targa Ouzemour, Sidi Ayad daïra de Sidi Aich et la ferme Abderrahmane MIRA de Tazmalt.

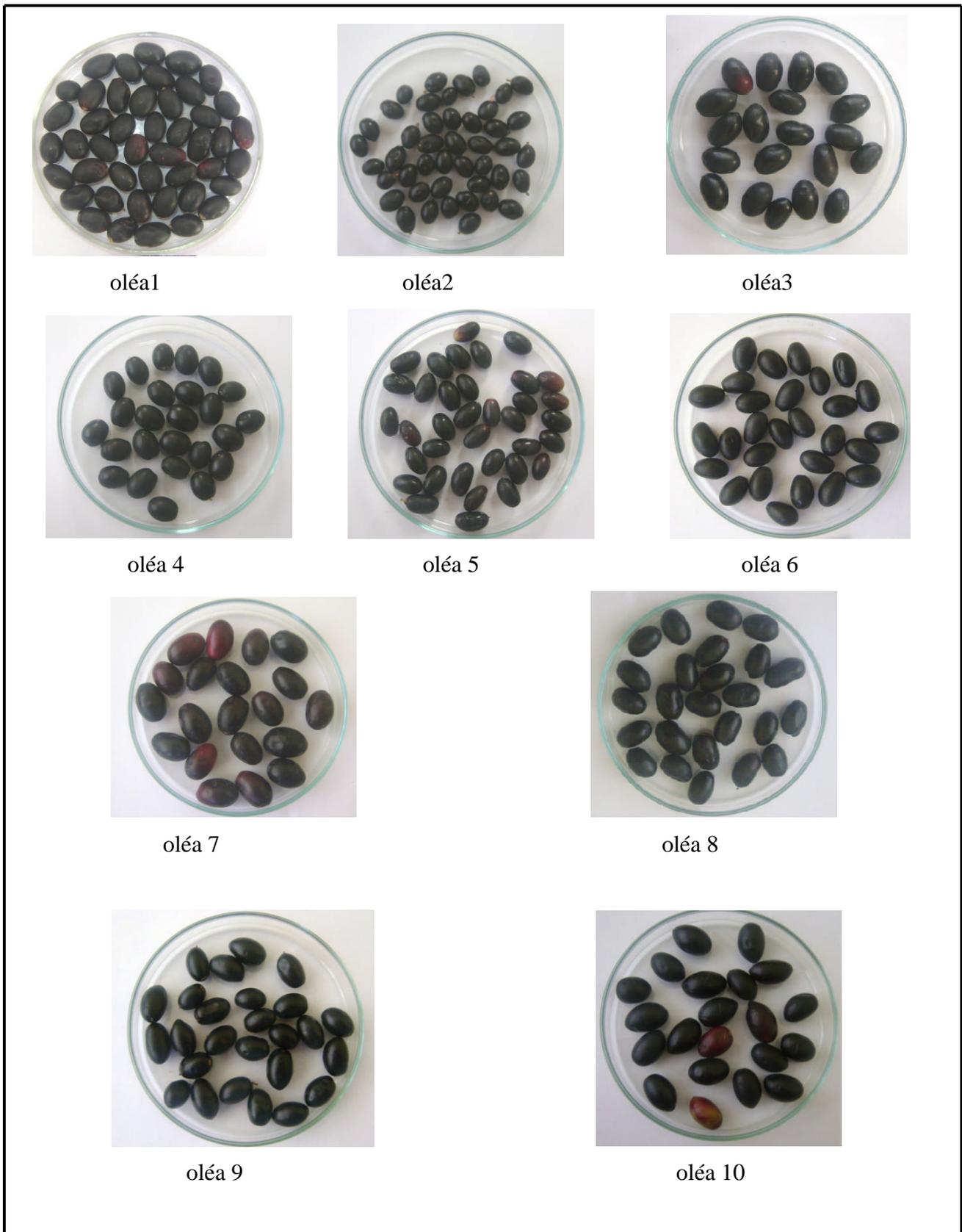
L'échantillonnage a été réalisé durant la campagne oléicole 2009/2010, il a porté sur des arbres dont les fruits sont de tailles différentes. Les fruits ont été récoltés à partir de tous les étages de la frondaison des arbres.

Les caractéristiques et répartition géographique des fruits d'oléastres étudiés sont représentées dans le tableau ci dessous. Les photos des différents échantillons sont illustrées en figure 9.

**Tableau IX:** Caractéristiques et répartition géographique des variétés d'oléastres

Oléastre	Distribution	Caractéristiques
oléa 1	Tazmalt	Fruit de forme allongée au sommet arrondie et à la base tronquée, légèrement asymétrique.
oléa 2	Targa Ouzemour	Fruit de forme ovoïde au sommet arrondie et à la base arrondie, légèrement asymétrique.
oléa 3		Fruit de forme allongée au sommet pointue et à la base tronquée peu symétrique.
oléa 4		Fruit de forme ovoïde au sommet arrondie et à la base arrondie, peu symétrique.
oléa 5		Fruit de forme allongée au sommet pointue et à la base arrondie, peu symétrique.
oléa 6		Fruit de forme allongée au sommet arrondie et à la base tronquée, peu symétrique.
oléa 7	Sidi Aich	Fruit de forme allongée, au sommet pointue et à la base arrondie, asymétrique.
oléa 8		Fruit de forme allongée, au sommet arrondie et à la base tronquée, peu symétrique.
oléa 9		Fruit de forme allongée, au sommet pointue et à la base tronquée, asymétrique.
oléa 10		Fruit de forme allongée, au sommet pointue et à la base tronquée, légèrement asymétrique.

Oléa : oléastre



oléa: oléastre

**Figure 9:** Photographies des échantillons de fruits d'oléastes

## II.2. Récolte et extraction

La cueillette des olives a été réalisée en mi-décembre (2009), à la main autour d'oliviers sauvages adultes choisis en fonction de la forme et la taille des fruits ainsi que de la forme des feuilles qui est un déterminant essentiel pour différencier l'oléastre de l'olivier cultivé.

L'extraction des huiles est réalisée au niveau du laboratoire de la pépinière de l'I.T.A.F.V de Takerietz au moyen d'un oléodoseur (Levi-Dilon-Lerogsame) suivant les étapes ci-après :

1- Broyage : réalisé avec un broyeur à marteaux

2- Malaxage : effectué dans des bols en inox et réalisé en 2 étapes :

- a) 15 min sans eau
- b) 15 min après, ajout de 50 ml d'eau tiède ( $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ) pour 920 g pâte d'olive.

3-Centrifugation : une centrifugeuse ayant une vitesse de 4845 tours/min est utilisée. Après décantation, les huiles ont été recueillies dans des flacons en verre fumé remplis, étiquetés et mis au réfrigérateur ( $4^\circ\text{C}$ ) en attendant d'être analysées.

## II.3. Déterminations sur les fruits

### II.3.1. Analyses pomologiques

Dix fruits par arbre sélectionné ont été utilisés pour étudier les caractères suivants : le poids, la longueur, la largeur ainsi que le rapport longueur/largeur. Ces mêmes fruits ont été dépulpés, et par un brossage et rinçage à l'eau, les noyaux sont nettoyés afin de déterminer: le poids, la longueur, la largeurs, le rapport longueur/largeur, le nombre des sillons fibrovasculaires ainsi que rapport PM du fruit /PM du noyau (Hilali *et al.*, 1995).

### II.3.2. Indices de maturité

La détermination de l'indice de maturité est réalisée conformément à la méthode mise au point à la station d'oléiculture et l'oléotechnique de Jaén (Espagne) telle que décrite par Rahmani, (1996).

Cette détermination est basée sur la couleur des fruits (épiderme et pulpe). 100 fruits par prélèvement ont été sélectionnés par notation visuelle de la couleur allant du vert intense jusqu'au noir en suivant une classification de 0 à 7. Cela a permis de distinguer 8 groupes selon les caractéristiques suivantes :

**Groupe 0** : olives à épiderme vert intense ou vert foncé.

**Groupe 1** : olives à épiderme jaune ou vert jaunâtre.

**Groupe 2**: olive à épiderme jaunâtre présentant des tache ou zones rougeâtre.

**Groupe 3** : olives à épiderme rougeâtre violet clair.

**Groupe 4** : olives à épiderme noir et pulpe encore entièrement verte.

**Groupe 5** : olives à épiderme noir et pulpe violette jusqu'à la moitié de son épaisseur.

**Groupe 6** : olives à épiderme noir et pulpe violette pratiquement jusqu'au noyau.

**Groupe 7** : olives à épiderme noir et pulpe entièrement foncée.

L'indice est exprimé par la relation:  $\Sigma (N_i n_i)/100$  où  $N_i$  est le numéro du groupe et  $n$  le nombre de fruits par groupe.

### II.3.3. Humidité des fruits

La teneur des échantillons en eau est déterminée par la méthode de séchage à l'étuve selon Agar *et al.* (1998). Un échantillon de 20 fruits par sujet est séché à l'étuve à 104°C. Celui-ci est régulièrement pesé après refroidissement au dessiccateur jusqu'à poids constant.

Le taux d'humidité est déterminé selon la formule suivante:

$$H \% = [(P - P_s) / (P - P_0)] \cdot 100$$

$P$  : Poids du creuset plus la prise d'essai avant séchage;

$P_0$  : Poids du creuset vide;

$P_s$  : Poids du creuset et de la prise d'essai après séchage.

### II.3.4. Détermination de la teneur en huile des olives :

Le protocole est réalisé selon la méthode décrite dans le règlement C.E.E (2568/91) en utilisant un appareil Soxhlet. L'huile est extraite d'une pâte d'olive préalablement séchée à l'étuve pendant 24h, à l'aide de l'hexane porté à une température voisine de celle de l'ébullition du solvant, soit 60 °C environ. La masse de l'huile est déterminée par double pesée après avoir évaporé l'hexane par un évaporateur rotatif. La teneur en huile exprimée en pourcentage en masse de la matière sèche est donnée par la formule suivante :

$$R \% = [(M - M_0) / M_{pe}] \cdot 100$$

$M$  : Masse en gramme du ballon contenant l'huile;

$M_0$  : Masse en gramme du ballon vide;

$M_{pe}$  : Masse en gramme de la prise d'essai.

## II.4. Détermination des indices de l'huile

### II.4.1. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport de la vitesse de la lumière à une longueur d'onde définie dans le vide et sa vitesse dans la substance. Il permet de mesurer la pureté d'un échantillon.

La mesure est effectuée à l'aide d'un réfractomètre, d'ABBE gradué entre  $n_D=1.3000$  et  $1.7000$  à une température de  $20^\circ\text{C}$ . Cet instrument sert à mesurer la déviation de la lumière lorsqu'elle passe dans un liquide. La norme suivie est celle de l'IUPAC n°2-102 (1992).

#### II.4.2. Mesure de l'acidité

La mesure de l'acidité est réalisée selon la méthode normalisée C.C.E (2685/91). Après dissolution de 5 g d'huile dans 20 ml d'un mélange d'oxyde diethyl éthanol à 95% (V/V), les acides gras présents sont titrés à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium (0,095N) en présence de phénolphaléine. Un essai témoin (sans matière grasse) est réalisé dans les mêmes conditions. Les résultats sont exprimés en % (m/m) d'équivalent acide oléique selon la formule :

$$A(\%) = (V - V_0) \times N \times P / 10 \times m$$

V: nombre de ml de la solution KOH nécessaire;

$V_0$  : nombre de ml de la solution KOH à blanc;

m : prise d'essai en grammes;

N : normalité de la solution KOH;

P : poids moléculaire adopté pour l'expression de l'acidité avec PM acide oléique=282.

#### II.4.3. L'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde représente la quantité des substances de l'échantillon (exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme) qui oxydent l'iodure de potassium avec libération d'iode.

L'indice de peroxyde est déterminé selon la méthode normalisée par le règlement C.E.E (2568/91). 2 g d'huile sont mis en solution dans 10 ml de chloroforme, 15 ml d'acide acétique glaciale et 1ml d'une solution saturée d'iodure de potassium sont ajoutés. Après réaction pendant 5 min à l'obscurité, 75 ml d'eau distillée sont ajoutés et l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0,01 N en présence d'empois d'amidon comme indicateur. Un essai témoin est réalisé dans les mêmes conditions. L'indice de peroxyde (IP) est exprimé en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme selon la formule:

$$IP = V \times T \times 1000 / m$$

V: nombre de millilitres de solution de thiosulfate de sodium normalisée utilisé pour l'essai; corrigé en fonction des résultats de l'essai à blanc;

T: facteur de normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée;

m: poids (en grammes) de la prise d'essai.

#### II.4.4. Absorbance dans l'ultraviolet

L'absorbance à 232 nm et 270 nm d'un corps gras renseigne sur la présence de système diéniques et triéniques conjugués. Le taux de ces substances, exprimé comme extinction spécifique, est déterminé selon la méthode décrite par le COI, (1996). Un échantillon de 0,25g d'huile filtrée est ajusté à 25ml avec du cyclohexane. L'absorbance est mesurée aux deux longueurs d'ondes 232 nm et 270 nm. Les extinctions spécifiques à 232 nm et 270 nm sont exprimées comme suit :

$$E = A_{\lambda} / C * S$$

- E : Densité optique à la longueur d'onde  $\lambda$  nm;  
 $A_{\lambda}$  : densité optique à la longueur d'onde  $\lambda$  nm;  
 C : Concentration de la solution à analyser en g/100 ml;  
 S : Epaisseur de la cuve en cm.

#### II.5. Composition en acides gras des huiles

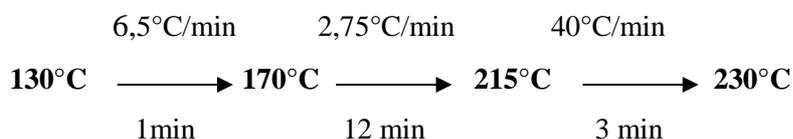
##### ➤ Préparation des esters méthyliques

Les esters méthyliques sont préparés suivant la méthode E.C. (2002). Une aliquote de 0,5g d'huile est dissoute dans 5ml d'hexane pour chromatographie, à laquelle sont ajoutés 0,5 ml d'une solution méthanolique d'hydroxyde de potassium (2 N). Le tout est agité pendant 30 secondes, puis centrifugé à 3000 tours/min pendant 5 minutes. 2 gouttes du surnageant sont prélevées et mélangées avec 1ml d'hexane.

##### ➤ Dosage qualitatif et quantitatif

Un volume de 1  $\mu$ l des esters méthyliques sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse de type Chrompack C 9002 dont les conditions d'analyse sont décrites ci après :

- ✓ Injecteur : SPLIT 1/100 ;
- ✓ Colonne capillaire DB 23 : (longueur : 30, diamètre intérieur : 0,32 mm et épaisseur : 0,25 $\mu$ m);
- ✓ Gaz vecteur : Azote;
- ✓ Détecteur : FID;
- ✓ Températures :(injecteur : 250 °C, détecteur : 250 °C, le four : 200 °C) ;
- ✓ Vitesse du papier : 0,5 cm/min;
- ✓ Quantité injectée : 1 $\mu$ l;
- ✓ Programme (gradient de température) :
- ✓



Les acides gras sont identifiés en fonction de leur temps de rétention au niveau de la colonne par comparaison à des acides gras étalons et le taux de chaque acide gras (%) est déterminé par le calcul des aires des pics correspondants.

## II.6. Dosages des pigments

Le protocole adopté au dosage des chlorophylles et des caroténoïdes est celui de Minguez-Mosquera *et al.* (1991). Un échantillon de 7,5g d'huile est ajusté à 25 ml avec du cyclohexane. Le maximum d'absorption à 670 nm renseigne sur la fraction chlorophyllienne, alors que la fraction caroténoïde est détectée à 470 nm. La valeur du coefficient d'extinction spécifique appliquée est  $E_{670}=613$  pour la pheophytine comme composant majeur des chlorophylles et  $E_{470}=2000$  pour la lutéine comme caroténoïde majeur. Ainsi le contenu en pigments est déterminé comme suit :

$$\text{Chlorophylle (mg Kg}^{-1}\text{)} = \frac{A_{670} \cdot 10^6}{613 \cdot 100 \cdot T}$$

$$\text{Caroténoïdes (mg Kg}^{-1}\text{)} = \frac{A_{470} \cdot 10^6}{2000 \cdot 100 \cdot T}$$

**A:** Absorbance

**T :** Trajet optique (épaisseur de la cuve 1cm).

## II.7. Détermination des tocophérols

Les tocophérols sont dosés par HPLC dont les conditions sont résumées ci-dessous  
 Colonne: Allsphere ODS2 (Alltech) 5 $\mu$ m 25 cm x 4,6 mm i.d. 4 mm;  
 Phase mobile: acétonitrile /méthanol (50/50);  
 Débit : 1,3 ml/min;  
 Détecteur : UV à 292 nm;  
 Echantillon : 500 mg d'huile dans 10 ml d'acétone;  
 Quantité injectée: 20  $\mu$ l.

## II.8. Dosage des composés phénoliques

### II.8.1. Méthode colorimétrique

#### II.8.1.1 Extraction des polyphénols totaux

L'extraction des composés phénoliques en phase solide consiste à l'introduction d'un échantillon de 1g d'huile dilué dans 10 ml d'hexane à travers une colonne d'octadecyle

(C18) préalablement conditionnée avec 6ml de méthanol et 10 ml d'hexane; puis un lavage de la colonne par l'hexane et enfin une élution avec du méthanol (Favati *et al.*, 1994).

### II.8.1.2. Dosage des polyphénols totaux

La teneur en composés phénoliques totaux des différents extraits est déterminée selon le protocole de Favati *et al.* (1994), basée sur la réduction en milieu alcalin de la mixture phosphotungstique phosphomolybdique du réactif de Folin par les groupements oxydables des composés phénoliques, conduisant à la formation de produits de réduction de couleur bleue. Ces derniers présentent un maximum d'absorption à 765 nm et dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans l'échantillon (Georgé *et al.*, 2005).

Dans un flacon de 20 ml, un volume de 0,5 ml de réactif Folin-Ciocalteu est ajouté à 2 ml de l'extrait concentré en polyphénols. Après 3 min, un volume de 4 ml d'une solution de carbonate de sodium (10%) est ajouté, puis ajusté avec de l'eau distillée. Après 90 min à l'obscurité, la solution est centrifugée et l'absorbance est réalisée à 765nm. Les concentrations en polyphénols exprimées en équivalent d'acide gallique, sont déterminées en se référant à une courbe étalon (annexe 2).

### II.8.1.3. Dosage des *ortho*-diphénols:

La concentration en *ortho*-diphénols des extraits méthanoliques des échantillons d'huiles est déterminée suivant le protocole de Mateos *et al.* (2001). Cette méthode est basée sur la formation de complexes entre les *ortho*-diphénols et les ions molybdates.

A 4 ml d'extrait méthanolique, sont ajoutés 1 ml d'une solution de molybdate de sodium dihydraté à 5% dans l'éthanol-eau (v/v). Le mélange est agité vigoureusement et après 15 mn d'incubation à l'obscurité, l'absorbance des solutions phénoliques est mesurée à 370nm. Les teneurs en *ortho*-diphénols des échantillons sont calculées à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage établie avec l'acide caféique (annexe 2).

## II.8.2. Détermination des composés phénoliques par HPLC

La méthode se base sur une extraction des composés mineurs polaires de nature phénolique directement à partir de 2 g d'huile d'olive au moyen d'une solution méthanolique « méthanol/eau (80/20) », suivie de leur dosage par HPLC au moyen d'un révélateur UV à 280 nm. L'étalon interne est constitué d'acide syringique (Norme Grassi e Derivati, 2007).

Un volume de 20 µl d'échantillon est injecté dans une colonne C18 de type Spherisorb ODS-2 (4,6 mm × 250 mm, taille des particules: 5µm). La phase mobile est

composée: eau/acide orthophosphorique (99,8 : 0,2 V/V), méthanol, acétonitrile. Les teneurs correspondant aux polyphénols totaux et individuels sont exprimées en mg/Kg.

### II.8.3. Détermination de l'indice d'amertume

Le protocole de Gutiérrez Rosales *et al.* (1992) a été adopté pour déterminer l'indice d'amertume ( $K_{225}$ ). Ce dernier est évalué par extraction des composés amers d'un échantillon de 1 g d'huile filtrée, dissout dans 4ml d'hexane puis passé à travers une colonne d'octadécyle  $C_{18}$  préalablement activée avec 6ml de méthanol et 10ml d'hexane. La colonne est ensuite lavée avec 10 ml d'hexane pour éliminer toutes traces de gras et la fraction polaire retenue est éluee avec 25ml du méthanol à 95%. L'absorbance est mesurée à 225 nm contre un blanc qui est le méthanol.

### II.9. Stabilité oxydative utilisant le Rancimat :

Pour évaluer la qualité des huiles d'oléastres, il convient d'estimer de façon rapide et simple, leur stabilité et durabilité par un test d'oxydation accéléré. Le principe du Rancimat consiste à vieillir prématurément les huiles et graisses par décomposition thermique. Les composés volatils dégagés au cours du processus d'oxydation sont entraînés par l'air dans une fiole contenant de l'eau distillée dans laquelle est immergée une électrode de mesure de la conductivité électrique. L'électrode est connectée à un dispositif de mesure et d'enregistrement. La fin de la période d'induction est indiquée lorsque la conductivité se met à augmenter rapidement. Cette augmentation accélérée est provoquée par l'accumulation d'acides carboxyliques volatils produits au cours de l'oxydation (Läubli et Bruttel, 1989; Farhoosh, 2007).

La stabilité de nos huiles est déterminée selon ISO/6886/96, à l'aide d'un appareil Rancimat Metrohm n°743. Un flux d'air fixé à 10 l/h traverse un échantillon d'huile de 3 g chauffé à 110°C. La période d'induction exprimée en heures correspond au temps écoulé entre le début de la mesure et le moment où la formation de produits d'oxydation commence à augmenter rapidement (Point d'inflexion de la courbe de conductivité), entre autre le temps pendant lequel la matière grasse a résisté à un stress oxydatif.

## II.10. Etude de l'activité antioxydante

### II.10.1. Activité antiradicalaire de l'huile contre le radical DPPH

L'évaluation de l'activité antiradicalaire des d'huiles est déterminée selon le protocole décrit par Ramadan et Moersel, (2006). Cette méthode tire profit de la décoloration de la solution contenant le radical DPPH lors de sa réduction par les antioxydants.

Un volume de 3,9 ml de la solution DPPH (2,2-diphényl-1-pecrylhydrazyle) préparée dans du toluène ( $10^{-4}$ M) est additionné d'un volume de solution d'huile diluée dans du toluène à différentes concentrations (0,0078 – 0,35 g/ml). Le mélange est agité pendant 10 secondes au vortex et l'absorbance est lue après 60 min d'incubation à 515 nm.

Le pourcentage d'inhibition du radical DPPH est calculé par la formule suivante :

$$\text{(\% d'inhibition du DPPH)} = (\text{Ac} - \text{Ae} / \text{Ac}) \cdot 100$$

Ac : Absorbance du contrôle;

Ae : Absorbance de l'échantillon.

Les concentrations correspondant à 50% d'inhibition ( $EC_{50}$ ) ont été déterminées à partir des graphiques de la variation des pourcentages d'inhibition en fonction de la concentration, puis comparées à celles de l'acide gallique, la BHA et l' $\alpha$ -tocophérol.

### II.10.2. Activité antioxydante des extraits méthanoliques

#### II.10.2.1. Activité antiradicalaire contre le radical DPPH

L'effet des extraits méthanoliques des différents échantillons d'huile d'oléastre sur le radical DPPH est mesuré, en utilisant le protocole d'Amro *et al.* (2002). 1 ml de l'extrait méthanolique est ajouté à 1 ml de la solution DPPH préparée à  $10^{-4}$  mM dans du méthanol. L'absorbance est mesurée à 515 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité. L'activité antiradicalaire est exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique /Kg d'huile en se référant à une courbe d'étalonnage (annexe 2). Les pourcentages d'inhibition du radical DPPH sont déterminés selon la formule suivante :

$$\text{(\% d'inhibition du DPPH)} = (\text{Ac} - \text{Ae} / \text{Ac}) \cdot 100$$

Ac : Absorbance du contrôle;

Ae : Absorbance de l'échantillon.

#### II.10.2.2. Activité antiradicalaire contre le radical ABTS<sup>+</sup>

Dans cette méthode, l'ABTS (2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) est mis en solution aqueuse avec du potassium persulfate pour générer le radical. Ce dernier est

stable, coloré et présente une absorbance maximale de  $0,7 \pm 0,02$  à 734 nm. Une fois que le radical  $ABTS^{\bullet+}$  est formé l'antioxydant pur ou l'échantillon est ajouté et la diminution de l'intensité de la couleur bleu verte du radical cationique traduit son interaction avec un électron ou un hydrogène provenant de l'échantillon antioxydant (Arts *et al.*, 2004).

Le pouvoir anti-radicalaire contre le radical  $ABTS^{\bullet+}$  est déterminé selon la méthode de RE *et al.* (1999). Une solution d'ABTS à 7 mM et 2,45mM de potassium persulfate est préparée dans une fiole jaugée et ajustée jusqu'à 25 ml avec de l'eau distillé. Cette solution est incubée pendant 12-16h minimum à température ambiante. Ce temps permet la formation du radical  $ABTS^{\bullet+}$ . La solution d'ABTS obtenue est diluée avec de l'éthanol pour obtenir une absorbance finale de  $0,7 \pm 0,02$  à 734 nm.

Un volume de 100  $\mu$ l d'extrait méthanolique est additionné de 2 ml de la solution d' $ABTS^{\bullet+}$ . La décoloration par rapport au témoin, contenant l' $ABTS^{\bullet+}$  et le solvant (éthanol), est mesurée au spectrophotomètre à 734 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité. La quantité d'antioxydant ayant un pouvoir anti-radicalaire est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec l'acide gallique (annexe 2).

Le pourcentage d'inhibition du radical  $ABTS^{\bullet+}$  est déterminé selon la formule suivante :

$$\text{(\% d'inhibition de l'ABTS}^{\bullet+} = (\text{Ac} - \text{Ae} / \text{Ac}). 100$$

Ac : Absorbance du contrôle ;

Ae : Absorbance de l'échantillon.

### II.10.2.3. Pouvoir réducteur (FRAP)

La méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) est basée sur la capacité réductrice des antioxydants évalués (Benzie et Strain, 1996). À pH 3,6 et à 37°C, les antioxydants réduisent stoechiométriquement le complexe ferrique de 2,4,6-tripyridyl-S-triazine [ $Fe^{+3}$ -TPTZ] en un complexe ferreux stable de 2,4,6-tripyridyl-S-triazine [ $Fe^{+2}$  - TPTZ]. La réaction est accompagnée d'une augmentation de l'absorbance à 593 nm (Pereira-Caro *et al.*, 2009).

Le protocole décrit par Szydłowska-Czerniak *et al.* (2008a) est utilisé pour évaluer le pouvoir réducteur des extraits méthanoliques des huiles. Une solution FRAP préalablement préparée, consiste en un mélange contenant : 2,5 ml d'une solution TPTZ (2, 4, 6-tripyridyl-s-triazine) à 10 mmole /L préparée dans du HCl à 40 mmole/l, 2,5 ml d'une solution  $FeCl_3$  et 25 ml du tampon acétate à 0,1 mole /L (pH=3,6). Le mélange est incubé à 37°C pendant 10 mn. Un volume de 0,3 ml d'extrait méthanolique est ajouté à 2 ml de la solution FRAP puis

ajustée à 10 ml avec de l'eau distillé. La solution bleuâtre obtenue est mise à l'obscurité pendant 6 mn puis centrifugée à 10 000 rpm pendant 10 mn. L'absorbance à 593 nm est mesurée contre un témoin contenant du méthanol.

La concentration des composés réducteurs (antioxydants) dans l'extrait est exprimée en mg d'équivalent d'acide ascorbique /Kg en se référant à une courbe d'étalonnage (annexe 2).

### **II.11. Etude statistique**

L'analyse statistique des résultats est effectuée avec l'application «ANOVA» suivie du test de Newman-keuls à l'aide d'un logiciel STATISTICA 5.5. Le degré de signification des résultats est pris à la probabilité  $p < 0,05$ . Les coefficients de corrélation de PEARSON et la classification ascendante hiérarchique (CAH) effectuée sur les paramètres pomologiques sont réalisés avec le même logiciel.

*Résultats et  
Discussion*

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Déterminations sur les fruits

##### III.1.1. Indice de maturité

L'indice de maturité permet une estimation de l'avancement du développement du fruit qui se traduit par l'apparition d'une couleur noire violette et la faible force de détachement (Mousa *et al.*, 1996; Ait Yacine *et al.*, 2001).

Les résultats des indices de maturité des échantillons de fruits étudiés sont consignés dans le tableau (X). Les valeurs oscillent entre 3,97 et 6,7. Les fruits des oléastres 3, 4, 6, 8, 9 et 10 appartiennent à la même classe de maturité en présentant des valeurs proches de 5,7; 5,34; 5,9; 5,26; 5,7 et 5,6 respectivement. Ces indices obtenus indiquent que ces sujets sont à maturation précoce. Les fruits des oléastres 7, 5 et 1 sont les plus tardifs en présentant des valeurs d'indices de maturité respectifs de 3,97; 4,11 et 4,7. La valeur la plus élevée pour cet indice est notée pour l'oléastre 2 (6,7), montrant ainsi une précocité plus rapide d'entrer en maturité par rapport aux autres échantillons.

Bien que les échantillons de fruits soient récoltés à la même époque (mi-décembre), ils montrent toutefois, des valeurs d'indice de maturité distinctes qui peuvent être liées aux caractéristiques génétiques propres à chaque oléastre, qui font que les fruits d'un sujet entrent en maturité plus vite qu'un autre. En outre, la variation de la charge des arbres en fruits peut influencer le processus de maturation suite à une compétition entre ces derniers, ce qui engendre des différences dans les valeurs de cet indice (Barone *et al.*, 1994). Toutefois, l'effet de la région (altitude), rapporté comme facteur influençant le processus de maturation (Çavusoglu et Otkar, 1994) est moindre. On constate que les fruits des oléastres 3, 4 et 6 de Targa Ouzemour présentent des indices de maturité proches de ceux des fruits sauvages 8, 9 et 10 de Sidi Aich. De même, l'oléastre 5 de Targa Ouzemour et 7 de Sidi Aich exhibent des indices de maturité contigus.

##### III.1.2. Analyses pomologiques

Le poids et les dimensions des fruits et des noyaux sont des caractéristiques qui permettent une évaluation du degré de variabilité entre les échantillons (Hilali *et al.*, 1995; Idrissi et Ouazzani, 2003). Le tableau (X) récapitule toutes les déterminations effectuées sur les fruits et les noyaux.

Tableau X : Mesures des différents caractères pomologiques des fruits et des noyaux d'oléastres (n=3).

Origine	Echantillon	Paramètres										
		Indice de maturité	PM des fruits (g)	Longueur des fruits (mm)	Largeur des fruits (mm)	Longueur/largeur du fruit	PM des noyaux (g)	Longueur des Noyaux (mm)	Largeur des Noyaux (mm)	Longueur/largeur du noyau	PM fruit / PM noyau	Nombre de sillons fibro-vasculaire
Tazmalt	oléa1	4,70	0,72±0,05 <sup>bc</sup>	13,5±0,78 <sup>c</sup>	8,55±0,7 <sup>c</sup>	1,57	0,14±0,02 <sup>a</sup>	9,1±0,87 <sup>ab</sup>	5,9±0,45 <sup>c</sup>	1,54	5,14	7,7
Targa Ouzemour	oléa2	6,70	0,40±0,04 <sup>a</sup>	9,15±0,52 <sup>a</sup>	7,05±0,6 <sup>b</sup>	1,29	0,16±0,05 <sup>ab</sup>	8,6±0,69 <sup>a</sup>	4,5±0,47 <sup>a</sup>	1,93	2,5	7,5
	oléa3	5,70	0,92±0,09 <sup>de</sup>	15,35±0,57 <sup>c</sup>	9,2±0,3 <sup>cd</sup>	1,66	0,27±0,07 <sup>d</sup>	11,65±1,1 <sup>c</sup>	6 ±0,57 <sup>c</sup>	1,94	3,41	7,65
	oléa4	5,34	0,69±0,1 <sup>b</sup>	13,4±0,6 <sup>c</sup>	9,27±0,7 <sup>cd</sup>	1,44	0,21±0,0 <sup>bc</sup>	10,3±0,48 <sup>b</sup>	5,2±0,42 <sup>b</sup>	1,98	3,28	10,4
	oléa5	4,11	0,47±0,17 <sup>a</sup>	11,5±0,5 <sup>b</sup>	6,1±0,7 <sup>a</sup>	1,88	0,18±0,01 <sup>ab</sup>	9,7±0,94 <sup>b</sup>	6,4±0,77 <sup>cd</sup>	1,51	2,62	6,9
	oléa6	5,90	0,80±0,15 <sup>bc</sup>	14,1±1,19 <sup>c</sup>	9,1±0,9 <sup>cd</sup>	1,55	0,26±0,1 <sup>cd</sup>	12,85±1,22 <sup>c</sup>	7,08±0,43 <sup>d</sup>	1,87	3,07	10,4
Sidi Aich	oléa7	3,97	1,37±0,19 <sup>f</sup>	16,95±1,14 <sup>e</sup>	9,65±0,6 <sup>cd</sup>	1,75	0,25±0,05 <sup>cd</sup>	12,3±1,35 <sup>c</sup>	6,95±0,49 <sup>d</sup>	1,77	5,48	7,05
	oléa8	5,26	0,99±0,12 <sup>e</sup>	14,7±0,67 <sup>cd</sup>	9,2±0,5 <sup>cd</sup>	1,58	0,26±0,02 <sup>cd</sup>	11,7±0,94 <sup>c</sup>	6,55±0,49 <sup>cd</sup>	1,79	3,8	7,65
	oléa9	5,70	0,87±0,1 <sup>cd</sup>	14,8±0,8 <sup>cd</sup>	9,35±0,6 <sup>cd</sup>	1,58	0,19±0,0 <sup>ab</sup>	12,6±0,69 <sup>c</sup>	5,25±0,42 <sup>b</sup>	2,41	4,57	7,05
	oléa10	5,60	1,08 ±0,17 <sup>e</sup>	17±0,9 <sup>e</sup>	10,1±0,7 <sup>d</sup>	1,68	0,31±0,01 <sup>d</sup>	14,3±1,39 <sup>d</sup>	7,65±0,41 <sup>e</sup>	1,87	3,48	7,75

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

**Forme du fruit** : Longueur du fruit / largeur du fruit : sphérique (<1,25), ovoïde (1,25-1,45), allongée (> 1,45); **Forme du noyau** : Longueur / largeur : sphérique (<1,4), ovoïde (1,4-1,8), Elliptique (1,8-2,2), allongée (> 2,2); **Nombre de sillons** : réduit (<7), moyen (7-10), élevé (>10).

### III.1.2.1. Le fruit

Le poids moyen des fruits, montre des valeurs variables d'un sujet à un autre. Le poids moyen le plus élevé est noté par les fruits de l'oléastre 7 (1,37g), suivi de ceux des oléastres 10, 8, 3 et 9 (1,08; 0,99; 0,92; 0,87g respectivement). Alors que le poids moyen le plus faible est constaté pour les fruits des oléastres 2 et 5 de Targa Ouzemour avec des valeurs respectives de 0,4 et 0,47 g. Les autres échantillons de fruits présentent des poids qui oscillent entre 0,69 et 0,8 g. Aucune différence significative ( $p < 0,05$ ) n'est enregistrée entre les fruits des oléastres (2 et 5), (1, 4 et 6), (1, 6 et 9) et entre (8 et 10). Hannachi *et al.* (2008a) ont obtenu des poids allant de 0,21 à 0,91 g sur des fruits d'oléastres tunisiens.

On constate que les fruits provenant de Targa Ouzemour sont plus au moins petit que ceux d'origine de Sidi Aich, alors que l'échantillon 1 de Tazmalt présente des fruits de poids intermédiaire. D'après Hannachi *et al.* (2007), chaque individu, dans son milieu, exprime différemment ses potentialités génétiques, ce qui pourrait être à l'origine de cette variabilité. La charge des arbres en fruits influe également sur le poids des drupes (Barone *et al.*, 1994).

L'étude morphologique des fruits présente des fluctuations entre les échantillons. Utilisant l'échelle mise au point par Rey *et al.* (1997) et Hannachi *et al.* (2008b) pour les dimensions des drupes, il en ressort que nos 10 échantillons d'olives sont tous à petit fruit, de longueur comprise entre 9,1 et 17 mm et d'une largeur de 6 à 10 mm. Les oléastres tunisiens présentent des fruits de dimensions peu similaires aux nôtres avec des longueurs de 8 à 15mm (Hannachi *et al.*, 2009), alors que les oléastres australiens se caractérisent par des fruits de diamètres supérieurs allant de 10 à 14 mm (Wirthensohn *et al.*, 2001).

Le rapport longueur / diamètre renseigne sur la forme des fruits (COI, 2000); on constate que les fruits des oléastres 2 et 4 présentent une forme ovoïde, alors que le reste des échantillons de fruits montrent une forme allongée.

### III.1.2.2. Le noyau

Les noyaux présentent des poids distincts d'un oléastre à un autre, toutefois ce paramètre ne reproduit pas les mêmes regroupements faits à partir du poids des fruits. Le poids moyen le plus petit est enregistré par l'oléastre 1 de 0,14 g. Le poids le plus élevé est montré par les noyaux de l'oléastre 10 (0,31g). D'après les résultats, deux groupes peuvent être distingués : un groupe ayant des noyaux de poids  $< 0,2$  g qui comprend les échantillons 1, 2, 5 et 9, et l'autre groupe avec des poids  $> 0,2$  g qui compte les échantillons 3, 4, 6, 7, 8 et 10.

Les échantillons d'olives présentent des noyaux de longueur allant de 8,6 à 14,3 mm et de diamètre compris entre 4,5 et 7,65 mm. L'oléastre 2 présente le plus petit noyau (8,6 x 4,5 mm) de forme elliptique suivi des noyaux des fruits d'oléastres 1 et 5 qui sont de forme ovoïde. Cependant le plus gros noyau de forme elliptique est constaté pour l'oléastre 10 de Sidi Aich (14,3 x 7,65 mm). De plus, on remarque que le nombre de sillons fibrovasculaires est élevé pour les noyaux des oléastres 4 et 6, faible pour les noyaux de l'oléastre 5 et moyen pour les autres échantillons de noyaux.

Nos échantillons de fruits présentent des noyaux de dimensions inférieures à ceux des variétés d'oliviers cultivées appartenant à la collection méditerranéenne analysés par Hilali *et al.* (1995) qui présentent des dimensions de (10,3-18,5 mm x 6,7 à 9,5 mm) et un nombre de sillons fibrovasculaires de 8 à 11. D'après Leveau *et al.* (1991) cités par Terral *et al.* (2004), les dimensions des noyaux sont considérées comme un critère discriminant entre cultivar et olivier sauvage.

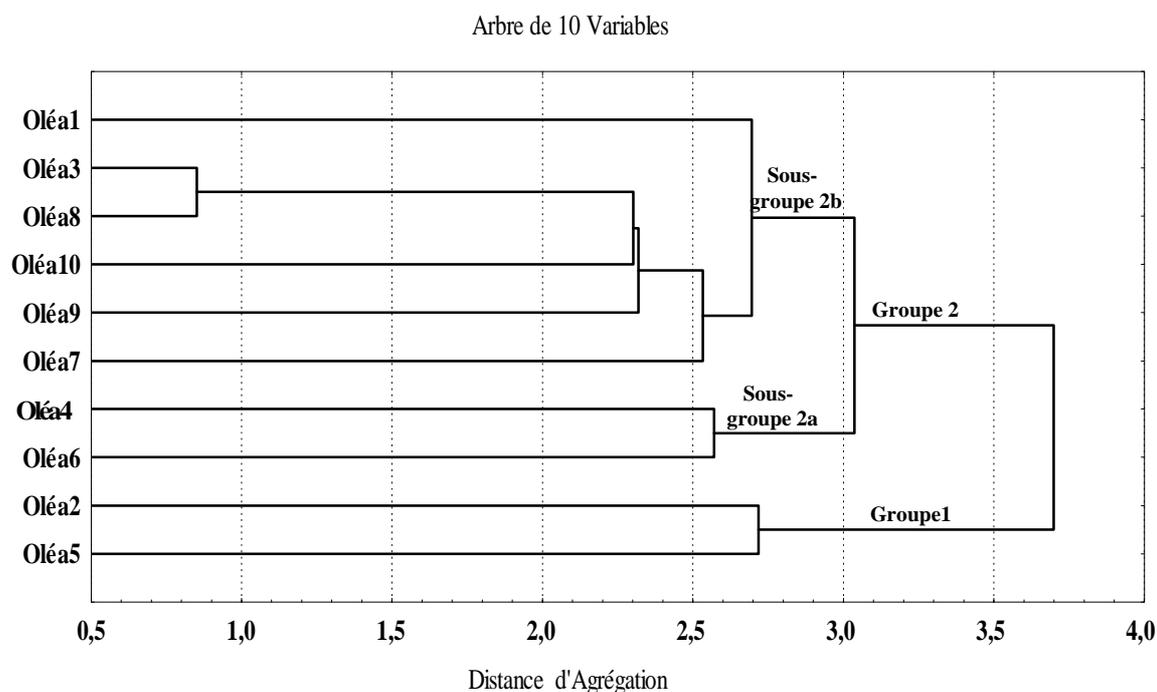
Le rapport poids du fruit/poids du noyau oscille entre 2,5 et 5,48. Ce rapport permet de distinguer entre les échantillons et les scinder en trois groupes : un groupe avec un rapport  $< 3$  compte les oléastres 2 et 5, le deuxième groupe comprend les oléastres 3, 4, 6, 8 et 10 ( $3 < \text{PM fruit/PM noyau} < 4$ ) et le troisième groupe dont le rapport  $> 4$  regroupe les oléastres 1, 7 et 9.

### III.1.2.3. Résultats de la CAH

Un dendrogramme CAH (figure 10) est réalisé sur les descripteurs pomologiques du fruit (données centrées-réduite). Le tableau des distances euclidiennes permet d'estimer le degré de similitude entre les fruits des dix oléastres (Tableau XI).

Le dendrogramme révèle deux groupes: le groupe 1 comprend les oléastres 2 et 5, caractérisés par des fruits de poids moyen  $< 0,5\text{g}$  et les rapports PM fruits/PM noyaux les plus faibles ( $< 3$ ). Le groupe 2 compte le reste des échantillons avec un poids moyen  $> 0,65\text{ g}$  et un rapport PM fruit/PM noyau  $> 3$ .

Deux sous-groupe du groupe 2 sont distingués : le sous-groupe (2a) compte les oléastres 4 et 6 caractérisés par le même nombre de sillons fibrovasculaires et présentent également des ressemblances pour la largeur et la longueur des fruits. Le sous-groupe (2b) comprend les oléastres 3, 8, 10, 9 et 7 caractérisés par des fruits de poids moyen  $> 0,8\text{g}$  et présentant les dimensions des fruits les plus grandes. Par ailleurs, on constate que l'oléastre 1 se met à part, en présentant des fruits et noyaux de poids et dimensions faibles par rapport aux autres individus du sous-groupe 2b.



**Figure 10** : CAH des dix oléastres basée sur les caractères pomologiques.

D'après le tableau des distances euclidiennes, une distance de 0,85 seulement est notée entre les oléastres 3 et 8. Ces derniers présentent des ressemblances pour les caractères : poids, diamètre et forme des fruits, le poids et la forme des noyaux ainsi que le nombre de sillons fibrovasculaires. Les distances les plus élevées sont notées entre l'oléastre 2 avec l'oléastre 7 et 10 respectivement, ce qui traduit leur divergence.

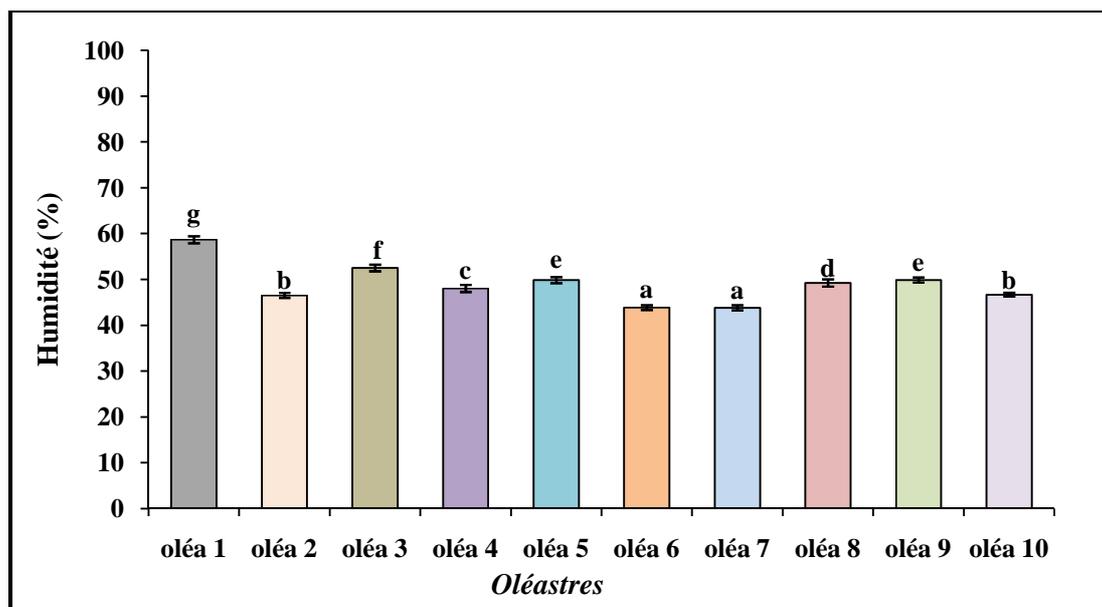
**Tableau XI** : Distances euclidiennes entre les dix individus

	oléa1	oléa 2	oléa 3	oléa 4	oléa 5	oléa 6	oléa 7	oléa 8	oléa 9	oléa 10
oléa 1	0,00									
oléa 2	3,99	0,00								
oléa 3	3,54	4,96	0,00							
oléa 4	3,71	4,27	3,40	0,00						
oléa 5	3,70	2,72	4,14	4,62	0,00					
oléa 6	4,68	5,85	3,14	2,57	5,11	0,00				
oléa 7	4,11	7,09	3,01	5,43	5,99	4,80	0,00			
oléa 8	3,26	5,13	0,85	3,58	4,11	3,04	2,53	0,00		
oléa 9	2,70	4,80	2,32	3,96	4,42	4,38	3,11	2,34	0,00	
oléa 10	5,27	7,13	2,45	5,02	5,81	3,42	3,06	2,30	3,86	0,00

- L'étude pomologique des 10 individus d'oléastres, montre que les caractères relatifs aux fruits et aux noyaux sont variables d'un échantillon à un autre. D'après Hannachi *et al.* (2007), la plasticité d'un caractère peut être expliquée par trois composantes principales : génétique, environnementale et ontogénétique (croissance et développement).

### III.1.3. Teneur en eau des olives sauvages

Le taux d'humidité enregistré pour les différents échantillons d'olives est important et se situe entre 43,8 et 58,6% (figure 11). La teneur la plus élevée en eau est notée par les olives de l'oléastre 1 de Tazmalt avec une valeur de 58,66%. Ceci pourrait être lié à l'effet de l'irrigation dans cette région. Cependant, les fruits de l'oléastre 7 qui présentent le poids moyen le plus élevé, enregistrent la teneur la plus faible. Les autres fruits présentent des teneurs intermédiaires.



**Figure 11** : Teneurs en eau (%) des échantillons de fruits d'oléastres (n=3).

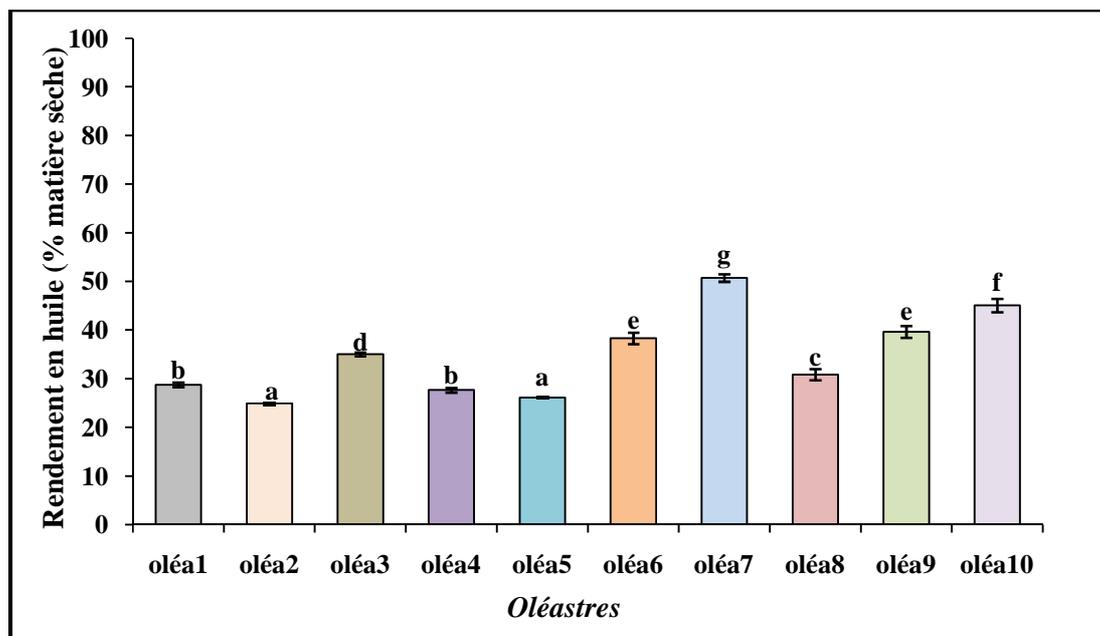
\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Plusieurs auteurs ont rapporté que les valeurs relatives à l'humidité sont tributaires des conditions environnementales dominantes, dont la pluviosité, l'évaporation, l'irrigation et le contenu en huile (Inglese *et al.*, 1996; Grattan *et al.*, 2006; Toplu *et al.*, 2009).

### III.1.4. Rendement en huile

Le rendement en huile des échantillons d'olives exprimé en pourcentage de matière sèches, fluctue entre 24,9 et 50,7% (figure 12).

Les oléastres 7, 10 et 9 de Sidi Aich enregistrent les rendements les plus élevés en huile, soit des valeurs respectives de 50,7; 45,08 et 39,6%. Les rendements les plus faibles ont caractérisé les oléastres 2, 5 et 4 de Targa Ouzemour (24,9; 26,13 et 27,65 %) suivi de l'oléastre 1 de Tazmalt (28,76%). Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont notées entre les sujets étudiés sauf entre les oléastres (2 et 5), (1 et 4) et entre (6 et 9).



**Figure 12** : Teneurs en huile des dix échantillons de fruits d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Tous et Rommero, (1993) cités par Sanchez-Cacas *et al.* (1999), ont classé les variétés selon leur rendement en huile par rapport à la matière sèche comme suit:

- Variétés présentant un rendement élevé (>46%);
- Variétés présentant un rendement moyen (de 46 à 38%);
- Variétés présentant un rendement faible (<38%).

D'après cette classification, on a pu classer nos oléastres comme suit :

- Oléastre 7 : à rendement élevé;
- Oléastres 6, 9 et 10 : à rendement moyen;
- Oléastres 2, 5, 4, 1, 8 et 3 : à faible rendement.

Les teneurs en huile de nos échantillons sont similaires à celles enregistrées par Wirthensohn *et al.* (2001) sur des oléastres australiens (entre 29,2 et 46,6%), mais inférieures à celles rapportées par Zarrouk *et al.* (2009) pour des cultivars de la collection méditerranéenne (entre 37 et 63,48%)

Les rendements les plus faibles en huile des oléastres 2 et 5 peuvent être expliqués par le poids moyen faible de leurs fruits qui sont respectivement de 0,4 et 0,47 g. Un coefficient de corrélation ( $p < 0,05$ ) de 0,85 est enregistré entre le poids moyen des fruits et les rendements en huile, résultats concordant avec ceux de Breton *et al.* (2009).

On enregistre également un coefficient de corrélation ( $p < 0,05$ ) de -0,45 entre le contenu en huile et le pourcentage d'humidité des fruits. Le rapport teneur en huile /taux en eau dans le fruit est important du point de vue industriel; un taux élevé en eau produit une émulsion nommée "pâte difficile" avec un rendement réduit en huile (Motilva *et al.*, 2000; De la Rosa *et al.*, 2008).

## III.2. Indices de qualité des huiles

### III.2.1. Indice de réfraction

Les indices de réfractions mesurés pour nos huiles (tableau XII), présentent de grandes similitudes (indices compris entre 1,467 et 1,469). Ils sont d'ailleurs tout à fait comparables à ceux des huiles d'olive cultivées et correspondent aux valeurs données par la norme du Codex Stan 33-1981 qui sont de 1,4677 à 1,4705 pour une huile d'olive vierge. Tanilgan *et al.* (2007) et Ogutcu *et al.* (2008) ont rapporté des indices de réfraction de 1,467 à 1,469 pour des variétés turques. Les mêmes indices ont été notés par Rahmani et Csallany, (2000) sur des huiles de la variété *Picholine* marocaine.

**Tableau XII** : Indices de réfraction huiles d'oléastres.

Huile	oléa1	oléa 2	oléa 3	oléa 4	oléa 5	oléa 6	oléa 7	oléa 8	oléa 9	oléa 10
<b>Indice de réfraction</b>	1,469	1,469	1,468	1,468	1,469	1,467	1,468	1,469	1,469	1,469

### III.2.2. Acidité

Les résultats obtenus pour l'acidité libre, paramètre qui renseigne sur l'altération des échantillons d'huiles par hydrolyse, sont consignés dans la figure 13. Toutes les valeurs enregistrées sont inférieures à 0,8% d'acide oléique, norme fixée par le COI, (2003) pour une huile d'olive extra vierge.

L'analyse de la variance montre des différences significatives ( $p < 0,05$ ) entre les échantillons d'huiles étudiés, néanmoins aucune différence significative n'est enregistrée entre les huiles d'oléastres (1, 2, 6 et 7), (2, 6, 8 et 10) et entre (4, 8 et 10).

Les échantillons d'huiles 1 et 7 se caractérisent par les acidités les plus basses (0,21 et 0,24% d'acide oléique respectivement). Cependant l'huile de l'oléastre 3 présente l'acidité la plus élevée (0,74% d'acide oléique) mais reste néanmoins inférieure à la limite établie par le COI. Cette augmentation de l'acidité est probablement liée à l'activité des lipases endogènes naturellement présentes dans les fruits (Garcia *et al.*, 1996).

Comparées aux huiles de cultivars, nos huiles présentent des acidités inférieures à celles de quelques variétés turques (entre 0,5 et 1,7%) analysées par Tanilgan *et al.* (2007) et croates (entre 0,15 et 2,10%) étudiées par Giacometti et Milin, (2001), mais plus ou moins acide comparées aux huiles d'oléastres tunisiennes qui ont enregistré des acidités de 0,3 à 0,5% en acide oléique (Baccouri *et al.*, 2007a).

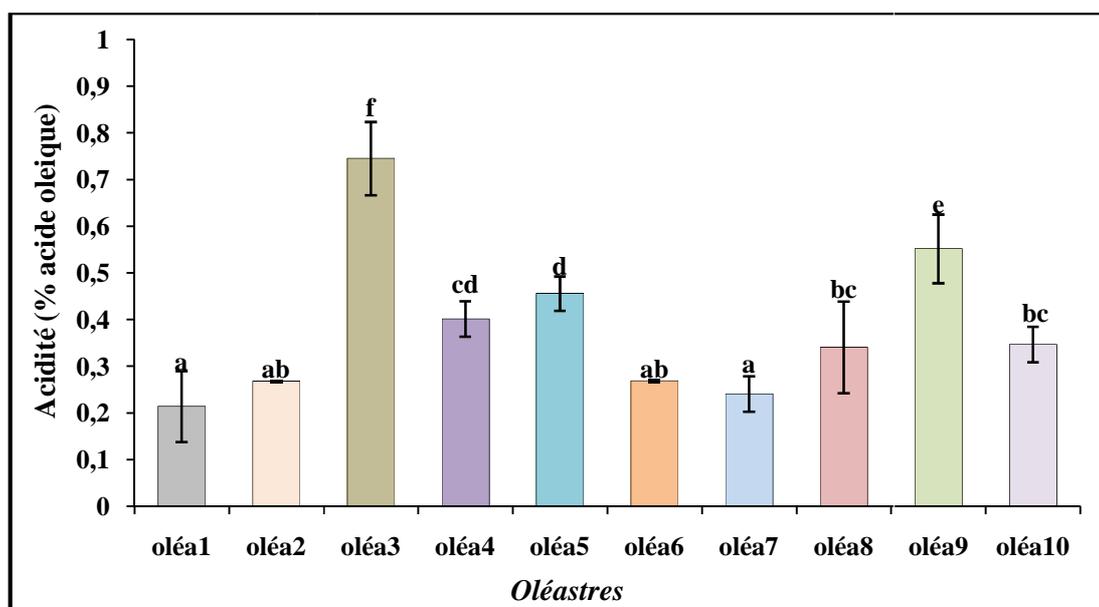


Figure 13 : Acidité des échantillons d'huiles d'oléastes (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

### III.2.3. Indice de peroxyde

La teneur en hydroperoxydes, premiers produits d'oxydation des huiles étudiées (figure 14) oscille entre un minimum de 3,72 meq  $O_2$ /Kg pour l'huile de l'oléastre 7 et un maximum de 10,98 meq  $O_2$ /Kg pour l'huile de l'oléastre 2. Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont notées entre les huiles, excepté entre celles des oléastes (4, 7 et 8), (4, 6 et 8), (3 et 8) et entre (1, 3, 5, 6, 9 et 10). Ces indices enregistrés sont inférieures à la norme du COI, (2003) pour une huile d'olive extra vierge ( $\leq 20$  meq d' $O_2$ /Kg).

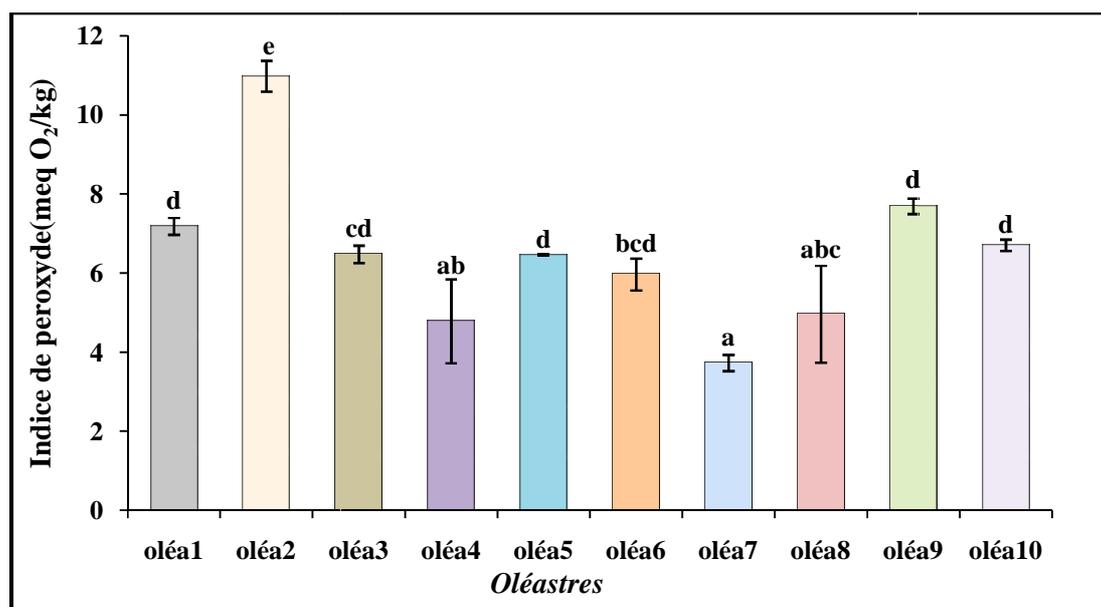


Figure 14: Indice de peroxyde des échantillons d'huiles d'oléastes (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

L'indice de peroxyde élevé de l'huile de l'oléastre 2 peut être expliqué par son indice de maturité élevé (6,70). D'après Baccouri *et al.* (2007b) l'avancement de la date de récolte expose le fruit à des contraintes internes et externes.

Les huiles d'olives sauvages analysées présentent des indices de peroxydes plus faibles que ceux obtenus par Issaoui *et al.* (2007) sur des huiles de variétés tunisiennes qui dépassent parfois la limite fixée par les réglementations internationales (entre 4,7 et 22 meq O<sub>2</sub>/Kg), mais peu élevées comparés aux huiles d'oléastres analysées par Baccouri *et al.* (2007a) dont les valeurs oscillent entre 2,4 à 7,66 meq O<sub>2</sub>/Kg.

### III.2.4 Absorbance dans l'ultraviolet

Les huiles d'oléastres analysées, enregistrent des absorbances à 232 nm (figure 15) et à 270 nm (figure 16) qui s'inscrivent tout parfaitement dans les limites fixées par le COI, (2003) pour une huile d'olive extra vierge ( $K_{232} \leq 2,5$ ;  $K_{270} \leq 0,20$ ).

Les absorbances dans l'ultraviolet à 232 nm oscillent entre 1,31 et 2,27. À 270 nm, elles sont comprises entre 0,076 et 0,157. Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont enregistrées entre les échantillons d'huiles, néanmoins aucune différence significative n'est notée entre les huiles des oléastres (3 et 7), (7 et 9) et (4, 5 et 8) pour le  $K_{232}$  et entre (1, 2, 8 et 10), (6 et 9) et (4, 7 et 8) pour le  $K_{270}$ .

Les valeurs minimales du coefficient  $K_{232}$  (produits primaires d'oxydation) sont exhibées par les huiles provenant des oléastres de Sidi Aich excepté l'échantillon 8 qui enregistre une absorbance peu élevée de 1,72. Des cinq échantillons d'huiles de Targa Ouzemour, c'est l'huile de l'oléastre 3 qui présente le coefficient  $K_{232}$  le plus faible (1,31).

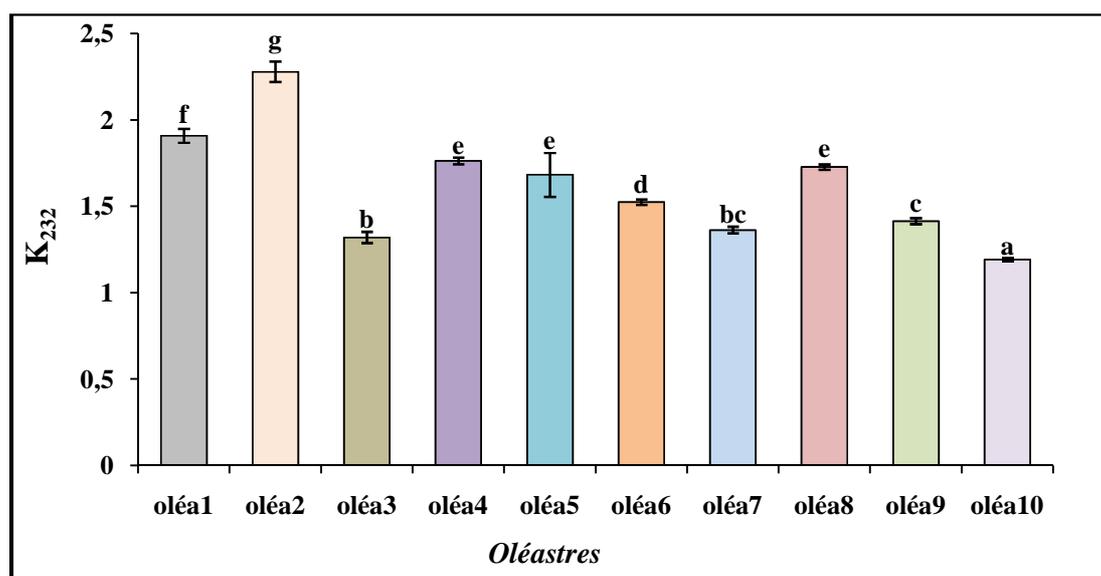


Figure 15 : Absorbance à 232 nm des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

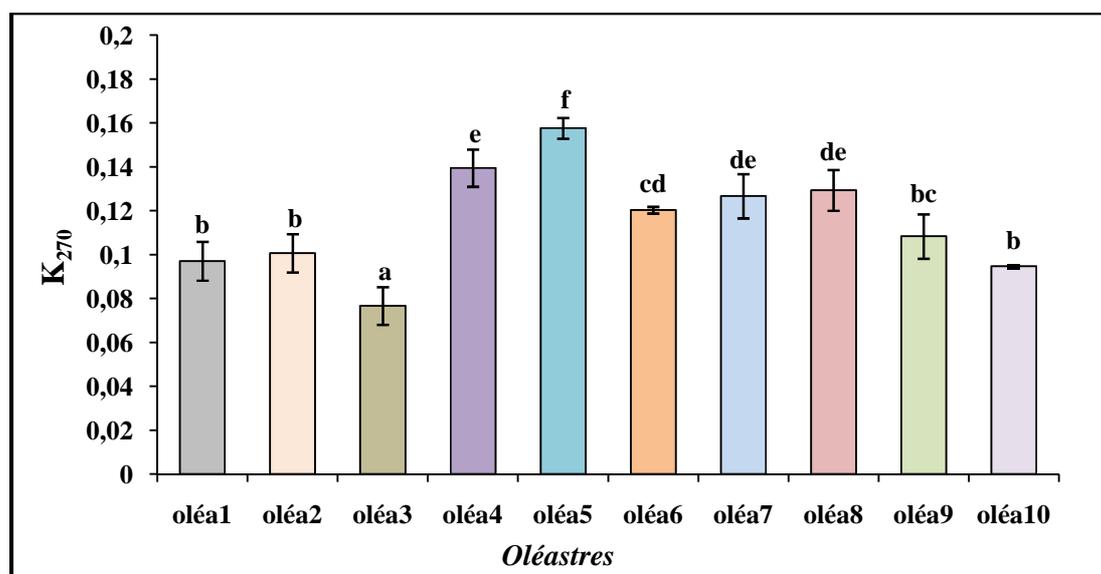


Figure 16 : Absorbance à 270 nm des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

Les valeurs élevées du  $K_{232}$  des huiles d'olives sauvages 1 et 2 peuvent être expliquées par leur indice de peroxyde peu élevé d'où un coefficient de corrélation ( $p < 0,05$ ) de 0,52.

On constate que la valeur minimale du coefficient  $K_{270}$  caractérise l'huile de l'oléastre 3 (0,076), et la plus élevée est notée par l'échantillon 5 (0,157) de la même provenance qui témoigne ainsi d'un taux élevé en produits secondaires d'oxydation.

Nos huiles présentent des coefficients d'extinction spécifiques proches à ceux des huiles d'oléastres tunisiennes (Baccouri *et al.*, 2007a), des huiles des variétés turques (Kiralan *et al.*, 2009) et grecques (Psomiadou *et al.*, 2003).

Compte tenu des résultats des indices de qualité (acidité, indice de peroxyde et coefficients d'extinction spécifique dans l'UV «  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  ») qui sont inférieurs aux limites établies par le COI, (2003), nos huiles d'olives sauvages peuvent être classées dans la catégorie extra vierge.

### III.3. La composition en acides gras

Les résultats de la composition en acides gras des huiles analysées sont consignés dans le tableau (XIII). D'après les chromatogrammes (annexe 3), les acides gras détectés sont: l'acide palmitique ( $C_{16:0}$ ), palmitoléique ( $C_{16:1}$ ), stéarique ( $C_{18:0}$ ), oléique ( $C_{18:1}$ ), linoléique ( $C_{18:2}$ ), linoléinique ( $C_{18:3}$ ), arachidique ( $C_{20:0}$ ) et gadoléique ( $C_{20:1}$ ). Le contenu en acides gras est typique pour chaque échantillon d'huile.

Tableau XIII : Composition en acides gras des échantillons d'huiles d'oléastres

oléastre AG	oléa 1	oléa 2	oléa 3	oléa 4	oléa 5	oléa 6	oléa 7	oléa 8	oléa 9	oléa 10
C <sub>16:0</sub>	13,27	16,34	19,9	18,18	15,01	20,38	12,34	16,57	16,52	15,02
C <sub>16:1</sub>	1,91	2,86	5,43	3,27	1,43	2,89	1,75	2,48	2,46	0,85
C <sub>18:0</sub>	1,6	2,73	2,2	2,24	2,97	3,36	2,36	1,89	2,51	3,96
C <sub>18:1</sub>	73,45	68,36	62,51	67,5	68,6	66,35	78,23	62,83	64,2	65,74
C <sub>18:2</sub>	9,2	9,024	9,32	8,21	11,29	5,8	3,53	14,38	13,27	12,52
C <sub>18:3</sub>	0,56	0,67	0,72	0,65	0,71	0,52	0,46	1,2	0,51	0,69
C <sub>20:0</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	0,4	0,41	0,4	0,4	0,58
C <sub>20:1</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,27	0,25	0,15	0,22
AGI	85,12	80,9	77,98	79,63	82,03	75,56	84,24	81,14	80,59	80,02
AGS	14,87	19,07	22,10	20,42	17,98	24,14	15,11	18,86	19,43	19,56
AGI/ AGS	5,72	4,24	3,52	3,89	4,56	3,13	5,57	4,3	4,15	4,08
C <sub>18:1</sub> / C <sub>18:2</sub>	7,98	7,57	6,7	8,22	6,07	11,44	22,16	4,36	4,84	5,25

C<sub>16:0</sub> : acide palmitique, C<sub>16:1</sub> : acide palmitoléique C<sub>18:0</sub> : acide stéarique, C<sub>18:1</sub> : acide oléique, C<sub>18:2</sub> : acide linoléique, C<sub>18:3</sub> : acide linoléique, C<sub>20:0</sub> : acide arachidique, C<sub>20:1</sub> : acide gadoléique, AGI : acide gras insaturé, AGS : acide gras saturé, ND : non déterminé

Une comparaison des teneurs en acides gras totaux de nos d'huiles à la norme commerciale du COI, (2003) montre que la plupart y répondent, excepté les huiles des oléastres 3, 6 et 8 qui présentent des teneurs légèrement supérieures à la norme en acide palmitoléique, palmitique et linoléique respectivement.

L'acide oléique étant l'acide gras dominant, diffère d'un échantillon d'huile à un autre avec un taux maximal de 78,23% enregistré pour l'huile de l'oléastre 7 montrant ainsi le rapport C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:2</sub> le plus élevé (22,16) similaire au rapport obtenu par Zarrouk *et al.* (2009) pour la variété cultivée *Olivière* (21,53). Un taux appréciable en acide oléique de 73,45% est également enregistré par l'huile de l'oléastre 1 qui présente un rapport C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:2</sub> de 7,98.

Par ailleurs, l'huile de l'oléastre 3 se caractérise par la teneur la plus faible en acide oléique (62,51%) suivie de l'échantillon d'huile 8 (62,83%). Ces deux huiles présentent un rapport C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:2</sub> de 6,7 et 4,36 respectivement. Le reste des échantillons enregistrent des taux compris entre 64,2 et 68,6 %. Des teneurs similaires en acide oléique ont été rapportées

par Wirthensohn *et al.* (2001) pour des huiles d'oléastres australiennes (entre 55,9 et 77,9%), et par Hannachi *et al.* (2009) et Baccouri *et al.* (2010) sur des huiles d'oléastres tunisiennes.

Selon Gutiérrez *et al.* (1999) et Ben Youssef *et al.* (2010), suite à une récolte tardive, une attitude antagoniste entre l'acide oléique et linoléique est observée en faveur de l'acide linoléique suite à l'activité de l'enzyme oléate désaturase, qui transforme l'acide oléique en linoléique. On constate que le contenu en acide linoléique est le plus élevé pour l'huile de l'oléastre 8 (14,38%), suivi des huiles 9 et 10 de la même région reflétant ainsi les rapports  $C_{18:1}/C_{18:2}$  les plus bas (4,36; 4,84 et 5,25 respectivement) mais qui sont supérieurs à ceux de quelques variétés tunisiennes analysées par Taamalli *et al.* (2010) qui ont obtenu des rapports  $C_{18:1}/C_{18:2}$  compris entre 2,11 et 5,76.

Concernant l'acide linoléique les valeurs enregistrées oscillent entre 0,46% pour l'huile de l'oléastre 7 à 1,2% pour l'échantillon 8 qui excède 1%, limite établie par le COI, (2003). En effet l'excès en acide linoléique a déjà été signalé par El Antari *et al.* (2003b) pour des huiles de variétés marocaines, Ravetti, (1999) pour des variétés argentines, ainsi que pour des huiles d'oléastres australiennes et tunisiennes analysées par Wirthensohn *et al.* (2001) et Hannachi *et al.* (2009) respectivement.

Les huiles des oléastres 6, 3 et 4 se caractérisent par les taux les plus élevés en acide palmitique (20,38; 19,85 et 18,18% respectivement). Selon Manai *et al.* (2006), un taux élevé en cet acide gras se traduit par une figéabilité de l'huile à de basses températures. Le pourcentage de ce même acide gras n'est que de 12,34% pour l'huile de l'oléastre 7 et de 13,27% pour l'échantillon 1, et il varie de 15,01 à 16,57% pour le reste des échantillons.

L'acide stéarique rapporté comme marqueur de caractérisation variétal par El Antari *et al.* (2003a) et Uceda *et al.* (2009), distingue les huiles d'oléastres 10 et 6 par les taux les plus élevés (3,96 et 3,36% respectivement) alors que les valeurs enregistrées par les huiles d'oléastres 1 et 8 sont les plus faibles (1,6 et 1,89% respectivement). Par ailleurs, on constate que l'huile de l'oléastre 3 se distingue par une teneur relativement élevée en acide palmitoléique et même supérieure à la limite de la norme du COI, (2003). Pour tous les autres échantillons, les limites sont en parfaite harmonie avec celle indiquées dans la norme (0,3-3,5%). Cette élévation en acide palmitoléique a déjà été citée pour des huiles d'oléastres australiennes analysées par Sedgley, (2000) et Wirthensohn *et al.* (2001) avec des taux allant de 0 à 6,9 %.

Paz Romero *et al.* (2003), ont rapporté que les variations en acides gras sont dues aux facteurs environnementaux, tels que la lumière, la température ambiante, et le stress hydrique qui affectent le taux des lipides et le métabolisme dans l'olive. On constate que l'acide

arachidique et gadoléique caractérisent les huiles provenant des oléastres de Sidi Aich des autres provenances en présentant des taux de 0,4 à 0,58% pour l'acide arachidique et 0,15 à 0,25% pour l'acide gadoléique.

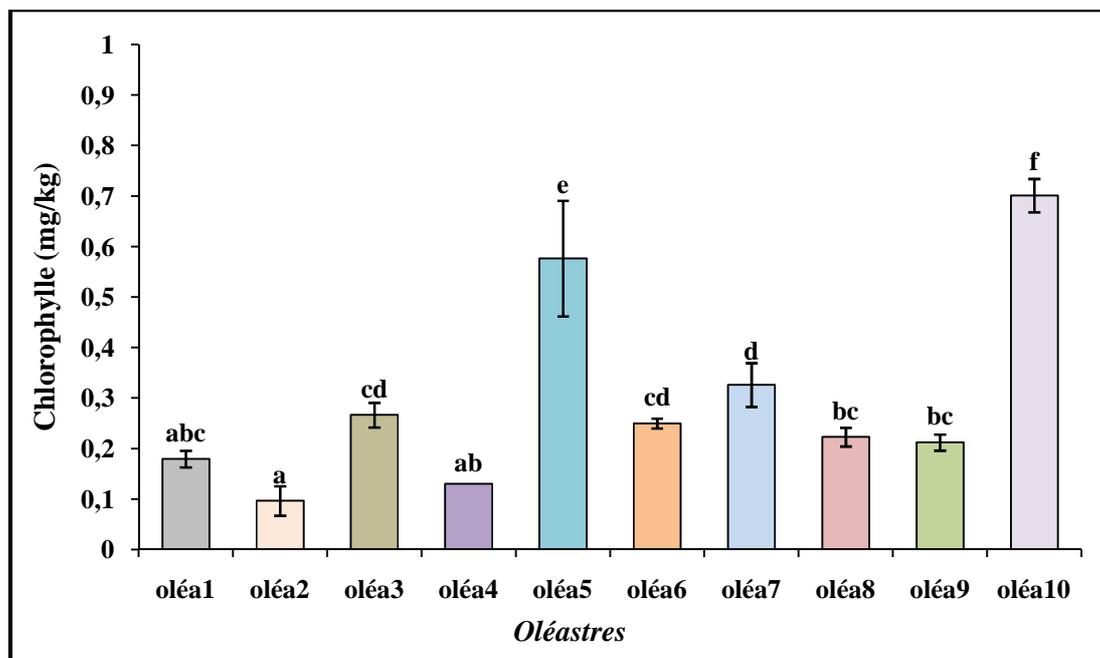
La somme des teneurs en acides gras saturés (AGS) et insaturés (AGI) montre une variation entre les échantillons d'huiles et leur origine géographique. Les taux en AGI sont de l'ordre de 85,12 et 84,24% pour les huiles des oléastres 1 et 7 respectivement qui présentent ainsi les rapports AGI/AGS les plus élevés (5,72 et 5,57). Cependant les taux les plus élevés en AGS sont montrés par les huiles des oléastres 6, 3 et 4 provenant de Targa Ouzemour avec des valeurs de 24,14; 22,02 et 20,42% respectivement marquant ainsi les rapports AGI/AGS les plus bas (3,13; 3,52 et 3,89 % respectivement). Selon Mousa *et al.* (1996), Stefanoudaki *et al.* (1999) et Douzane *et al.* (2010), une augmentation de ce rapport pour des variétés plantées à des altitudes élevées est probablement liée aux basses températures qui favorisent l'insaturation, alors qu'à des altitudes basses c'est plutôt les acides gras saturés qui sont favorisés.

### III.4. Pigments

#### III.4.1. Les chlorophylles

Les teneurs en chlorophylles des huiles étudiées sont représentées dans la figure 17. Les valeurs observées pour l'ensemble des échantillons sont très faibles. Elles oscillent entre un maximum de 0,7 mg/Kg pour l'huile de l'oléastre 10 et un minimum de 0,096 mg/Kg pour l'échantillon d'huile 2. Aucune différence significative ( $p < 0,05$ ) n'est enregistrée entre les oléastres (1, 2 et 4), (1, 4, 8 et 9), (1, 3, 6, 8 et 9) et entre (3, 6 et 7).

Gandul-Rojas et Minguez-Mosquera, (1996), ont rapporté qu'une huile d'olive extra vierge présente des teneurs en chlorophylles variant de 0 à 20 mg/Kg dont 40 à 80% sont des phéophytines. Les faibles taux enregistrés pour nos huiles peuvent être expliqués par les indices de maturité élevés. En effet, les teneurs en chlorophylles des fruits diminuent au fur et à mesure de leur maturation suite à la réduction de l'activité photosynthétique qui diminue progressivement (Criado *et al.*, 2007; Baccouri *et al.*, 2008). On constate que les oléastres 2 et 4 enregistrent les teneurs les plus infimes en chlorophylles (0,093 et 0,13 mg/Kg) par rapport aux autres huiles. Cependant, les fruits des oléastres 5 et 7 qui présentent les indices de maturité les plus faibles (4,11 et 3,97), enregistrent les teneurs les plus élevées (0,7 et 0,57mg/Kg respectivement) mais qui restent plus faibles, comparées aux huiles d'oléastres tunisiennes (entre 2,63 et 6,37mg/Kg) analysées par Baccouri *et al.* (2010), et des huiles de variétés tunisiennes (entre 9,67 à 32,46 mg/Kg) étudiées par Dabbou *et al.* (2010a).



**Figure 17** : Teneur en chlorophylles des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

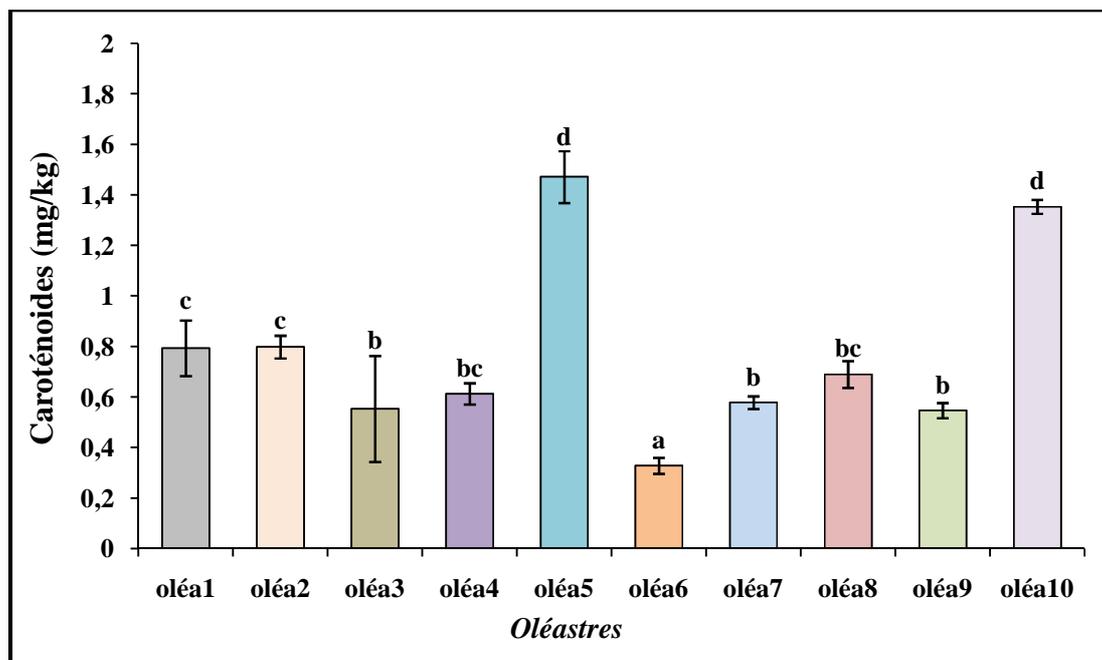
Une dégradation des chlorophylles par des enzymes tels que les chlorophyllases, la Mg-déchélatase et la phéophorbide oxygénase peut être une cause des faibles teneurs en chlorophylles obtenues pour nos huiles. Cela se traduit par la disparition de la coloration verte de l'huile suite à la formation de produits incolores ainsi que l'apparition des anthocyanes (Roca and Minguez-Mosquera, 2001; Gallardo-Guerrero, 2005).

#### III.4.2. Les caroténoïdes

Les huiles analysées montrent des teneurs faibles en caroténoïdes (figure 18). Les valeurs sont comprises entre 0,32 mg/Kg pour l'huile de l'oléastre 6 à 1,47 mg/Kg pour l'échantillon d'huile 5 de la même provenance. Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont notées entre les huiles sauf entre (3, 4, 7, 8 et 9), (1, 2, 4 et 8) et entre (5 et 10).

D'après Beltran *et al.* (2005) et Oueslati *et al.* (2009), les teneurs en pigments dépendent de la variété et du stade de maturité des fruits. Cependant, malgré que les fruits de l'oléastre 7 soient à maturation tardive (3,97), ce dernier présente une huile d'une teneur faible en caroténoïdes (0,57 mg/Kg) proche de celles des huiles des oléastres 3, 4, 8 et 9 d'indices de maturité plus élevés. Cela peut être due à des facteurs génétiques ainsi qu'à l'origine géographique.

Les faibles taux en caroténoïdes enregistrés par nos huiles, peuvent être due à leur oxydation pendant le processus de maturation, ainsi qu'à leur rôle protecteur contre la photooxydation en désactivant l'oxygène singulet (Fakourelis *et al.*, 1987; Perrin, 1992).



**Figure 18 :** Teneurs en caroténoïdes des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

Nos huiles présentent des taux très faibles en caroténoïdes comparés à ceux des huiles d'oléastres tunisiennes (entre 1,68 à 4,9 mg/Kg) analysées par Baccouri *et al.* (2007a) et ceux obtenus par Cerretani *et al.* (2008) pour des variétés italiennes (entre 2,93 à 14,6 mg/Kg).

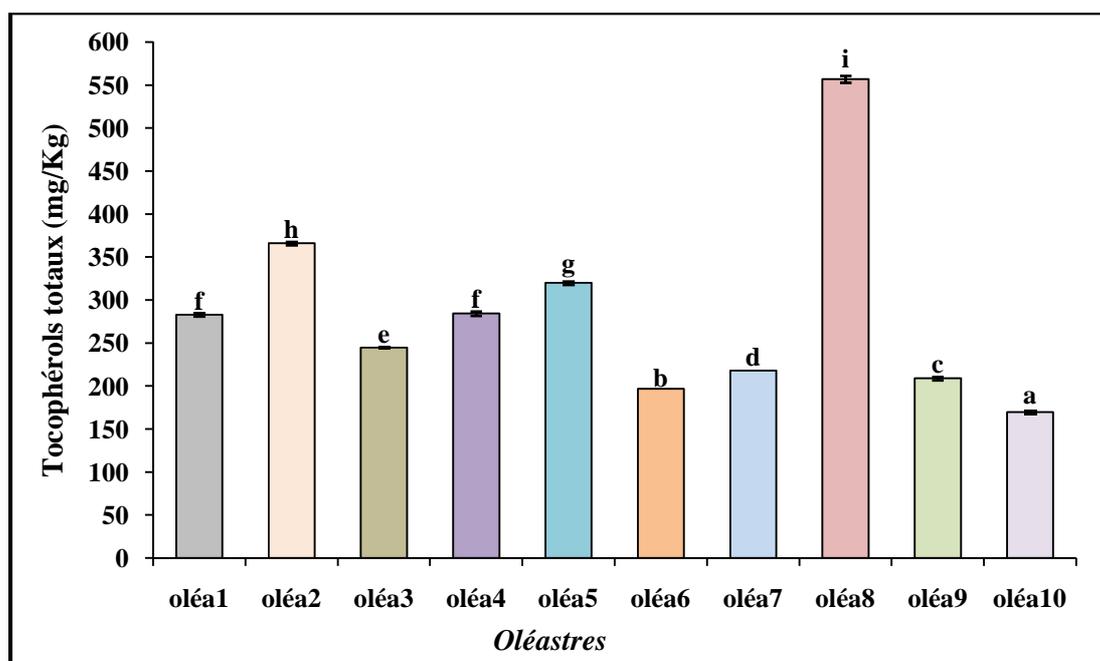
Le rapport chlorophylle/caroténoïdes est inférieur à l'unité pour toutes les huiles analysées, indiquant que la fraction jaunâtre est dominante par rapport à la verte, résultats concordants avec ceux de Cerretani *et al.* (2008).

### III.5. Les tocopherols

Les résultats des déterminations analytiques des tocopherols totaux des huiles d'oléastres sont consignés dans la figure 19. Les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  tocophérol ont été détectés dans toutes les huiles analysées et leurs teneurs sont illustrées dans la figure 20.

Selon Perrin, (1992) et Baldioli *et al.* (1996), les taux en tocopherols totaux dans une huile de bonne qualité sont généralement supérieurs à 100 mg/Kg. Les teneurs enregistrées pour nos huiles d'olives sauvages sont notables et fluctuent entre 169,66 à 577 mg/Kg.

Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont notées entre les dix échantillons d'huiles pour les taux en tocopherols totaux, excepté entre les huiles 1 et 4.



**Figure 19** : Teneurs en tocophérols totaux des huiles d'oléastres (n=3).

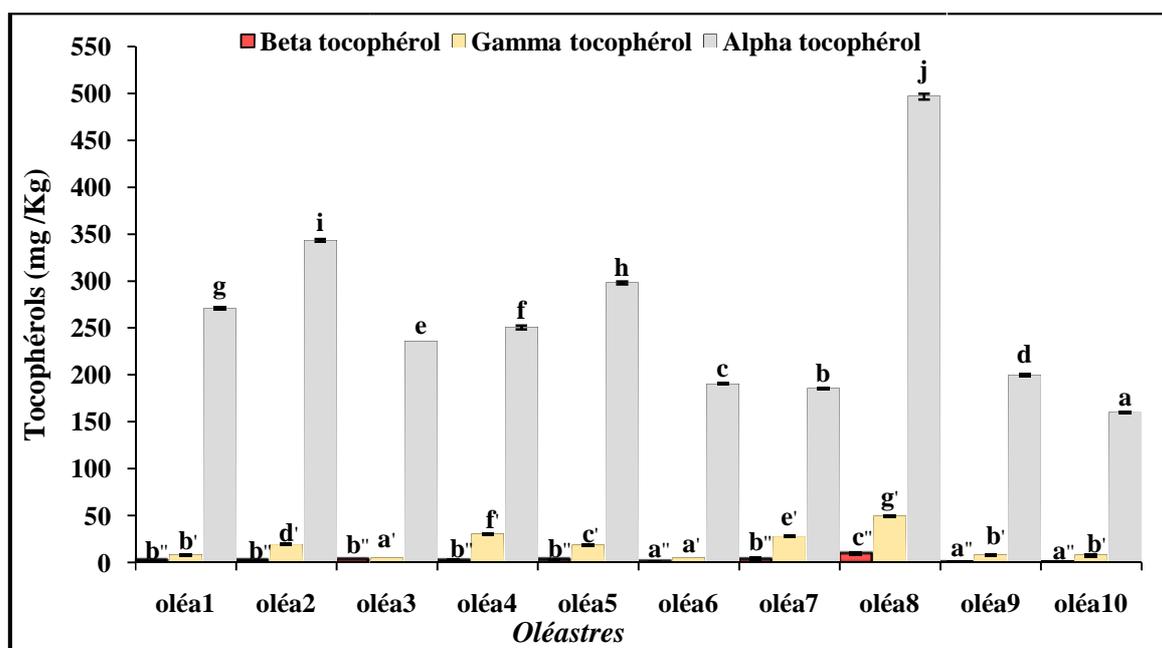
\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

La teneur maximale en tocophérols totaux qui correspond à 577mg/Kg est enregistrée par l'huile de l'oléastre 8 de Sidi Aich suivie des huiles d'oléastres 2, 5 et 4 de Targa Ouzemour avec des taux respectifs de 366; 320 et 284,3 mg/Kg. L'échantillon d'huile 1 enregistre également une teneur appréciable de 283 mg/Kg.

Les concentrations les plus faibles en tocophérols totaux correspondant à 169,6 et 197 mg/Kg sont respectivement enregistrées par l'huile des oléastres 10 et 6. Le reste des échantillons présentent des concentrations comprises entre 209 et 244,66 mg/Kg.

Nos échantillons d'huiles présentent des teneurs en tocophérols totaux inférieures à celles obtenues par Baccouri *et al.* (2008) pour des huiles d'oléastres tunisiennes (310-780 mg/Kg) mais supérieures aux teneurs obtenues par Douzane et Bellal, (2005) sur des variétés algériennes dont les taux sont compris entre 176,55 et 291,66 mg/Kg.

Les données de la figure 20 font apparaître la dominance de l' $\alpha$ -tocophérol pour toutes les huiles analysées avec des pourcentages compris entre 85,16 et 96,78% et des teneurs qui fluctuent entre 160,33 et 497 mg/Kg; un changement concernant son taux reflète une variation des tocopherols totaux de toutes les huiles analysées. Les autres isomères sont peu représentés et enregistrent des teneurs allant de 1 à 10 mg/Kg pour le  $\beta$ -tocophérol et de 5 à 49,66 mg/Kg pour le  $\gamma$ -tocophérol soit des pourcentages respectifs de 0,47 à 1,83% et 2,04 à 12,99%.



**Figure 20** : Teneurs en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  tocophérols des huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont notées entre les huiles étudiées pour les teneurs en  $\alpha$ -tocophérol. Cependant aucune différence significative n'est montrée entre les huiles (1, 9 et 10), et entre (3 et 6) pour les teneurs en  $\gamma$ -tocophérol, et entre (1, 2, 3, 4, 5 et 7) et (6, 9 et 10) pour les concentrations en  $\beta$ -tocophérol.

L'huile de l'oléastre 8 se distingue par des taux considérables en ces 3 isomères: 497 mg /Kg ( $\alpha$ -tocophérol), 10 mg /Kg ( $\beta$ -tocophérol) et 49,66 mg/Kg ( $\gamma$ -tocophérol). Cependant, l'échantillon d'huile de l'oléastre 10 présente le taux le plus faible en  $\alpha$ -tocophérol (160,33 mg/Kg). Les valeurs intermédiaires pour  $\alpha$ -tocophérols sont enregistrées pour les huiles 2 et 5 (343,66 et 298,33 mg/Kg).

Des teneurs appréciables en  $\gamma$ -tocophérol sont constatées pour les huiles des oléastres 4 et 7 avec des valeurs respectives de 30,6 et 28,33mg/Kg mais qui restent inférieures à celles des huiles d'oléastres tunisiennes analysées par Baccouri *et al.* (2008) qui présentent des valeurs comprises entre 58,1 à 98,3mg/Kg et qui se caractérisent également par des taux importants en  $\beta$ -tocophérol (46,1 à 68mg/Kg), supérieurs à ceux enregistrés par nos huiles.

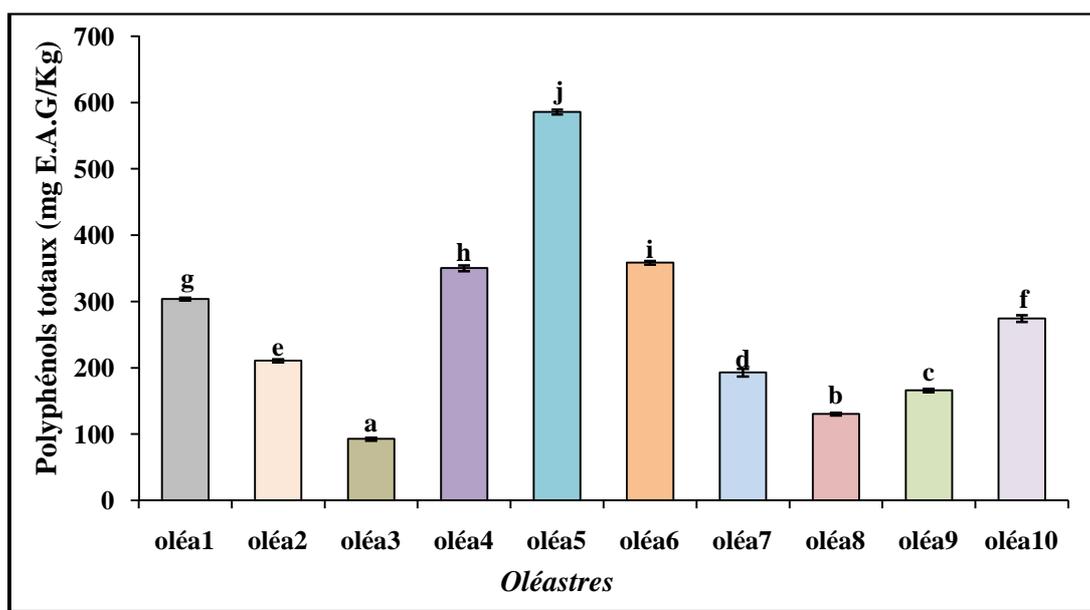
La concentration en  $\alpha$ -tocophérol est considérée comme l'un des paramètres influençant la stabilité de l'huile, sa date limite de conservation et sa qualité (Deiana *et al.*, 2002). D'après Salvador *et al.* (2001) et Douzane et Bellal, (2005), le contenu en tocophérols est étroitement lié à la variété et atteint son niveau maximal durant la première phase de maturation.

### III.6. Les composés phénoliques

#### III.6.1. Dosage colorimétrique

##### III.6.1.1. Les polyphénols totaux

Les résultats du dosage colorimétrique des polyphénols totaux exprimés en milligrammes d'équivalent d'acide gallique/Kg montrent que les teneurs en ces composés diffèrent significativement ( $p < 0,05$ ) d'un échantillon à un autre (figure 21).



**Figure 21** : Teneurs en polyphénols totaux des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Les huiles des oléastres 5, 6 et 4 de Targa Ouzemour présentent les teneurs les plus élevées en polyphénols totaux de 586,07; 358,63 et 350,58mg E.A.G./Kg respectivement. Par ailleurs, l'échantillon d'huile 3 de la même provenance montre le taux le plus faible de 92,94mg E.A.G./Kg suivie des huiles des oléastres 8 et 9 de Sidi Aich (130,78 et 166,07mg E.A.G./Kg), les autres échantillons enregistrent des teneurs comprises entre 193,14 et 303,72mg E.A.G./Kg.

Montedoro *et al.* (1992), ont classé des variétés selon leur teneur en polyphénols totaux comme suit :

- Variétés présentant une teneur faible (50-200ppm);
- Variétés présentant une teneur moyen (200-500ppm);
- Variétés présentant une teneur élevé (500-1000ppm).

D'après cette classification nos échantillons d'huiles seraient classés comme suit :

- Oléastre 5 : à teneur élevée;
- Oléastres 1, 2, 4, 6 et 10 : à teneur moyenne;
- Oléastres 3, 7, 8 et 9 : à teneur faible.

Les teneurs en polyphénols totaux enregistrées pour nos échantillons d'huiles sont supérieures de celles obtenues par Gulfranz *et al.* (2009) sur des huiles d'oléastres pakistanaises (entre 23,6 à 92,4mg E.A.G./Kg), mais proches à celles de quelques variétés italiennes (entre 118 et 448mg E.A.G./Kg) analysées par Esti *et al.* (2009) et celles des variétés espagnoles des îles sardaignaises (entre 108,51 et 444,26mg E.A.G./Kg) enregistrées par Cerretani *et al.* (2006).

Les taux les plus faibles en polyphénols totaux des huiles des oléastres 3 et 8 pourraient être expliqués par la diminution de l'activité de l'enzyme L-Phénylalanine Ammonia Lyase (PAL) responsable de la synthèse des composés phénoliques et l'augmentation de celle des estérases et des glucosidases (Tovar *et al.*, 2002). Par ailleurs, on constate que malgré l'avancement du stade de maturité des olives de l'oléastre 2, l'huile présente une teneur appréciable en polyphénols totaux de 210,97 mg/Kg. Cela pourrait être lié au système enzymatique qui est spécifique pour chaque oléastre ainsi qu'à l'origine géographique.

Les études menées par Tovar *et al.* (2001) et Aganchich *et al.* (2008), ont montré que les teneurs en polyphénols augmentent dans des conditions de stress hydrique, et qu'une corrélation négative est notée entre le contenu en polyphénols totaux et le taux d'irrigation et des pluies abondantes (Paz Romero *et al.*, 2003). Ces mêmes auteurs ont rapporté qu'un stress hydrique induit un changement dans l'activité enzymatique de la L-Phénylalanine Ammonia Lyase. En effet, l'oléastre est connu pour sa résistance aux conditions de stress hydrique (Durand et Terral, 2005), ce qui pourrait peut être, expliquer les teneurs appréciables en polyphénols totaux de la plupart des échantillons d'huiles analysés.

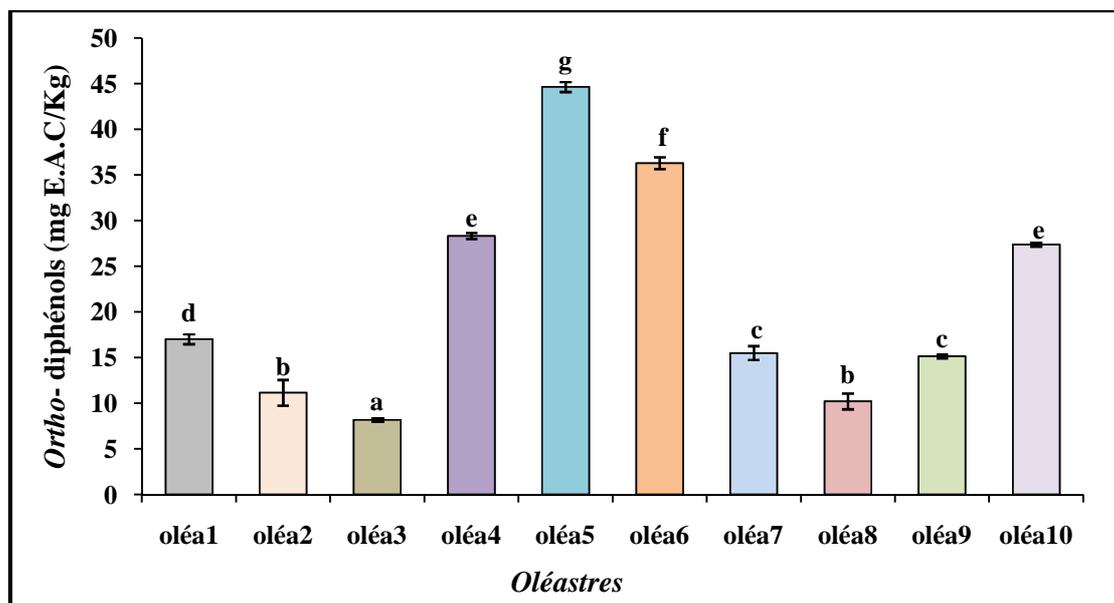
### III.6.1.2. Les *ortho*-diphénols

Les teneurs en *ortho*-diphénols exprimées en milligrammes d'équivalent d'acide caféique/Kg sont représentées dans la figure 22. Les taux fluctuent entre 8,18 et 44,63 mg/Kg. Des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sont relevées entre les huiles étudiées sauf entre les oléastres (2 et 8), (7 et 9) et entre (4 et 10).

Les teneurs en *ortho*-diphénols reproduisent pratiquement les mêmes regroupements faits à partir des résultats du dosage colorimétrique des polyphénols totaux, d'où un coefficient de corrélation significative ( $p < 0,05$ ) de 0,93. Evangelisti *et al.* (1997) et Blekas *et al.* (2002), ont rapporté qu'une huile ayant une teneur élevée en composés phénoliques totaux, présente un taux élevé en *ortho*-diphénols.

La teneur la plus faible en *ortho*-diphénols est notée pour l'huile obtenue des fruits des oléastres 3 et 8 avec des valeurs respectives de 8,18 et 10,21mg E.A.C./Kg. Cependant, l'huile de l'oléastre 5 de Targa Ouzemour enregistre un taux notable de 44,63mg/Kg suivi des

échantillons d'huiles 6 et 4 de la même région (36,3 et 28,33mg E.A.C/Kg). Le reste des échantillons présentent des teneurs comprises entre 11,5 et 27,39mg E.A.C/Kg.



**Figure 22** : Teneurs en *ortho*-diphénols des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Nos échantillons d'huiles d'olive sauvages présentent des taux en *ortho*-diphénols proches de ceux des huiles de variétés turques (entre 5,03 et 76,89mg/Kg) analysées par Kiralan *et al.* (2009), mais beaucoup plus faibles comparés aux huiles d'oléastres tunisiennes (entre 105 et 217,6mg/Kg) étudiées par Baccouri *et al.* (2008), et des huiles de variétés espagnoles (entre 40,88 et 154,92mg E.A.C/Kg) analysées par Allalout *et al.* (2009).

### III.6.2. Détermination des phénols des huiles d'olives sauvages par HPLC

L'analyse des composés phénoliques par HPLC permet d'obtenir des données qualitatives et quantitatives plus précises (Rovellini et Cortesi, 2003).

Toutes les huiles d'olives sauvages analysées contiennent la même composition qualitative qui diffère quantitativement suivant le sujet et la région de récolte ce qui présente un intérêt pour une caractérisation de ces huiles (Oliveras-Lopez *et al.*, 2007; Ocakoglu *et al.* 2009).

Les composés phénoliques identifiés sont : les alcools phénoliques libres, les dérivés d'oleuropeine et du ligstroside, les lignanes, la lutéoline et l'apigénine comme principaux flavonoides, les acides secoiridoïdes ainsi que des biophénols oxydés.

Le tableau (XIV) présente les principaux composés phénoliques identifiés et leur teneur (mg/Kg) dans les huiles analysées.

**Tableau XIV** : Teneurs (mg/Kg) des composés phénoliques individuels, biophénols naturels, oxydés et totales des huiles d'oléastres déterminées par HPLC (n=3)

<i>Oléastre</i> <i>Composé phénolique</i>	oléa 1	oléa 2	oléa 3	oléa 4	oléa 5	oléa 6	oléa 7	oléa 8	oléa 9	oléa 10
<b>D.Oleur</b>	66,1±0,6 <sup>f</sup>	16,8±0,1 <sup>b</sup>	10±0,5 <sup>a</sup>	88,3±0,4 <sup>g</sup>	228,1±1 <sup>j</sup>	165,7±0,1 <sup>i</sup>	43,8±0,2 <sup>d</sup>	117,5±3,6 <sup>h</sup>	23,26±0,8 <sup>c</sup>	57,3±0,4 <sup>e</sup>
<b>D. Ligs</b>	123,1±0,6 <sup>e</sup>	122,9±1,25 <sup>e</sup>	34,2±0,2 <sup>a</sup>	233,4±0,5 <sup>g</sup>	369,9±1,7 <sup>h</sup>	192,2±1,9 <sup>f</sup>	52,4±0,8 <sup>bc</sup>	71,76±0,15 <sup>d</sup>	51,8±0,2 <sup>b</sup>	53,96±0,35 <sup>c</sup>
<b>Al ph. libre</b>	11±00 <sup>b</sup>	14±00 <sup>d</sup>	15±00 <sup>e</sup>	3,66±0,47 <sup>a</sup>	12,66±0,47 <sup>c</sup>	40,66±0,47 <sup>h</sup>	29±0,81 <sup>g</sup>	21±00 <sup>f</sup>	11±00 <sup>b</sup>	4±00 <sup>a</sup>
<b>Lig</b>	23±0,47 <sup>g</sup>	10±00 <sup>c</sup>	43±00 <sup>h</sup>	10±0,81 <sup>c</sup>	57±00 <sup>i</sup>	21±00 <sup>f</sup>	15±00 <sup>d</sup>	6±00 <sup>b</sup>	17±00 <sup>e</sup>	4±00 <sup>a</sup>
<b>Flav. Tt</b>	13,3±0,21 <sup>d</sup>	3,52 ±0,28 <sup>b</sup>	12,36±0,03 <sup>d</sup>	3,12±0,64 <sup>b</sup>	8,09±0,15 <sup>c</sup>	12,67±1,02 <sup>d</sup>	14,33±0,6 <sup>e</sup>	3,9±0,11 <sup>b</sup>	21,9±0,3 <sup>f</sup>	1,58±00 <sup>a</sup>
<b>Lut Apig</b>	5,67±0,03 <sup>e</sup> 7,6±0,24 <sup>f</sup>	1,16±0,05 <sup>b</sup> 2,35±0,22 <sup>c</sup>	8,72±0,12 <sup>f</sup> 3,64±0,15 <sup>d</sup>	0,74±0,24 <sup>a</sup> 2,38±0,4 <sup>c</sup>	3,04±0,09 <sup>d</sup> 5,05±0,06 <sup>e</sup>	1,85±0,18 <sup>c</sup> 10,82±0,98 <sup>g</sup>	9,44±0,41 <sup>g</sup> 4,92±0,21 <sup>e</sup>	3,10±0,09 <sup>d</sup> 0,8±0,02 <sup>b</sup>	14,9±0,12 <sup>h</sup> 7,01±0,14 <sup>f</sup>	1,29±0,01 <sup>b</sup> 0,16±0,01 <sup>a</sup>
<b>Aci. Secoi. Tt</b>	66,7±2,9 <sup>d</sup>	141,5±4,8 <sup>g</sup>	20,9±1,1 <sup>a</sup>	30,2±0,89 <sup>b</sup>	168,3±0,04 <sup>h</sup>	131,1±0,85 <sup>f</sup>	90,9±1,34 <sup>e</sup>	67,0±0,41 <sup>d</sup>	40,1±0,08 <sup>c</sup>	42,4±0,12 <sup>c</sup>
<b>Aci. D.M. Eléno</b> <b>Aci .éléno</b> <b>Aci. Secoi. Ox</b>	7,9±0,104 <sup>d</sup> 58,5±2,84 <sup>d</sup> 0,3±0,0 <sup>c</sup>	32,6±0,29 <sup>i</sup> 108,0±5,08 <sup>f</sup> 0,8±0,08 <sup>e</sup>	2,2±0,06 <sup>b</sup> 16,8±1,01 <sup>a</sup> 1,93±0,04 <sup>g</sup>	3,6±0,04 <sup>c</sup> 26,5±0,94 <sup>b</sup> 0,1±00 <sup>b</sup>	7,6±0,04 <sup>d</sup> 160,6±0,1 <sup>g</sup> 0±0 <sup>a</sup>	15,8±0,08 <sup>h</sup> 112,0±0,89 <sup>f</sup> 3,26±0,12 <sup>h</sup>	1,1±0 <sup>a</sup> 89,5 ±1,34 <sup>e</sup> 0,3±0 <sup>c</sup>	15,3±0,04 <sup>g</sup> 50,7±0,4 <sup>c</sup> 1,06± <sup>f</sup>	9,5±0,04 <sup>e</sup> 30,1±0,04 <sup>b</sup> 0,5±0 <sup>d</sup>	10,7±0,04 <sup>f</sup> 31,4±0,08 <sup>b</sup> 0,3±0 <sup>c</sup>
<b>Plph. Tt</b>	255 ± 4 <sup>f</sup>	192± 3 <sup>c</sup>	138,66±1,52 <sup>b</sup>	349± 1 <sup>g</sup>	730,6±1,5 <sup>i</sup>	488±1 <sup>h</sup>	220±2 <sup>e</sup>	216±3 <sup>d</sup>	213,6±0,6 <sup>d</sup>	125±1 <sup>a</sup>
<b>Plph. Ox (%)</b>	9,62±0,5 <sup>e</sup>	17±00 <sup>g</sup>	18,6±0,3 <sup>h</sup>	3,7±0,05 <sup>a</sup>	8,11±0,17 <sup>d</sup>	10,44±0,05 <sup>f</sup>	37,1±0,5 <sup>i</sup>	7,11±0,6 <sup>c</sup>	41,67±0,3 <sup>j</sup>	6,08±0,02 <sup>b</sup>

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

**D.Oleur** : Dérivés d'oleuropeine; **D. Ligs** : Dérivé du ligstroside ; **Al ph.libre** : Alcool phénoliques libres ; **Lig** : lignane ; **Flav.tt** : Flavonoïdes totaux ; **Lut** : Lutéoline ; **Apig** : Apigénine ; **Aci. Secoi. Tt**: Acides secoiridoïde totaux ; **Aci. D.M. Eléno**: Acide decarboxyméthyl élénolique ; **Aci .Eléno** : Acide élénolique ; **Aci. Secoi. Ox** Acides secoiridoïde oxydés ; **Plph. Tt** : Polyphénols totaux ; **Plph. Ox** : polyphénols oxydés

### a) Les secoiridoïdes : dérivés d'oleuropeïne et du ligstroside

La fraction phénolique majoritaire des huiles d'oléastres analysées appartient aux dérivés secoiridoïdes à savoir les dérivés d'oleuropeïne et du ligstroside qui sont considérés comme principaux composés phénoliques d'une huile d'olive fraîche (Romani *et al.*, 2001; Pinelli *et al.*, 2003; de la Torre-Carbot *et al.*, 2005).

Des teneurs appréciables en ces dérivés ont été obtenues (Figure 23). L'analyse statistique a révélé des différences significatives ( $p < 0,05$ ) entre les dix huiles pour la composition en dérivés d'oleuropeïne, toutefois aucune différence significative n'est notée entre les huiles des oléastres (7 et 9), (7 et 10) et entre (1 et 2) pour la concentration en dérivés du ligstroside.

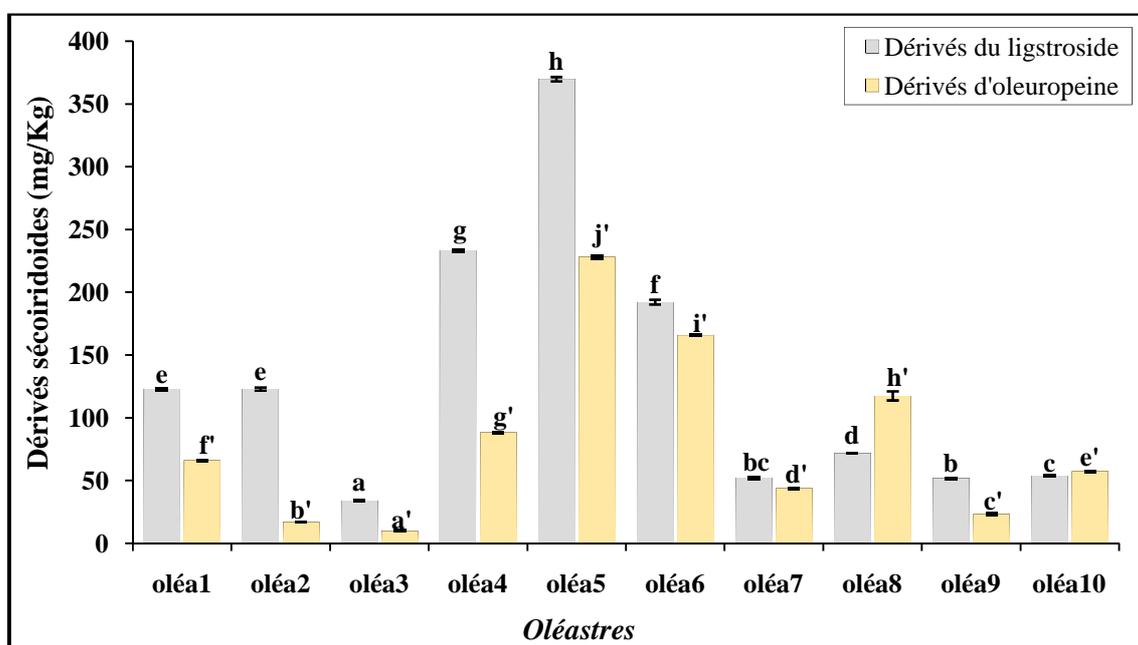


Figure 23 : Teneurs en dérivés secoiridoïdes des huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

Les huiles des oléastres 3 et 9 présentent les pourcentages les plus faibles en dérivés secoiridoïdes par rapport aux taux en polyphénols totaux, soit 31,89 et 35,13% respectivement. Le pourcentage en dérivés secoiridoïdes le plus élevé (96,47%) est enregistré par l'échantillon d'huile de l'oléastre 1. Oliveras-Lopez *et al.* (2007) ont rapporté des pourcentages en dérivés secoiridoïdes de 85 à 92% pour des variétés espagnoles et italiennes.

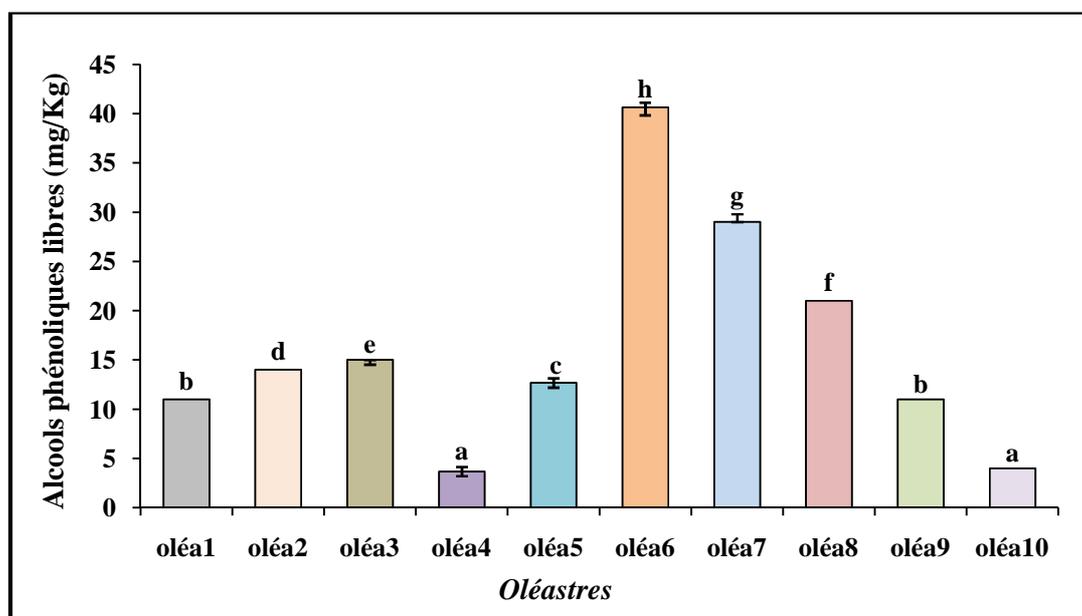
Les teneurs maximales en dérivés d'oleuropeïne et du ligstroside sont enregistrées pour l'huile de l'oléastre 5 de Targa Ouzemour avec des valeurs respectives de 228,1 et 369,9mg/Kg suivie des huiles 6 et 4 de la même région avec des teneurs de 192,2 et 233,46 mg/Kg pour les dérivés d'oleuropeïne et 165,7 et 83,3 mg/Kg pour les dérivés du ligstroside.

D'après l'analyse des résultats on constate que les taux les plus faibles en dérivés du ligstroside sont enregistrés par les huiles provenant des olives sauvages de Sidi Aich et l'huile 3 de Targa Ouzemour, alors que les teneurs minimales en dérivés d'oleuropeine sont constatées pour les huiles des oléastres 3 et 2.

Sur les variétés algériennes *Chemlal*, *Boughenfous* et *Takesrit*, *Blanquette*, *Laribi et al.* (2009), ont rapporté des teneurs en dérivés d'oleuropeine comprises entre 7 à 137 mg/Kg et entre 33 à 99 mg/Kg pour les dérivés du ligstroside.

### b) Les alcools phénoliques libres :

La figure 24 présente les taux en alcools phénoliques libres des échantillons d'huiles analysées qui oscillent entre 3,6 et 40,6 mg/Kg. L'analyse statistique a révélé des différences significatives ( $p < 0,05$ ) entre les échantillons excepté entre les huiles (1 et 9) et entre (4 et 10).



**Figure 24 :** Teneurs en alcools phénoliques libres des huiles d'oléastre (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $P < 0,05$ )

L'échantillon d'huile 6 enregistre la teneur maximale en alcools phénoliques libres (40,6 mg/Kg), soit un pourcentage de 8,9% des polyphénols totaux suivie de l'huile de l'oléastre 7 (29 mg/Kg) qui présente le pourcentage le plus élevé en alcools phénoliques libres (13,22%) par rapport au polyphénols totaux. *Pinelli et al.* (2003) ont rapporté des pourcentages allant de 1 à 16, 9% pour des variétés italiennes.

D'après *Cinquanta et al.* (1997) et *Cioni et al.* (1998), un taux élevé en alcools phénoliques est le résultat d'une augmentation de l'activité hydrolytique. L'hydrolyse des

composés phénoliques complexes, assure un approvisionnement en composés antioxydant qui protègent contre l'autooxydation des huiles pendant leur stockage (Cinquanta *et al.*, 2001; Servili et Montedoro, 2002). Les principaux alcools phénoliques sont l'hydroxytyrosol (3,4-DHPEA) et le tyrosol (*p*-HPEA). Ils dérivent respectivement de l'hydrolyse de l'oleuropeine et du ligstroside par action des glucosidases (Tsimidou, 1998; Briante *et al.*, 2002; Bouaziz *et al.*, 2004).

Les huiles des oléastes 4 et 10 se caractérisent par les taux les plus faibles en alcools phénoliques libres (3,6 et 4 mg/Kg respectivement) soit des pourcentages respectifs de 1,01 et 3,57% alors que les échantillons d'huiles restant présentent des teneurs comprises entre 11 et 21 mg/Kg et des pourcentages variant de 1,72 à 10,71%.

Le pourcentage en alcools phénoliques libres par rapport aux polyphénols totaux a été rapporté comme un paramètre d'estimation de la stabilité oxydative et de la fraîcheur d'une huile d'olive (Pinelli *et al.*, 2003; Cortesi et Rovellini, 2004; Romani *et al.*, 2007).

### c) Les acides secoiridoïdes

Les teneurs en acides secoiridoïdes (acide élénolique, acide décarboxyméthyl élénolique et acides secoiridoïdes oxydés) des huiles analysées sont consignées dans la figure 25.

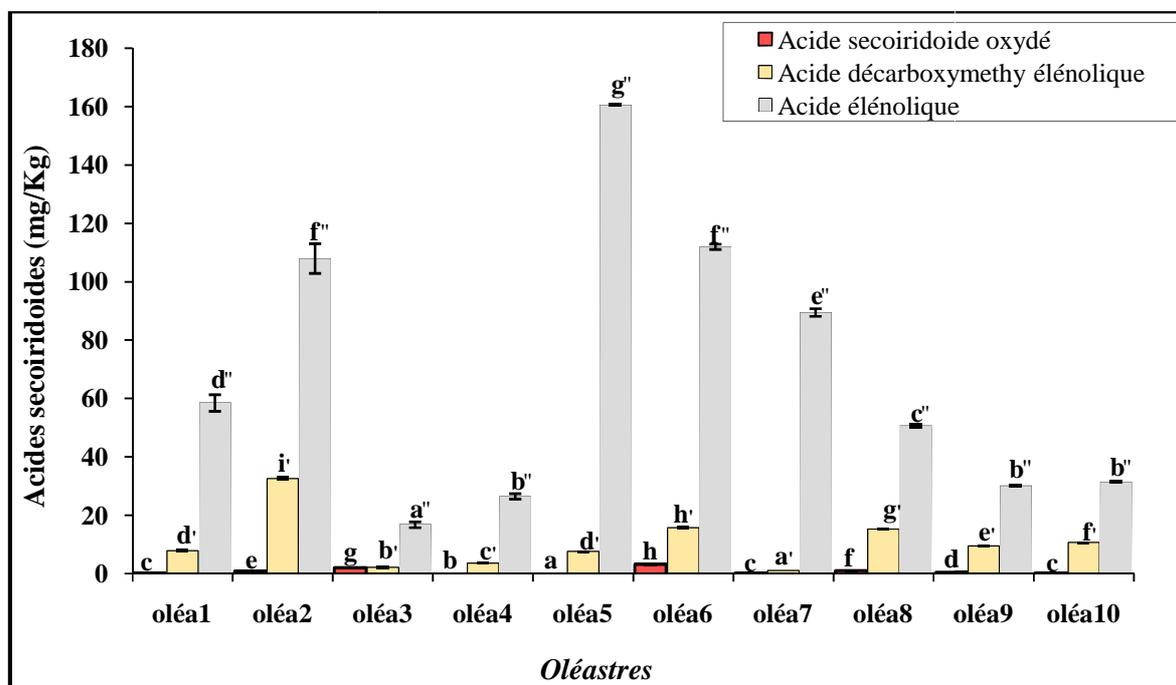


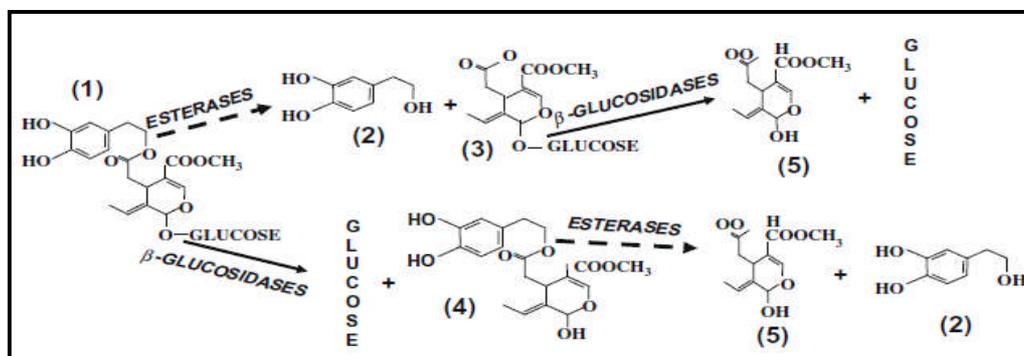
Figure 25 : Teneurs en acides secoiridoïdes des huiles d'oléaste (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Les taux en acides secoiridoïdes totaux fluctuent entre 20,9 et 168,3 mg/Kg tandis que les formes oxydées sont présentes à des teneurs très faibles ou inexistantes (0 - 3,3 mg/Kg). Nos huiles présentent des teneurs en acides secoiridoïdes supérieures à celles rapportées par Laribi *et al.* (2009) sur des variétés algériennes dont les valeurs fluctuent entre 6 et 117 mg/Kg, et celles de quelques variétés italiennes analysées par Rovellini, (2008) qui présentent des taux en acides secoiridoïdes totaux variant de 31,8 à 106,6mg /Kg et dont 0,2 à 8,3 mg/Kg sont sous formes oxydés.

Les formes de l'acide élénolique de nos huiles sont présentes à des teneurs allant de 16,8 à 160,6 mg/Kg, et de 1,1 à 15,8 mg/Kg pour les formes de l'acide décarboxyméthyl élénolique. Aucune différence significative ( $p < 0,05$ ) n'est notée entre les huiles des oléastres (4, 9 et 10) pour le contenu en acide élénolique, et entre les huiles (1 et 5) pour celui de l'acide décarboxyméthyl élénolique.

Les acides secoiridoïdes sont issus des oléosides méthyl ester, de l'oleuropeine et du ligstroside par action d'une hydrolyse chimique ou enzymatique (figure 26) par une estérase et glucosidase (Obied *et al.*, 2007; Rovellini, 2008). Leur présence dans l'huile d'olive a été rapportée par plusieurs auteurs (Romani *et al.*, 2001; Cortesi et Rovellini, 2004; Laribi *et al.*, 2009).



**Figure 26** : Schéma d'une dégradation enzymatique de l'oleuropeine conduisant à la formation de l'acide élénolique : (1) oleuropeine (2) hydroxytyrosol (3) dérivé glucosyle (4) aglycone (5) acide élénolique (Segovia-Bravo *et al.*, 2009).

Selon Pinelli *et al.* (2003), le contenu en acide élénolique peut servir comme marqueur de caractérisation variétale. On constate que l'échantillon d'huile de l'oléastre 5 se révèle le plus riche en acides secoiridoïdes (168,3 mg/Kg) avec des taux respectifs de 160,6 et 7,6 mg/Kg en acides élénolique et décarboxyméthyl élénolique.

Les teneurs minimales sont enregistrées par l'échantillon d'huile 3 de la même région (16,8; 2,2 et 1,9 mg/Kg en acides élénolique, décarboxyméthyl élénolique et formes oxydées

respectivement), suivi de l'échantillon d'huile 4 qui ne présente que 30,2 mg/Kg en acides secoiridoides malgré ses teneurs appréciables en polyphénols totaux.

Les huiles des oléastres 2, 6 et 7 montrent des teneurs appréciables en acides élénolique (108; 112 et 89,5 mg/Kg respectivement) et décarboxyméthyl élénolique (32,6; 15,8 et 1,1mg/Kg respectivement); les formes oxydés sont présentes à des teneurs respectives de 0,8; 3,3 et 0,3 mg/Kg. Le reste des échantillons enregistrent des taux compris entre 30,1 et 58,5 mg/Kg pour l'acide élénolique, entre 9,5 à 15,3 mg/Kg pour l'acide décarboxyméthyl élénolique et entre 0,3 à 1,1 mg/Kg pour les formes oxydées.

Le contenu en acides secoiridoides naturels et oxydés est un paramètre important, utilisé récemment par Rovellini, (2008) pour distinguer une huile nouvellement extraite d'une huile expirée. En outre, divers effets ont été attribués à ces composés, telle qu'une propriété antivirale, antifongique et antibactérienne (Hamdi et Castellon, 2005).

#### d) Les flavonoïdes

La figure 27 montre les teneurs en lutéoline et apigénine des huiles analysées. Les taux en apigénine oscillent entre 0,16 et 10,82 mg/Kg et entre 0,74 et 14,94 mg/Kg pour la lutéoline. Ces teneurs sont supérieures à celle obtenues par Criado *et al.* (2004) sur la variété *Arbequina* plantée dans trois régions différentes, ainsi qu'aux teneurs rapportés par Ocakoglu *et al.* (2009) pour des variétés turques.

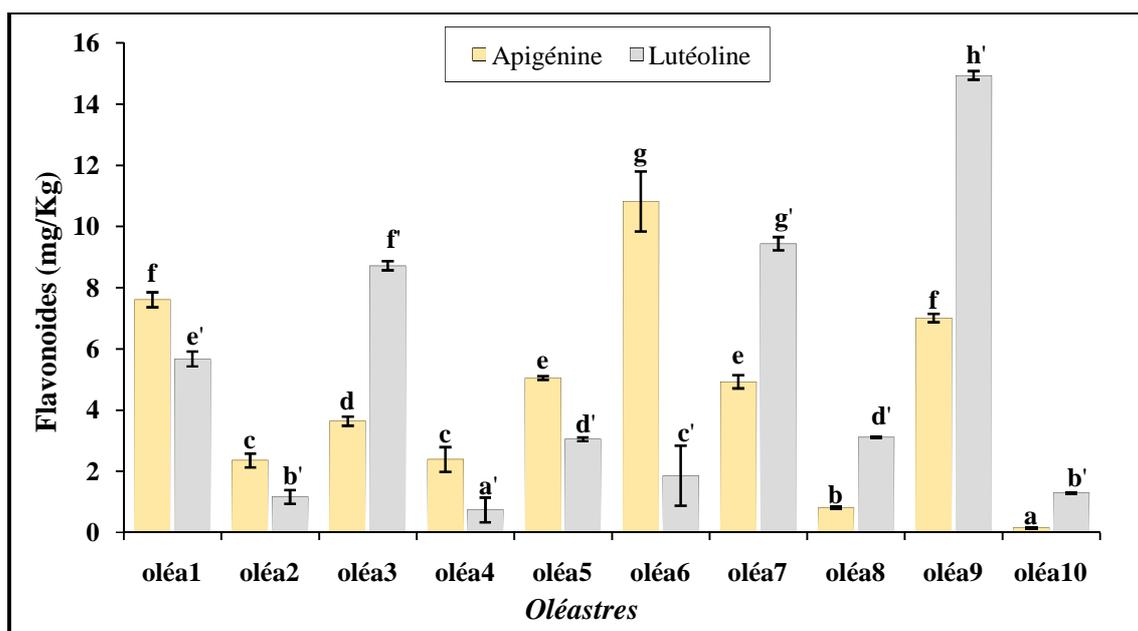


Figure 27 : Teneurs en flavonoïdes des huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

On constate que les huiles d'oléastres provenant de Sidi Aich se caractérisent par une prédominance de la lutéoline, tandis que l'échantillon d'huile 1 de Tazmalt et les huiles de Targa Ouzemour à l'exception de l'échantillon 3 sont plus riches en apigénine. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Andjelkovic *et al.* (2008) qui ont montré que la variété *Aglandau* plantée à 500 m d'altitude est plus riche en lutéoline comparé à la variété *Tanche* qui est plantée à 270 m d'altitude.

Aucune différence significative n'est enregistrée entre les échantillons d'huiles (2 et 4), (5 et 7) et entre (1 et 9) pour les taux en apigénine et entre (2 et 10) et (5 et 8) pour ceux de la lutéoline. L'huile de l'oléastre 9 présente la teneur la plus élevée en flavonoïdes totaux de 21,95mg/Kg, soit un pourcentage de 10,27% des polyphénols totaux. Les taux en lutéoline et apigénine pour cette huile sont respectivement de 14,94 et 7,01mg/Kg. Selon Brenes *et al.* (1999), une huile ayant des teneurs supérieures à 10 ppm en lutéoline, présente un intérêt nutritionnel et thérapeutique intéressant vu les nombreux effets positifs des flavonoïdes (Heim *et al.*, 2002).

L'échantillon d'huile 10, enregistre le taux minimal en apigénine (0,16 mg/Kg) et 1,29 mg/Kg en lutéoline et présente un pourcentage en flavonoïdes totaux de 1,68%. En revanche, l'huile de l'oléastre 6 présente la teneur la plus élevée en apigénine (10,82 mg/Kg) et une concentration moindre en lutéoline (1,85 mg/Kg).

Les huiles des oléastres 7, 1 et 3 enregistrent des taux de 14,33; 12,27 et 12,36 mg/Kg en flavonoïdes totaux soit des pourcentages respectifs de 6,51; 5,2 et 8,91% des polyphénols totaux. Le pourcentage le plus faible en flavonoïdes totaux (0,89%) est noté pour l'échantillon d'huile 4 avec une teneur de 3,12 mg/Kg.

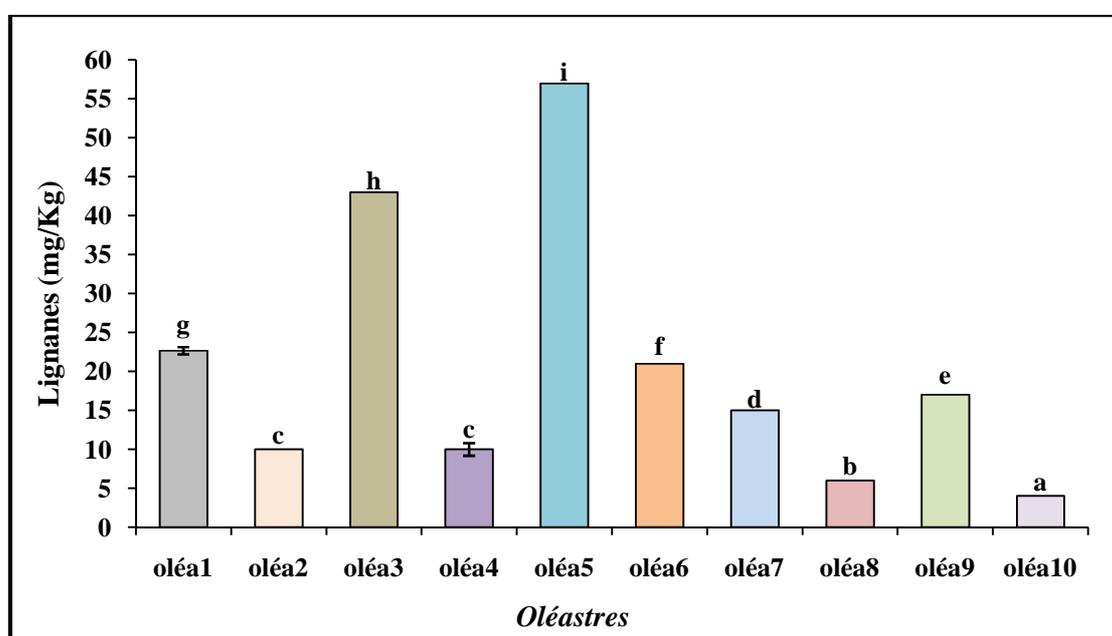
Bien que l'huile de l'oléastre 5 présente une teneur importante en biophénols totaux (730 mg/Kg), elle n'enregistre qu'un pourcentage de 1,10% en flavonoïdes totaux avec des teneurs respectives en lutéoline et apigénine de 5,05 et 3,04mg/Kg. Les autres huiles présentent des pourcentages en flavonoïdes allant de 1,8 à 6,51%.

Les flavonoïdes constituent généralement une fraction modeste des biophénols de l'huile d'olives (Murkovic *et al.*, 2004; Ocakoglu *et al.*, 2009). Pinelli *et al.* (2003) et Mulinacci *et al.* (2005) ont rapporté des pourcentages ne dépassant pas 2 à 3%, alors que Romani *et al.* (2001) ont obtenu des pourcentages en flavonoïdes totaux allant de 0,67 à 8,99% pour les variétés italiennes *Leccino*, *Gentile* et *Dritta*.

Nos échantillons d'huile, en revanche présentent des pourcentages qui varient de 0,89 à 10,27% et présentent des taux en flavonoïdes proches de ceux rapportés par Laribi *et al.* (2009) pour des variétés algériennes, mais supérieurs à ceux rapportés par Cortesi et Rovellini, (2004), Criado *et al.* (2004) et Inarejos-García *et al.* (2010).

#### e) Les lignanes

Les teneurs en lignanes des huiles analysées sont représentées dans la figure 28. Selon Owen *et al.* (2000a), les taux en lignanes dans une huile d'olive vierge fluctuent entre 0,65 et 99,97mg/Kg. Les valeurs obtenues pour nos échantillons sont comprises entre 4 et 57 mg/Kg et diffèrent significativement ( $p < 0,05$ ) excepté entre les huiles des oléastres 2 et 4 qui enregistrent une teneur de 10 mg/Kg.



**Figure 28 :** Teneurs en lignanes des huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

D'après l'analyse des résultats, on constate que les teneurs en lignanes diffèrent d'une huile à une autre et d'une région de provenance à une autre, résultats similaires à ceux rapportés par Criado *et al.* (2004) et Andjelkovic *et al.* (2008). En effet les teneurs élevées ont caractérisé les huiles provenant de Targa Ouzemour et Tazmalt, tandis que les teneurs les plus faibles sont enregistrées par les huiles d'oléastres de Sidi Aich.

L'huile de l'oléastre 5 présente la valeur maximale en lignanes (57 mg/Kg) suivie de l'échantillon d'huile 3 de la même région qui enregistre un taux de 43mg/Kg malgré sa teneur

modeste en polyphénols totaux (138,66 mg/Kg). Cependant, les échantillons d'huile 4 et 6 de qui sont plus riches en polyphénols totaux (349 et 488 mg/Kg), ne présentent que 10 et 21 mg/Kg respectivement. Les huiles des oléastres 1, 9, 7 et 2 enregistrent des teneurs respectives de 22,6; 17; 15 et 10 mg/Kg. Les valeurs minimales sont obtenues pour les huiles 10 et 8 (4 et 6 mg/Kg respectivement).

Des teneurs proches en lignanes ont été rapportées par Laribi *et al.* (2009) pour les variétés *Chemlal*, *Boughenfous*, *Takesrit* et *Blanquette de Gualma* avec des valeurs comprises entre 3 et 50 mg/Kg, alors que les variétés *Istrska belica* et *Leccino* analysées par Bester *et al.* (2008) ont enregistré des teneurs respectives de 10 et 38,3mg/Kg.

D'après l'analyse des résultats de l'HPLC des composés phénoliques des huiles d'oléastres, on constate que ces dernières contiennent les mêmes composés phénoliques qu'une huile d'olive, et quelques composés sont à concentration supérieures.

Les pourcentages en polyphénols oxydés déterminés dans les huiles analysées fluctuent entre 3,7 et 41,67%.

### III.6.3. Indice d'amertume

L'amertume est considérée comme un attribut positif à des intensités tolérables dans l'huile d'olive vierge (Inarejos-Garcia *et al.*, 2009). Les indices d'amertume enregistrés pour nos échantillons sont représentés dans la figure 29.

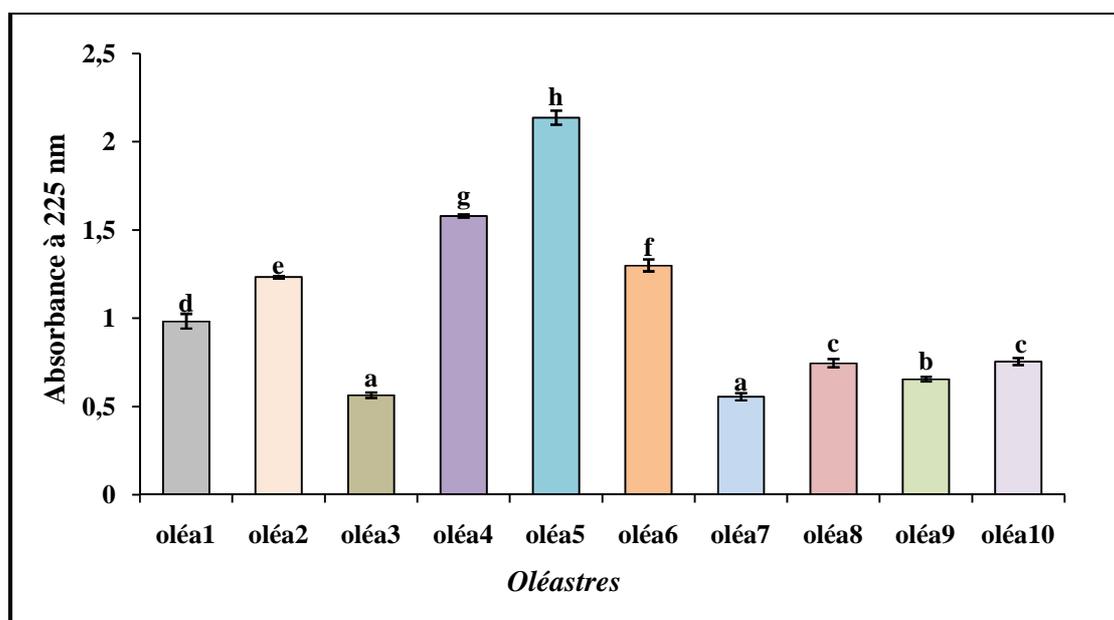


Figure 29 : Indices d'amertume des différents échantillons d'huiles d'oléastre (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Les valeurs du  $K_{225}$  sont comprises entre 0,55 et 2,13. Les échantillons d'huiles de Targa Ouzemour à l'exception de l'huile de l'oléastre 3, présentent les indices d'amertume les plus élevés, dominés par l'échantillon 5 ( $K_{225}$ : 2,13). L'huile de l'oléastre 1 présente un indice de 0,98. Tandis que les huiles provenant de Sidi Aich (7, 8, 9 et 10) se caractérisent par des intensités d'amertume moindre qui fluctuent entre 0,55 et 0,75. Aucune différence significative n'est notée entre les échantillons d'huile (3 et 7) et entre (8 et 10).

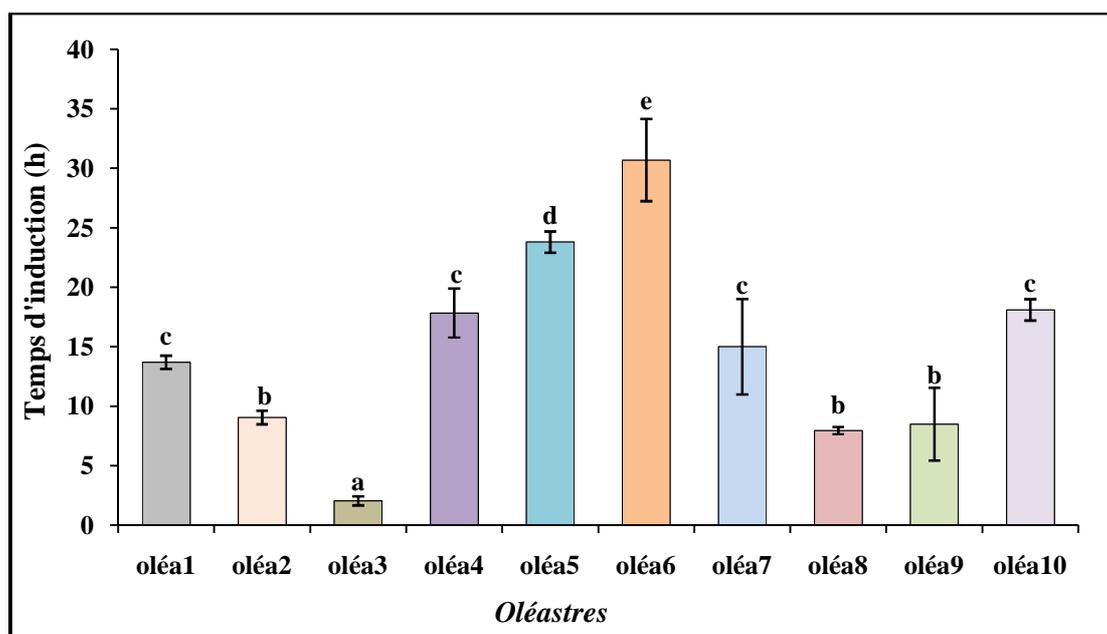
Les valeurs d'intensités d'amertume enregistrées suivent le même ordre que celui des teneurs en polyphénols totaux. Un coefficient de corrélation ( $p < 0,05$ ) positif de 0,90 est noté entre l'indice d'amertume et les taux en polyphénols totaux, résultats similaires à ceux obtenus par Bendini *et al.* (2006), Morello *et al.* (2006) et Hidalgo *et al.* (2009) qui ont enregistré des coefficients de corrélation respectifs de 0,97; 0,75 et 0,80.

L'accumulation des phénols à caractère amer dans l'olive est un mécanisme de défense contre les phytopathogènes (Amiot *et al.*, 1989). En effet l'olivier sauvage est considéré comme une hôte appropriée pour la mouche de l'olive (Nardi *et al.*, 2010). Ceci peut être l'une des causes de ces intensités d'amertume élevées enregistrées pour nos huiles d'oléastres. De plus les facteurs environnementaux et agricoles ont une grande influence sur l'amertume (Gomez-Rico *et al.*, 2009). D'après Ryan et Robard (1998), les variétés à petits fruits et à rendement d'huile modeste tel est le cas de la majorité de nos échantillons, sont caractérisées par un contenu élevé en oleuropeine, composé responsable de l'amertume comparé aux échantillons ayant des fruits plus gros. Des corrélations négatives, significatives ( $p < 0,05$ ) sont notées entre l'indice d'amertume et le poids moyen des fruits ainsi qu'avec les teneurs en huiles avec des coefficients de corrélation respectifs de (-0,75) et (-0,64).

Les indices d'amertume présentent également des corrélations linéaires ( $p < 0,05$ ) avec les teneurs en dérivés secoiridoïdes. Les coefficients sont de ( $r=0,98$ ) pour les dérivés du ligstrosides, ( $r=0,75$ ) pour les dérivés d'oleuropeine et ( $r= 0,93$ ) pour les secoiridoïdes (dérivés d'oleuropeine + dérivés du ligstroside).

### III.7. Stabilité oxydative des huiles

Pour estimer la stabilité ou la susceptibilité de l'huile à l'oxydation, les échantillons ont été soumis à un test d'oxydation accéléré sous des conditions standardisées à l'aide d'un appareil rancimat Metrohm n°743. Les résultats (figure 30) sont exprimés en temps d'induction (heures), déterminés grâce à une courbe de conductivité (annexe 3).



**Figure 30** : Temps d'induction (h) des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Les valeurs obtenues sont hétérogènes, elles oscillent entre 2,04 et 30,69 h. L'analyse statistique a révélé des différences significatives ( $p < 0,05$ ) entre les échantillons d'huiles, néanmoins aucune différence significative n'est notée entre les huiles des oléastres (1, 4, 7 et 10) et entre (2, 8 et 9).

On constate que le temps d'induction maximal (30,69h) est enregistré par l'huile de l'oléastre 6. Cette dernière présente une stabilité proche de celle de la variété *Picual* espagnole (33,9h), et supérieur à celle de la variété *Arbequina* (11,6h) de la même provenance analysées par Mateos *et al.* (2006).

Bien que l'huile de l'oléastre 5 soit plus riche en substances antioxydantes (polyphénols totaux, tocophérols et caroténoïdes) avec un total de 908,54mg/Kg, elle enregistre un temps d'induction moindre (23,8h) par rapport à l'huile de l'oléastre 6 qui ne présente qu'un total en antioxydants de 555,95mg/Kg. Cela peut être due aux produits secondaires d'oxydation (Krichene *et al.*, 2010) présents avant le chauffage des huiles ainsi qu'à la composition en acides gras. En effet le rapport  $C_{18:1}/C_{18:2}$  rapporté comme indicateur de stabilité (Gallina-Toschi *et al.*, 2005; Allalout *et al.*, 2009) est respectivement de 6,07 et 11,44 pour l'huile des oléastres 5 et 6. D'après Aparicio *et al.* (1999), la stabilité oxydative de la variété *Picual* est essentiellement liée à son rapport appréciable en  $C_{18:1}/C_{18:2}$  comparé à la variété *Hojiblanca*. Un degré d'insaturation élevé en acides gras offre une grande susceptibilité à la formation de radicaux libres qui accentuent le processus d'oxydation (Frankel, 1985; Martin-Polvillo *et al.*, 2004).

On constate également que le pourcentage en alcools phénoliques libres est le plus élevé pour l'oléastre 6 (8,9%) comparé à l'oléastre 5 (1,72%). Un taux élevé en ces composés essentiellement le 3,4-DHPEA assure une bonne stabilité de l'huile due à leur nature *ortho*-diphénolique (Cinquanta *et al.*, 2001).

L'échantillon d'huile de l'oléastre 3 présente le temps d'induction le plus faible (2,04h). En effet, cette huile se caractérise par l'acidité libre la plus élevée (0,74% d'acide oléique) apportant ainsi des substrats à l'oxydation (Frega *et al.*, 1999; Zanoni *et al.*, 2005; Paradiso *et al.*, 2010) d'où un coefficient de corrélation ( $p < 0,05$ ) de (-0,46) entre les temps d'induction et l'acidité libre. En outre cet échantillon présente une teneur modeste en acide oléique et le taux le plus faible en *ortho*-diphénols (8,18mg/Kg) et dérivés secoiridoïdes (10mg/Kg et 34,2mg/Kg pour les dérivés d'oleuropeine et du ligstroside respectivement). D'après Carrasco-Pancorbo *et al.* (2007), les composés phénoliques sont les antioxydants primaires qui inhibent l'oxydation thermique de l'huile d'olive, ils agissent comme briseurs de chaînes en donnant un hydrogène au radical alkyl-peroxyl formé pendant le déclenchement de l'oxydation lipidique.

Bien que l'huile de l'oléastre 8 soit la plus riche en  $\alpha$ -tocophérol (497mg/Kg), elle note un temps d'induction modeste de 7,94h. Cela peut être expliqué par sa teneur élevée en acides gras polyinsaturés (15,58%), d'où son rapport faible en  $C_{18:1}/C_{18:2}$  de 4,36.

Une corrélation négative mais non significative est notée entre la stabilité oxydative et les teneurs en  $\alpha$ -tocophérols de nos huiles, résultats concordant avec ceux de Baldioli *et al.* (1996), Cerretani *et al.* (2006), Bester *et al.* (2008) et Dabbou *et al.* (2010b). D'après Blekas *et al.* (1995), l' $\alpha$ -tocophérol peut agir soit comme antioxydant ou prooxydant. A des températures relativement élevées, l' $\alpha$ -tocophérol n'est pas un antioxydant primaire idéal (Deiana *et al.*, 2002; Rahmouini *et al.*, 2006).

Le temps d'induction modeste enregistré par l'huile de l'oléastre 9 (8,49h) peut être expliqué par son taux élevé en biophénols oxydés (41,67% des polyphénols totaux). En revanche, l'huile de l'oléastre 10 de la même région qui présente un pourcentage de 6,08% en biophénols oxydés, note un temps d'induction appréciable (18,1h). Selon Cortesi et rovellini, (2004) une huile d'olive vierge présentant une teneur élevée en biophénols naturels présente l'effet antioxydant le plus élevé contre l'oxydation des acides gras. Par ailleurs, on note un temps de 15,05h pour l'échantillon d'huile de l'oléastre 7 qui présente un pourcentage de 37% en biophénols oxydés mais qui se caractérise par le rapport  $C_{18:1}/C_{18:2}$  le plus élevé (22,16%). Les temps d'induction du reste des échantillons d'huiles oscillent entre 9,73 et 17,35h.

La stabilité oxydative présente des corrélations linéaires ( $p < 0,05$ ) avec les différents antioxydants des huiles analysées. Les coefficients de corrélation sont estimés à 0,44 pour les teneurs en antioxydant totaux (composés phénoliques + tocophérols + caroténoïdes), 0,77 pour les polyphénols totaux et 0,88 pour les *ortho*-diphénols. Cerretani *et al.* (2006), Baccouri *et al.* (2008) et Ouni *et al.* (2010) ont abouti à des corrélations respectives de 0,79; 0,88 et 0,92 entre la stabilité oxydative et les teneurs en *ortho*-diphénols. Les dérivés secoiridoides enregistrent un coefficient de ( $r=0,71$ ) dont les dérivés d'oleuropeine et du ligstroside présentent des coefficients respectifs de ( $r=0,73$ ) et ( $r=0,64$ ). Baldioli *et al.* (1996), Cerretani *et al.* (2004) et Carrasco-Pancorbo *et al.* (2005) rapportent que les composés phénoliques appartenant à la catégorie des *ortho*-diphénols tels que l'oleuropeine aglycone, le décarboxyméthyl oleuropeine aglycone et l'hydroxytyrosol sont les principaux antioxydants consommés durant l'oxydation de l'huile d'olive. La capacité de ces composés réside dans leur aptitude à former une liaison intramoléculaire durant leur réaction avec des radicaux libres ainsi qu'à réduire les formes oxydés des tocophérols (Bendini *et al.*, 2006). Les caroténoïdes ont présenté un coefficient de corrélation non significatif vue les teneurs faibles enregistrées (0,32-1,47mg/Kg). D'après Perrin, (1992), les caroténoïdes n'ont un effet protecteur qu'à des teneurs supérieures à 1mg/Kg.

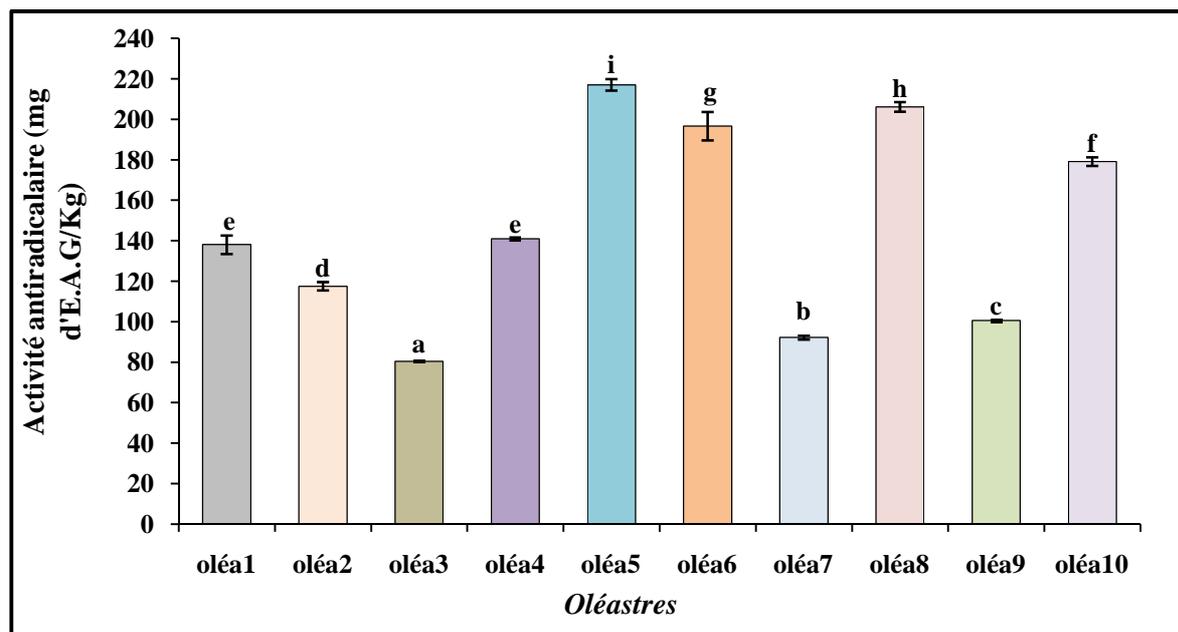
La mesure du temps d'induction sous des conditions standards est généralement utilisée comme indice d'efficacité antioxydante (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2006). La stabilité oxydative ne dépend pas seulement du pool en antioxydant, elle est notamment affectée par les composés prooxydants pouvant exister dans l'huile (Bester *et al.*, 2008).

### III.8. Activité antioxydante

#### III.8.1. Activité antiradicalaire de l'huile contre le radical DPPH

Pour évaluer la capacité antiradicalaire de l'huile contre le radical DPPH, les échantillons sont directement dilués dans du toluène. Cette procédure permet la contribution des antioxydants présents à l'activité antioxydante. Les résultats obtenus, exprimés en mg E.A.G./Kg, sont illustrés dans la figure 31.

Toutes les huiles étudiées ont des aptitudes distinctes à piéger le radical DPPH, et présentent des activités comprises entre 80,36 et 217mg E.A.G./Kg. L'étude statistique a révélé des différences significatives ( $p < 0,05$ ) entre les échantillons d'huiles excepté entre les huiles des oléastres 1 et 4.



**Figure 31** : Activités antiradicalaire des différents échantillons d'huiles d'oléastres sur le radicale DPPH (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

Les  $EC_{50}$  enregistrées sont inversement proportionnelles à l'effet scavenger dont les valeurs faibles reflètent un effet antiradicalaire important (tableau XV).

**Tableau XV**: Concentrations efficaces 50 des échantillons d'huiles d'oléastres et des standards utilisés (n=3).

Echantillon	$EC_{50}$ (mg/ml)
oléa 1	$95,26 \pm 2,56^e$
oléa 2	$113,16 \pm 1,44^f$
oléa 3	$163,5 \pm 0,5^i$
oléa 4	$93,16 \pm 0,28^e$
oléa 5	$60,5 \pm 2,5^a$
oléa 6	$66,9 \pm 2,43^c$
oléa 7	$142,5 \pm 1,5^h$
oléa 8	$63,77 \pm 0,69^b$
oléa 9	$130,5 \pm 0,5^g$
oléa10	$73,16 \pm 0,76^d$
Acide gallique	13,14 $\mu$ g/ml
BHA	33,9 $\mu$ g/ml
$\alpha$ tocophérol	35,68 $\mu$ g/ml

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).

Les résultats obtenus confirment la performance de l'huile de l'oléastre 5 qui exerce la meilleure activité antiradicalaire (217mg E.A.G./Kg) soit une  $EC_{50}$  de 60,5mg/ml. Cela peut être expliqué par sa richesse en polyphénols totaux (586,04 mg/Kg), *ortho*-diphénols (44,63 mg/Kg) et  $\alpha$ -tocophérol (298,33 mg/Kg).

L'échantillon d'huile de l'oléastre 8 montre également une bonne aptitude à neutraliser le radical DPPH (206,1mg E.A.G./Kg) avec une  $EC_{50}$  de 63,77mg/ml, malgré ses teneurs modestes en polyphénols totaux (130,18mg/Kg) et *ortho*-diphénols (10,21mg/Kg), mais qui présente la teneur la plus élevée en  $\alpha$ -tocophérol (497mg/Kg) qui peut être à l'origine d'une action antioxydante potentiellement supérieure. En effet une activité notable des tocophérols dans des huiles raffinées en absence d'autres antioxydants est rapportée par Andrikopoulos *et al.* (2002). Dans la même optique, Jiang *et al.* (2005) ont estimé la contribution des tocophérols à l'activité anti- DPPH d'environ 39 à 69%.

L'huile de l'oléastre 6 se caractérise par une activité appréciable de 196,58mg E.A.G./Kg ( $EC_{50}$  de 66,9mg/ml) suivie de l'huile de l'oléastre 10 avec une activité de 179,12mg E.A.G./Kg ( $EC_{50}$  de 73,16mg/ml). Ces huiles présentent des teneurs appréciables en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols.

La plus faible activité anti-DPPH de l'huile de l'oléastre 3 (80,36mg E.A.G./Kg) qui présente l' $EC_{50}$  la plus élevée (163,5mg/ml), reflète ses teneurs faibles en antioxydants essentiellement en *ortho*-diphénols (8,18mg/Kg). C'est l'huile ayant la teneur la plus faible en dérivés d'oleuropeine (10mg/Kg). Alors que les faibles activités enregistrées pour l'huile des oléastres 7 et 9 (92,2 et 100,5 mg E.A.G./Kg respectivement) peuvent être expliquées par leur pourcentage élevé en polyphénols oxydés de 37,1 et 41,67% respectivement. Les autres échantillons présentent des activités comprises entre 117,5 et 140,87mg E.A.G./Kg. Cependant toutes les huiles analysées présentent des  $EC_{50}$  supérieures à celles des standards testés à savoir l'acide gallique, BHA et l' $\alpha$ -tocophérol.

La différence dans l'activité antiradicalaire pourrait être interprétée par la différence de la composition et du contenu en antioxydants, par la diversité structurale des composés phénoliques présents dans l'huile ainsi que par la différence dans la cinétique du potentiel antioxydant (Ramadan et Morsel, 2006; Tuberoso *et al.*, 2007). En outre, un effet synergique entre les antioxydants, fait que l'activité antioxydante est dépendante non seulement de la concentration, mais aussi de la structure et l'interaction entre antioxydants (Pellegrini et Battino, 2006).

L'activité antiradicalaire enregistre des coefficients de corrélations positifs ( $p < 0,05$ ) entre les différents antioxydants présents dans les huiles analysées. Les coefficients sont de ( $r=0,76$ ) pour le taux en antioxydants totaux, ( $r=0,36$ ) pour les tocophérols et ( $r=0,46$ ) pour les caroténoïdes.

Les polyphénols totaux et les *ortho*-diphénols montrent les corrélations les plus élevées de 0,62 et 0,67 respectivement. Kiralan *et al.* (2009) ont abouti à des coefficients de corrélation de 0,81 et 0,62 pour les polyphénols totaux et *ortho*-diphénols respectivement.

Selon Mannino *et al.* (1999), l'ampleur et la nature de l'hydroxylation des noyaux aromatiques et la présence de différents substituants dans la structure phénolique modulent leur propriété antioxydante, en particulier leur capacité à céder un hydrogène. Nissiotis et Tasioula-Margari, (2002) et Tuck *et al.* (2002) ont rapporté que les principaux composés phénoliques responsables de l'effet antioxydant de l'huile d'olive sont les dérivés d'oleuropeine ayant une structure *ortho*-diphénolique essentiellement l'hydroxytyrosol. Les mêmes résultats ont été confirmés par Carrasco-Pancorbo *et al.* (2006), sur des composés phénoliques individuels isolés d'huile d'olive. En effet on note un coefficient de corrélation linéaire ( $p < 0,05$ ) de 0,72 pour les dérivés secoiridoides où les dérivés d'oleuropeine enregistrent un coefficient de 0,86 alors que les dérivés du ligstroside n'enregistrent qu'un coefficient de 0,58 vue leur nature monohydroxylée à faible efficacité antioxydante (Perrin, 1992).

Bien que des teneurs appréciables en lignanes et en acides élénoliques soient respectivement notées par les huiles d'oléastres 3 et 7, ils enregistrent toutefois les activités antiradicalaires les plus faibles. En effet, la présence du groupement  $\text{COOCH}_3$  ainsi que la *o*-méthylation ( $-\text{OCH}_3$ ) du groupement hydroxyle des cycles benzoïques du pinosésinol diminuent leur activité antioxydante. Alors que la faible activité antioxydant de l'acide élénolique est due à sa structure non phénolique qui empêche tout transfert d'hydrogène (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2006).

En plus de son rôle d'évaluateur de l'activité antiradicalaire, le test utilisant le DPPH peut servir comme un essai rapide et fiable pour l'estimation ou la prédiction de la stabilité oxydative des huiles et graisses (Lee *et al.*, 2007). Un coefficient de corrélation positif ( $p < 0,05$ ) de 0,62 est enregistré entre l'activité antiradicalaire et la stabilité oxydative de l'huile. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kiralan *et al.* (2009) sur des variétés d'huile d'olive Turques qui ont abouti à un coefficient de 0,66 et ceux de Taamalli *et al.* (2010) sur des huiles d'olive tunisiennes qui ont rapporté un coefficient de 0,71.

### III.8.2. Activité antioxydante des extraits méthanoliques

#### III.8.2.1. Activité antiradicalaire contre le radical DPPH

Les résultats de l'activité antiradicalaire des extraits méthanoliques exprimés en pourcentage d'inhibition du radical DPPH (figure 32) et en mg E.A.G./Kg (figure 33) montrent que les extraits méthanoliques analysés ont des aptitudes distinctes à piéger le radical DPPH et diffèrent d'une manière significative ( $p < 0,05$ ) entre les extraits des huiles analysées sauf entre (1 et 8) et entre (4 et 10).

Les extraits les plus riches en composés phénoliques manifestent les activités les plus importantes contre le radical DPPH. Les extraits des huiles d'oléastres 5 et 6 exercent les meilleures activités de 224,15 et 181,76mg E.A.G./Kg respectivement et inhibent 86,92 et 70,48% du radical DPPH, suivie des extraits des huiles d'oléastres 10 et 4 avec des activités de 169,98 et 169,09mg E.A.G./Kg et des inhibitions respectives de 65,91 et 65,56%.

La plus faible capacité antiradicalaire est constatée pour l'extrait de l'huile 3 (40,47mg E.A.G./Kg) qui inhibe que 15,69% du radical DPPH. Cette faible activité peut être due à ces teneurs faibles en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols (92,94 mg/Kg et 8,18 mg/Kg respectivement).

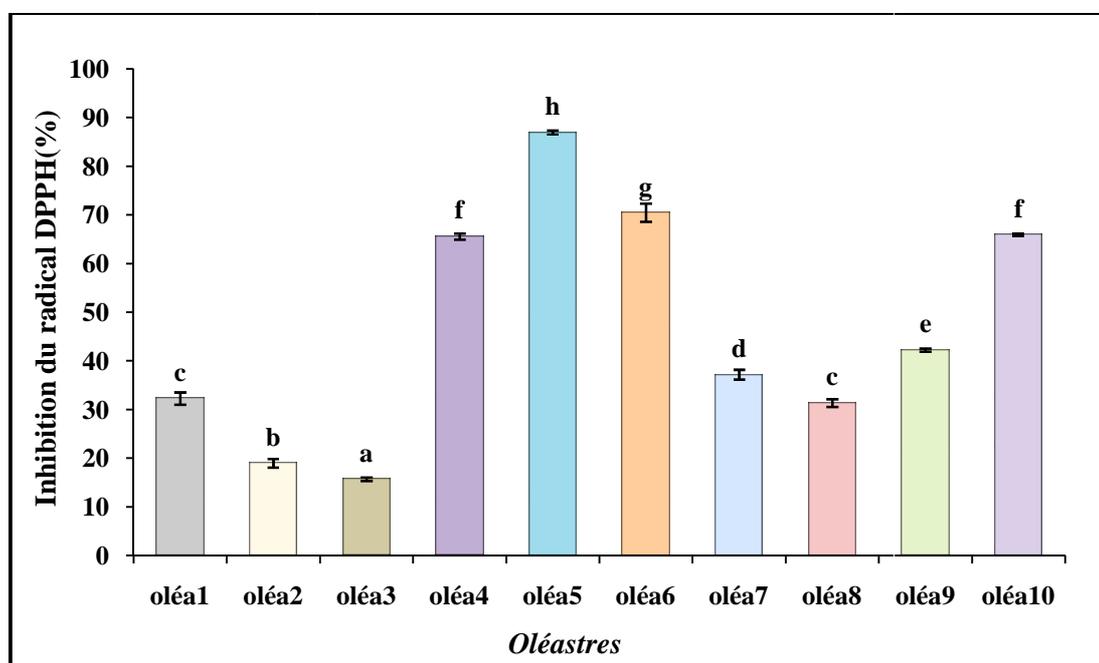
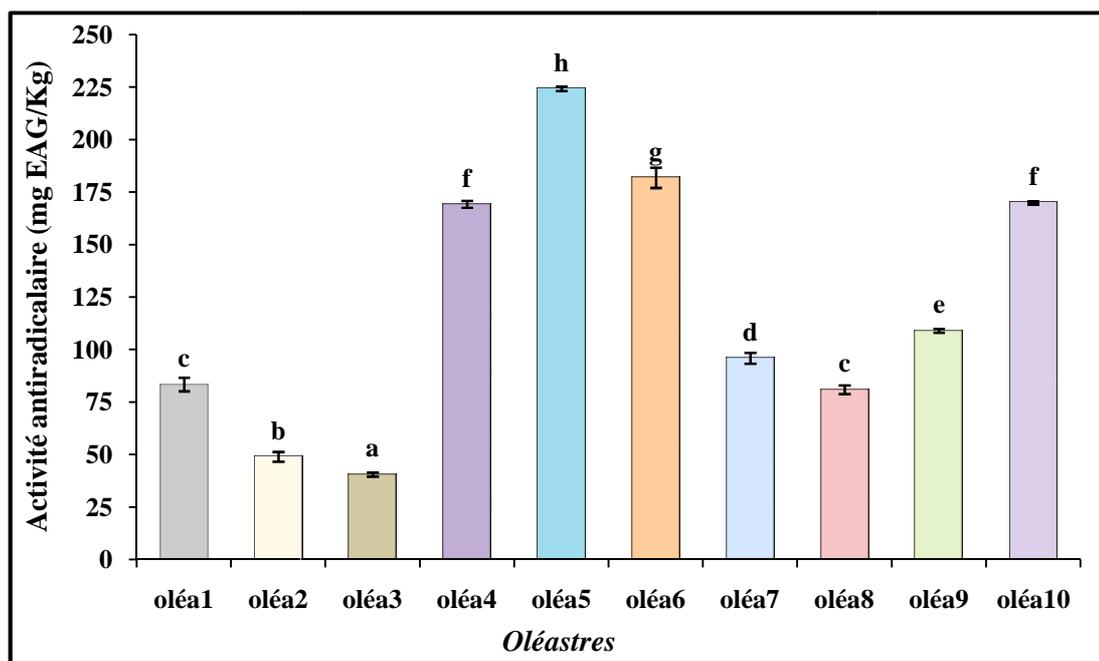


Figure 32: Pourcentage d'inhibition du radical DPPH des extraits d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).



**Figure 33:** Activité antiradicalaire des extraits des échantillons d'huiles d'oléastres contre le radical DPPH (n=3). \*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ )

En dépit de l'écart en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols entre l'extrait de l'huile de l'oléastre 1 (303,72mg/Kg ; 17,02mg/Kg) et 8 (130,78mg/Kg ; 10,21mg/Kg), ceux-ci montrent un faible écart d'activité anti-radicalaire contre le DPPH, soit des valeurs respectives de 83,29 et 80,82mg E.A.G./Kg. Cela peut être due à la nature des composés phénoliques individuels qui peuvent réagir très rapidement avec le radical DPPH, réduisant ainsi un certain nombre de molécules de DPPH égales au nombre de leur groupement hydroxyles libres (Bondet *et al.*, 1997).

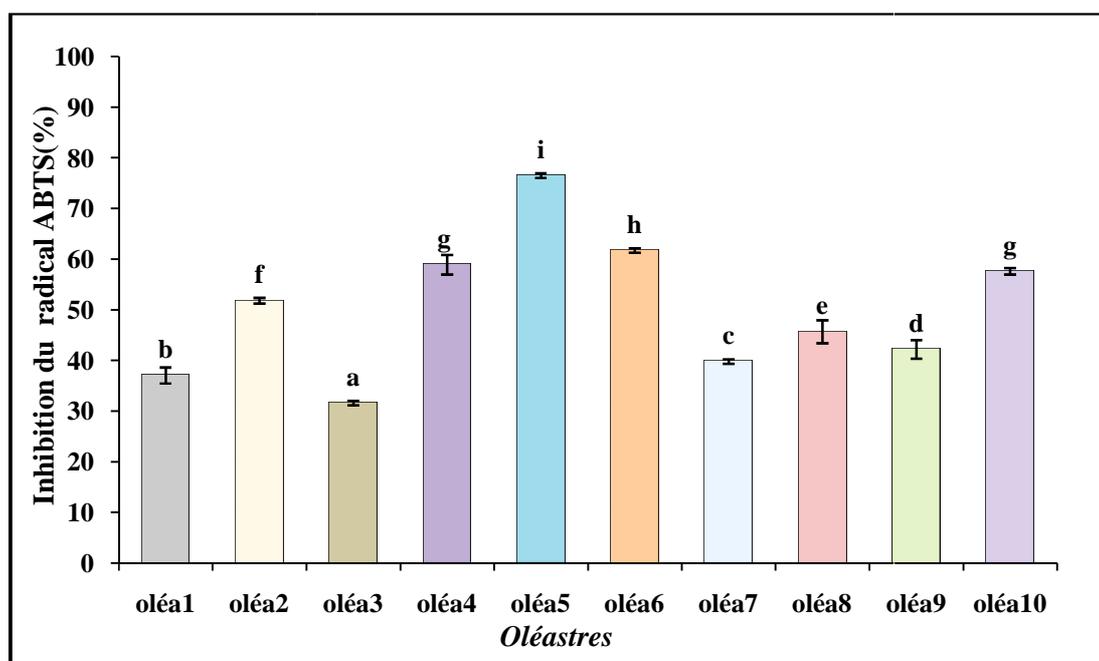
L'extrait de l'huile de l'oléastre 2 présente une faible activité de 48,90mg E.A.G./Kg (18,96%) comparée aux extraits des huiles 9 et 7 (108,9 et 95,86mg E.A.G./Kg respectivement). Ceci serait en relation avec les teneurs en *ortho*-diphénols, puisque l'huile de l'oléastre 2 n'en contient que 11,15 mg/Kg alors que les huiles 7 et 9 présentent des taux respectifs de 15,14 et 15,5mg/Kg. Gutfinger, (1981) et Ben Youssef *et al.* (2010) ont rapporté que les concentrations en *ortho*-diphénols sont proportionnelles à la capacité antioxydante de l'huile d'olive. Une position *ortho* et *para* des substituants augmentent la stabilité de ces composés grâce à leur capacité à former une liaison hydrogène intramoléculaire entre leur groupement hydroxyle libre et leur radical phénoxy pendant une action antioxydante (Rice-Evans *et al.*, 1996; Re *et al.*, 1999; Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2005).

Selon Balasundram *et al.* (2005) et Tian *et al.* (2009), plus les substituants sont donneurs d'électrons, plus la rupture homolytique de la liaison O-H est facilitée et meilleure est l'efficacité antiradicalaire.

Des corrélations linéaires ( $p < 0,05$ ) sont notées entre le pouvoir antiradicalaire des différents extraits méthanoliques et les teneurs en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols. Les coefficients de corrélation sont de ( $r=0,85$ ) pour les composés phénoliques totaux et ( $r=0,96$ ) pour les *ortho*-diphénols respectivement. Gorinstein *et al.* (2003) ont rapporté un coefficient de 0,98 entre l'activité antiradicalaire et le taux en composés phénoliques totaux. Kiralan *et al.* (2009), ont obtenu des coefficients de corrélations de 0,66 et 0,48 respectivement pour les composés phénoliques totaux et *ortho*-diphénols. Un coefficient de corrélation ( $p < 0,05$ ) de 0,68 est noté entre l'activité anti-radicalaire des extraits contre le DPPH et celle de l'huile.

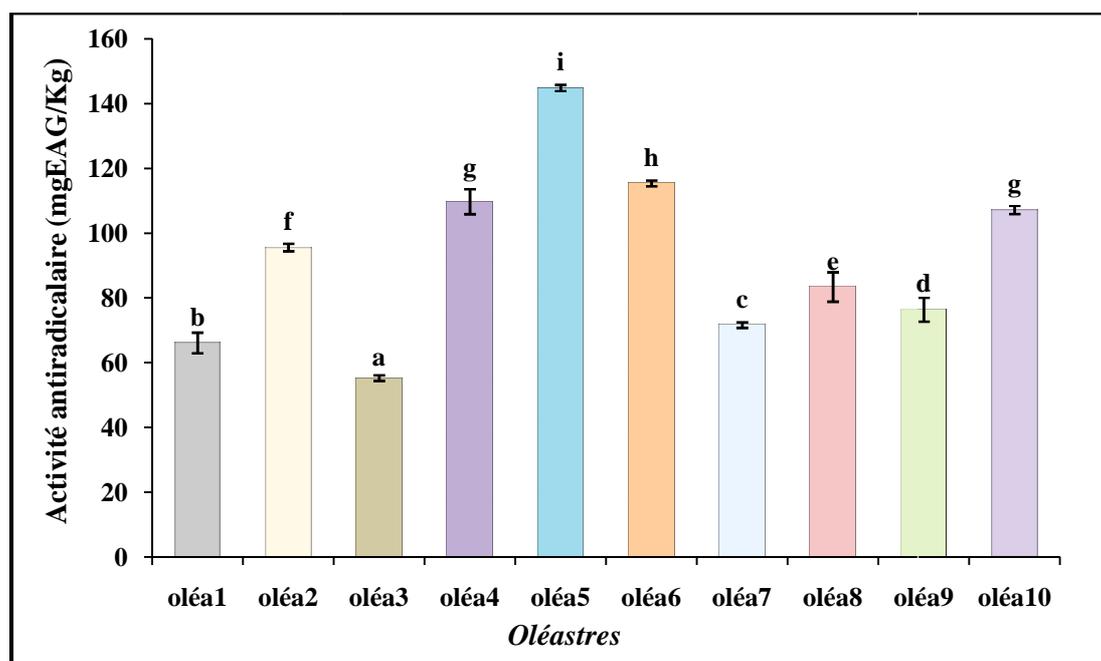
### III.8.2.2 Activité antiradicalaire contre le radical ABTS<sup>+</sup>

D'après nos résultats, exprimés en pourcentage d'inhibition (figure 34) et en mg E.A.G./Kg (figure 35) du radical ABTS<sup>+</sup>, il en ressort que tous les extraits méthanoliques des huiles d'oléastres exhibent des capacités distinctes à neutraliser le radical ABTS<sup>+</sup> et qui suivent le même ordre que celui des teneurs en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols. Aucune différence significative ( $p < 0,05$ ) n'est notée entre les extraits des huiles 4 et 10.



**Figure 34:** Pourcentages d'inhibition du radical ABTS<sup>+</sup> des extraits des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p < 0,05$ ).



**Figure 35:** Activité antiradicalaire des extraits des échantillons d'huiles d'oléastres sur le radical  $ABTS^{+}$  ( $n=3$ )

\*Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p<0,05$ )

De manière similaire au pouvoir antiradicalaire utilisant le DPPH, les résultats montrent que la meilleure activité anti-radicalaire contre l' $ABTS^{+}$  est constatée pour l'extrait de l'huile de l'oléastre 5 (144,80mg E.A.G./Kg) qui inhibe 76,5% du radical  $ABTS^{+}$  suivie des extraits des huiles d'oléastres 6, 4 et 10 (115,39; 109,74 et 107,17mg E.A.G./Kg respectivement) qui présentent des inhibitions respectives de 61,74; 58,94 et 57,62%. Cela est lié à la richesse de ces extraits en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols.

La plus faible activité antiradicalaire est obtenue pour l'extrait de l'huile de l'oléastre 3 (57,72mg E.A.G./Kg) qui inhibe que 32,84% du radical  $ABTS^{+}$  reflétant son taux faible en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols.

D'après l'analyse des résultats, on constate que l'extrait de l'huile 1 présente une activité plus faible (66,10mg E.A.G./Kg; 37,04%) comparée aux extraits des huiles d'oléastres 2 (95,58mg E.A.G./Kg; 51,81%), 8 (83,38mg E.A.G./Kg; 45,05%), 9 (76,40mg E.A.G./Kg; 42,2%) et 7 (71,62 mg/Kg; 39,8%), malgré que ces derniers présentent des teneurs plus faible en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols. D'après Ninfali *et al.* (2001), une expression élevée de l'activité antioxydante, peut être due à la prédominance d'un seul composé phénolique.

Des coefficients de corrélations positifs ( $p<0,05$ ) sont obtenus entre l'activité antiradicalaire des extraits contre le radical  $ABTS^{+}$  et les concentrations en polyphénols

totaux et *ortho*-diphénols. Les coefficients sont de ( $r=0,85$ ) pour les polyphénols totaux et ( $r=0,89$ ) pour les *ortho*-diphénols. On note également une corrélation significative entre l'activité antiradicalaire des extraits contre les radicaux DPPH et ABTS<sup>•+</sup> de 0,87.

Cerretani *et al.* (2006) ont abouti à des corrélations de 0,85 et 0,64 entre le pouvoir antiradicalaire utilisant l'ABTS<sup>•+</sup> exprimé en mmole Trolox/Kg et les taux en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols respectivement. Baiano *et al.* (2009) et Dabbou *et al.* (2010b) ont obtenu des coefficients de corrélation respectifs de 0,55 et 0,64 entre l'activité antiradicalaire utilisant le radical ABTS<sup>•+</sup> et les teneurs en polyphénols totaux.

### III.8.2.3. Pouvoir réducteur des extraits méthanoliques (FRAP)

Les résultats du pouvoir réducteur exprimés en mg E.A.A/Kg sont représentés dans la figure 36. Tous les extraits montrent un pouvoir réducteur appréciable lié à leurs teneurs en antioxydants ayant une propriété réductrice.

L'étude statistique a révélé des différences significative ( $p<0,05$ ) entre les extraits d'huiles étudiées néanmoins aucune différence significative n'est notée entre les extraits des huiles d'oléastres (2, 3 et 9), (1 et 8), (4 et 7) et entre (6 et 10). L'extrait de l'huile de l'oléastre 5 exerce la meilleure capacité à réduire le Fe<sup>3+</sup> (fer ferrique) en Fe<sup>2+</sup> (fer ferreux) avec une activité de 473,20mg E.A.A/Kg, suivi d'extraits des huiles 6 et 10 qui présentent des activités respectives de 335,84 et 334,71mg E.A.A/Kg.

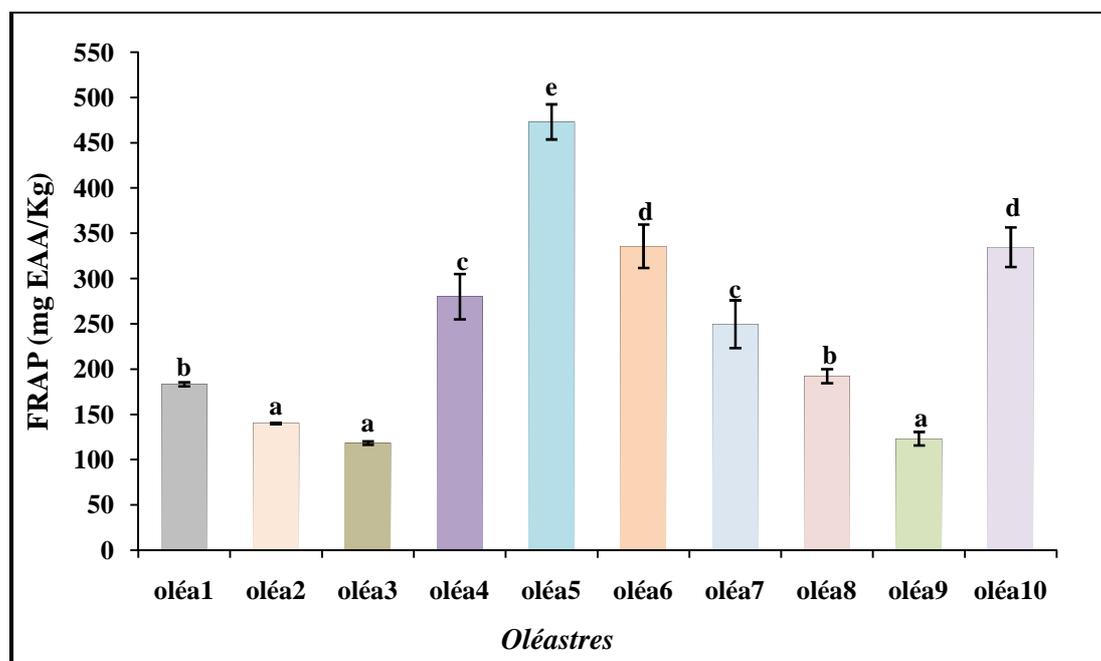


Figure 36: Pouvoir réducteur (FRAP) des extraits des échantillons d'huiles d'oléastres (n=3).

\* Les mêmes lettres indiquent que la différence n'est pas significative ( $p<0,05$ ).

Les activités réductrices les plus faibles sont montrées par les extraits méthanoliques des huiles d'oléastres 9 et 3 qui notent des valeurs respectives de 123,21 et 118,32mg E.A.A /Kg. Ceci est lié à leurs teneurs modestes en composés phénoliques.

D'après l'analyse des résultats, on constate que l'extrait de l'huile de l'oléastre 1 présente une activité moindre par rapport à l'extrait de l'huile de l'oléastre 7, malgré que ce dernier soit moins riche en composés phénoliques. On constate également que l'extrait méthanolique de l'huile de l'oléastre 7 montre une activité réductrice plus élevée de 249,66mg E.A.A/Kg comparé à l'extrait de l'huile de l'oléastre 2 (140,33mg E.A.A/Kg), malgré leur faible écart dans les teneurs en polyphénols totaux (193,14 et 210,9mg/kg pour l'oléastre 7 et 2 respectivement). Ceci serait en relation avec les concentrations en *ortho*-diphénols, puisque l'oléastre 7 présente une teneur peu élevée de 15,5mg/Kg, tandis que l'oléastre 2 contient 11,1mg/Kg. Les extraits des huiles 4 et 8 enregistrent des valeurs de 280,14 et 192,27mg E.A.A /Kg respectivement.

Le pouvoir réducteur est un indicateur significatif du potentiel antioxydant d'une substance, et présente un profil comparable à celui des teneurs en substances antioxydantes dont la nature et la concentration contrôlent l'intensité du pouvoir réducteur. D'après Tian *et al.* (2009) et Cerretani et Bendini, (2010), la capacité réductrice est strictement dépendante du degré d'hydroxylation des composés phénoliques, elle est proportionnelle au contenu en *ortho*-diphénols qui augmentent la capacité antioxydante en améliorant la stabilité du radical phénoxy (Manna *et al.*, 2002).

Des corrélations positives ( $p < 0,05$ ) ont été obtenues entre le pouvoir réducteur (FRAP) et les teneurs en antioxydants des extraits méthanoliques. Les coefficients de corrélation sont estimés à ( $r=0,86$ ) pour les polyphénols totaux et ( $r=0,92$ ) pour les *ortho*-diphénols. Des résultats similaires ont été rapportés par Szydłowska-Czerniak *et al.*, (2008a) qui ont obtenu des coefficients de corrélation linéaire, entre les teneurs en composés phénoliques et le pouvoir réducteur des extraits d'huiles d'olive et des huiles de colza de 0,80 et 0,94 respectivement.

*Conclusion*

## ***Conclusion et perspectives***

Le présent travail a été réalisé en vue de caractériser des échantillons d'huiles issues des fruits de dix oléastres de la région de Béjaïa. L'étude a été axée sur la détermination des indices biométriques des fruits, la qualité de l'huile, le dosage des substances antioxydantes et des pigments ainsi que l'évaluation du pouvoir antioxydant et la stabilité oxydative des huiles.

Sur la base des critères pomologiques considérés, les échantillons de fruits sont classés comme petits fruits à petits noyaux. La CAH a fait ressortir des groupes qui partagent des similitudes. Les oléastres 3 et 8 semblent être les plus proches, alors que les oléastres 2 et 5 sont les plus distinct du reste des individus.

L'humidité et le rendement en huiles varient d'un échantillon de fruits à un autre. Les teneurs en huiles sont liées aux poids des fruits, puisque une corrélation de 0,85 est notée entre le poids et le rendement des fruits en huile. L'oléastre 7 de Sidi Aich présente le rendement en huile le plus élevé (> 46 % de matière sèche).

La détermination des indices de qualité des huiles étudiées montrent que les valeurs obtenues d'acidité, d'indice de peroxyde et des coefficients d'extinction spécifique dans l'UV ( $K_{232}$ ,  $K_{270}$ ) sont conformes aux normes établies par le COI, (2003) pour une huile d'olive extra vierge.

Nos huiles d'oléastres présentent une composition qualitative en acides gras comparable à celles de quelques cultivars connus et elle est conforme aux normes données par le COI. Cette composition qui est un critère déterminant de la qualité de l'huile, a permis de révéler en particulier la performance des huiles des oléastres 7 et 1 qui se distinguent par des taux notables en acides oléique (78,23 et 73,45% respectivement), les autres huiles présentent des teneurs supérieures à 60%.

Les taux en pigments sont assez faibles pour l'ensemble des huiles analysées et présentent un rapport chlorophylles / caroténoïdes inférieur à l'unité. Par ailleurs, ces huiles sont intéressantes puisqu'elles présentent des teneurs notables en tocophérols avec une prépondérance de l'isomère  $\alpha$  (85,16 à 96,46%). L'huile de l'oléastre 8 montre une teneur importante en tocophérols totaux (577mg/kg) suivie des huiles d'oléastres 2, 5 et 4 (366; 320 et 284,3 mg/kg respectivement).

Les résultats obtenus montrent que les taux en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols déterminés par dosage colorimétrique sont appréciables et diffèrent significativement d'un échantillon d'huile à un autre, lié peut être au système enzymatique spécifique pour chaque oléastre, au degré de maturation des fruits ainsi qu'à l'origine géographique des oléastres.

L'échantillon d'huile de l'oléastre 5 se caractérise par les teneurs les plus élevées en polyphénols totaux et *ortho*-diphénols (586 mg E.A.G/kg et 44,63mg E.A.C/kg respectivement) suivi des échantillons d'huiles d'oléastres 6 et 4.

L'analyse de la composition des phénols individuels de nos huiles par HPLC, a permis l'identification des principaux composés qui diffèrent que d'un points de vue quantitatif. Les huiles d'oléastres 5, 4 et 6 se caractérisent par des teneurs notables en dérivés d'oleuropeine (228,1; 165,7 et 88,3mg/kg respectivement) et ligstroside (369,9; 192,2 et 233,4 mg/kg respectivement); les alcools phénoliques libres caractérisent l'huile de l'oléastre 6 (40,66 mg/kg). Les huiles des oléastres 5 et 3 présentent les taux les plus importants en lignanes (57 et 43 mg/kg respectivement), alors que l'huile de l'oléastre 9 enregistre la teneur la plus élevée en flavonoides totaux (21,03 mg/kg). Les taux les plus importants en acides secoiridoïdes totaux sont montrés par les huiles des oléastres 5, 2 et 6 (168,3; 141,5 et 131,1 mg/kg); les formes oxydées des acides secoiridoïdes ne comptent que 0 à 3,26 mg /kg, ce qui est un attrait positif pour nos huiles.

La détermination des absorbances à 225nm des extraits méthanoliques a mis en évidence l'excès d'amertume de la majorité des échantillons d'huiles analysés, essentiellement ceux provenant de Targa Ouzemour. Cette amertume suit les teneurs en polyphénols totaux ( $r=0,90$ ) et des dérivés secoiridoïdes essentiellement les dérivés du ligstroside ( $r=0,98$ ).

Pour ce qui est de l'étude de la stabilité oxydative, qui est un indicateur important pour estimer la durée de conservation de l'huile, on constate que les périodes d'induction enregistrées par nos huiles sont hétérogènes. Les huiles d'oléastres 6 et 5 présentent la meilleure stabilité oxydative (30,69 et 23,8h respectivement) qui est fortement influencée par la composition en acides gras et en polyphénols totaux qui sont les antioxydants primaires qui inhibent l'oxydation thermique de l'huile d'olive d'où l'obtention de corrélations positivement significatives essentiellement avec les *ortho*-diphénols ( $r= 0,88$ ), alors que les tocophérols et les caroténoïdes ont enregistré des coefficients de corrélation non significatifs.

Les résultats obtenus pour l'activité antioxydante des huiles et des extraits suivent le même ordre que celui des teneurs en composés antioxydants. La meilleure activité antiradicalaire de l'huile contre le radical DPPH, enregistrée pour l'huile de l'oléastre 5 (217 mg E.A.G/kg) est liée à ses teneurs importantes en composés phénoliques essentiellement en dérivés secoiridoïdes, alors que l'activité notable de l'échantillon d'huile de l'oléastre 8 (206,09 mg E.A.G/kg) peut-être expliquée par sa teneur notable en  $\alpha$ -tocophérols. Les valeurs d' $EC_{50}$  sont inversement proportionnelles à celles de l'activité antiradicalaire de l'huile.

L'activité anti-radicalaire contre le radical DPPH et ABTS<sup>+</sup> et le pouvoir réducteur (FRAP) des extraits méthanoliques varie d'un échantillon d'huile à un autre, les plus riches en composés phénoliques manifestent la meilleure activité. L'extrait de l'huile de l'oléastre 5 présente la meilleure capacité à neutraliser les radicaux libres DPPH et ABTS<sup>+</sup> (224,15mg E.A.G/Kg et 144,80mg EAG/Kg respectivement) ainsi que le meilleur pouvoir à réduire le Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> (473,20mg E.A.A/Kg). Les extraits des huiles des oléastres 4, 6 et 10 montrent également une bonne activité anti-radicalaire et réductrice. Cependant, l'extrait méthanolique et l'huile de l'oléastre 3 enregistre les plus faibles activités due à ces faibles teneurs en composés phénoliques. Des corrélations linéaires ont été établies entre les différents antioxydants quantifiés et l'activité antioxydante des huiles et des extraits.

A partir des compositions et des activités antioxydantes relevées ci-dessus, on perçoit l'intérêt que pourrait présenter l'huile d'oléastre. Sa composition en acides gras majoritairement oléique la place en position de choix pour une utilisation dans le domaine alimentaire, alors que les teneurs notables en matières insaponifiables la confortent dans des usages à des fins thérapeutiques, cosmétiques et alimentaires.

Cependant l'amertume de cette huile ne fait pas d'elle l'objet de grandes convoitises comparée aux huiles de variétés cultivées. Les huiles de ces oléastres sont à recommander pour des procédés de mélange (coupage) afin d'améliorer la composition des huiles de variétés et de mettre au point des mélanges équilibrés en composés chimiques, principalement, en antioxydants.

L'effort de valorisation de cette huile doit être poursuivi car il peut, par ses retombées positives, participer de façon déterminante au développement du secteur oléicole. Pour cela différents axes de recherche peuvent être soulevés:

- Elargir l'échantillonnage sur d'autres oléastres et dans d'autres régions;
- Identifier et quantifier les triglycérides, les stérols et les substances aromatiques;
- Réaliser des tests *in vivo* pour une meilleure évaluation de l'activité antioxydante de l'huile;
- Etudier l'activité antimicrobienne de l'huile, des extraits ainsi que ses principaux composés phénoliques individuels;
- Déterminer les composés responsables de l'excès d'amertume et chercher des stratégies visant à diminuer ou masquer cette amertume;
- Faire appel à l'analyse moléculaire qui fournira un bon outil d'identification des formes sauvages complétant ainsi les analyses pomologiques et chimiques réalisées.

*Références*  
*Bibliographiques*

---

## *Références bibliographiques*

---

### A

- Abaza L., Msalem M., Daoud D. and Zarrouk M.** 2002. Caractérisation des huiles de sept variétés d'olivier tunisiennes. *Oléagineux Corps gras Lipides*, 9 (2): 9-174.
- Aganchich B., El Antari A., Wahbi S., Tahi H., Wakrim R. and Serraj R.** 2008. Fruit and oil quality of mature olive trees under partial rootzone drying in field conditions. *Grasas y Aceites*, 59 (3): 225-233.
- Agar I.T., Hess-Pierce B., Sourour M.M and. Kader A.A.** 1998. Quality of fruit and oil of black-ripe olives is influenced by cultivar and storage period. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3415-3421.
- Aguilera P.M., Beltran G., Ortega D., Fernandez A., Jimenez A. and Uceda M.** 2005. Characterisation of virgin olive oil of Italian olive cultivars: 'Frantoio' and 'Leccino', grown in Andalusia. *Food Chemistry*, 89: 387-391.
- Ait Yacine Z., Hilali S. and Serhrouchni M.** 2001. Etude de quelques paramètres déterminants de la date de récolte des olives dans le périmètre du Tadla. *Olivae*, 88: 39-45.
- Ait Yacine Z., Serhrouchni M. and Hilali S.** 2002. Evolution de la composition acide de l'huile d'olive à différents stades de la maturité des olives. Cas du Périmètre du Tadla- Maroc. *Olivae*, 94:51-53.
- Alcantara J.M. and Rey P.J.** 2003. Conflicting selection pressures on seed size: evolutionary ecology of fruit size in a bird-dispersed tree, *Olea europaea*. *Journal of Evolutionary Biology*, 16: 1168-1176.
- Allalout A., Krichène D., methennik., Taamalli A., Oueslati I., Daoud D. and Zarrouk M.** 2009. Characterization of virgin olive oil from Super Intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. *Scientia Horticulturae*, 120: 77-83.
- Alonso-Salces R.M., Héberger K., Holland M.V., Moreno-Rojas J.M., Mariani C., Bellan G., Reniero F. and Guillou C.** 2010. Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of olive oils for authentication purposes. *Food Chemistry*, 118: 956-965.
- Alves M.R., Cunha S.C., Amaral J.S., Pereira J.A. and Oliveira M.B.** 2005. Classification of PDO olive oils on the basis of their sterol composition by multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta*, 549: 166-178.
- Amane M., Lumaret R., Hany V., Ouazzani N., Debain C., Vivier G and Deguilloux M.F.** 1999. Chloroplast-DNA variation in cultivated and wild olive (*Olea europaea* L.). *Theoretical and Applied Genetics*, 99: 133-139.
- Amiot M.J., Fleuriet A. and Macheix J.J.** 1989. Accumulation of oleuropein derivatives during olive maturation. *Phytochemistry*, 23: 67-69.
- Amro B., Aburjai T. and Al-Khalil S.** 2002. Antioxidative and radical scavenging affects of olive cake extract. *Fitoterapia*, 73: 456-461.
- Andjelkovic M., Van C.J., Pedra M., Renders K., Socaciu C. and Verhé R.** 2008. Correlations of the phenolic compounds and the phenolic content in some Spanish and French olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (13): 5181-5187.

- Andrewes P., Busch J., De Joode T., Groenewegen A. and Alexander H.** 2003. Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: identification of deacetoxy-ligstroside aglycon as a key contributor to pungency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 1415-1420.
- Andrikopoulos N.K., Kalogeropoulos N., Falirea A. and Barbagianni, M. N.** 2002. Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 37(2): 177-190.
- Angerosa F., d'Alessandro N., Konstantinou P. and Di Giacinto L.** 1995. GC-MS evaluation of phenolic compounds in virgin olive oil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 1802-1807.
- Angerosa F., Alessandro N., Corana F. and Mellerio G.** 1996. Characterization of phenolic and secoiridoid aglycons present in virgin olive oil by gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 736: 195-203.
- Angerosa F., Basti C. and Vito R.** 1999. Virgin olive oil volatile compounds from lipoxygenase pathway and characterization of some Italian cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 836-839.
- Angerosa F., Mostallino R., Basti C. and Voto R.** 2001. Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chemistry*, 72: 19-28.
- Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., Mc Donald S. and Robards K.** 2002. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, 127: 183-198.
- Aparicio R. and Morales M.T.** 1998. Characterisation of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 1116-1122.
- Aparicio R., Roda L., Albi M.A. and Gutierrez F.** 1999. Effect of Various Compounds on Virgin Olive Oil Stability Measured by Rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10): 4150-4155.
- Aparicio R. and Luna G.** 2002. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipids Science and Technology*, 104: 1-12.
- Arranz S., Cert R., Pérez-Jiménez J., Cert A. and Saura-Calixto F.** 2008. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. *Food Chemistry*, 110: 985-990.
- Artajo L.S., Romero M.P. And Motilva M.J.** 2006. Transfer of phenolic compounds during olive oil extraction in relation to ripening stage of the fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 518-527.
- Arts M.J.T.J., Dallinga J.S., Voss H.P., Haenen G.R.M.M. and Bast A.** 2004. A new approach to assess the total antioxidant capacity using the TEAC assay. *Food Chemistry*, 88: 567-57.
- Assmann G. and Wahrburg U.** 2000. Effets des composants mineurs de l'huile d'olive sur la santé. Institut de recherche sur l'athérosclérose, université de Mûnste, Allemagne : 1-8.

## **B**

- Baccouri B., Ben Temime S., Campeol E., Cioni P.L., Daoud D. and Zarrouk M.** 2007a. Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile compounds in virgin olive oils from five new cultivars. *Food Chemistry*, 102 (3): 850-856.
- Baccouri B., Zarrouk W., Krichene D., Nouairi I., Ben Youssef N., Daoud D. and Zarrouk M.** 2007b. Influence of fruit ripening and crop yield on chemical properties of virgin olive oils from seven selected oleasters (*Olea europea* L.). *Journal of Agronomy* 6(3): 388-396.

- Baccouri B., Zarrouk W., Baccouri O., Guerfel M., Nouairi I., Krichene D., Daoud D. and Zarrouk M.** 2008. Composition, quality and oxidative stability of virgin olive oils from some selected wild olives (*Olea europaea* L. subsp. *Oleaster*). *Grasas y Aceites*, 59 (4): 346-351.
- Baccouri B., Guerfel M., Zarrouk W., Taamalli W., Daoud D. And Zarrouk M.** 2010. Wild Olive (*Olea Europaea* L.) Selection for Quality Oil Production. *Journal of Food Biochemistry*, 35: 161-176.
- Baiano A., Gambacorta G., Terracone, C.; Previtali, M. A.; Lamacchia, C.; La Notte, E.** 2009. Changes in phenolic content and antioxidante activity of Italian extra-virgin olive oils during storage. *Journal of Food Science*, 74(2): 177-183.
- Balasundram N., Yew Ali T., Sambanthamurthi R., Sundram K. and Samman S.** 2005. Antioxidant properties of palm fruit extracts. *Asia Pacific Journal Clinical Nutrition*, 4 (4): 319-324.
- Baldioli M., Servili M., Perreti G. and Montedoro G.F.** 1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 73 (11): 1589-1593.
- Barone E., Gullo G., Zappia R. and Inglese P.** 1994. Effect of crop load on fruit ripening and olive oil quality. *Journal of Horticultural Science*, 69 (1): 67-73.
- Becker E.M., Nissen L.R. and Skibsted L.H.** 2004. Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects. *European Food Research Technology*, 219: 561-571.
- Beltran G., Del Rio C., Sanchez S. and Martinez L.** 2004. Influence of harvest date and crop yield on the fatty acid composition of virgin olive oils from cv. *Picual*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 3434-3440.
- Beltran G., Aguilera M.P., Del Rio C., Sanchez S. and Martinez L.** 2005. Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chemistry*, 89: 207-215.
- Beltran G., Ruano M.T., Jimenez A., Uceda M. and Aguilera M.P.** 2007. Evaluation of virgin olive oil bitterness by total phenol content analysis. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108: 193-197.
- Bendini A., Cerretani L., Vecchi S., Carrasco-Pancorbo A. and Lercker G.** 2006. Protective effects of extra virgin olive oil phenolics on oxidative stability in the presence or absence of copper ions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (13): 4880-4887.
- Bendini A., Cerretani L., Carrasco-Pancorbo A., Gomez-Caravaca A.M., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A. and Lercker G.** 2007. Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12: 1679-1719.
- Bennani-Kabchi N., Fdhil H., Cherrah Y., El Bouayadi F., Kehel L. and Marquie G.** 2000. Effet thérapeutique des feuilles d'*Olea europea* var. *oleaster* sur le métabolisme glucido-lipidique chez le rat des sables (*Psammomys obesus*) obèse prédiabétique. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 58: 271-277.
- Ben Temime S., Campeol E., Cioni P.L., Daoud D and Zarrouk M.** 2006. Volatile compounds from Chétoui olive oil and variations induced by growing area. *Food Chemistry*, 99: 315-325.
- Ben Temime S., Manai H., Methenni K., Baccouri B., Abaza L., Daoud D., Sanchez Casas J., Bueno E.O. and Zarrouk M.** 2008. Sterolic composition of Chetoui virgin olive oil: Influence of geographical origin. *Food Chemistry*, 110: 368-374.

- Ben Youssef N., Zarrouk W., Carrasco-Pancorbo A., Ouni Y., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A., Daoud D. and Zarrouk M.** 2010. Effect of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of chétoui virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90: 199-204.
- Benzie I.F.F. and Strain J.J.** 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of ‘antioxidant power’: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239: 70-76.
- Berra B.** 1998. Les composants mineurs de l’huile d’olive : aspects biochimiques et nutritionnels. *Olivae*, 73: 29-30.
- Bervillé A., Breton C., Cunliffe K., Darmency H., Good A.G., Gressel J., Hall L.M., Mcpherson M.A., Médail F., Pinatel C., Vaughan D.A. and Warwick S.I.** 2005. Issues of ferality or potential for Ferality in Oats, Olives, the Vigna group, Ryegrass species, Safflower, and Sugarcane. In: Gressel J. (ed.), *Crop ferality and volunteerism: a threat to food security in the transgenic era?* CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton (USA), pp. 231-255.
- Besnard G. and Bervillé A.** 2000. Multiple origins for Mediterranean olive (*Olea Europaea* L. subsp *europaea*) based upon mitochondrial DNA polymorphisms. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences, Paris série III 323*: 173-181.
- Besnard G., Baradat P., Breton C., Khadari B. and Bervillé A.** 2001. Olive domestication from structure of wild and cultivated populations using nuclear RAPDs and mitochondrial RFLPs. *Genet Sel Evol* 33 (Suppl 1): S251-S268.
- Bester E., Butinar B., Bucar-Miklavcic M. and Golob T.** 2008. Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chemistry*, 108: 446-454.
- Bianco A., Mazzei R.A., Melchioni C., Romeo G., Scarpati M.L., Soriero A. and Uccella N.** 1998, Microcomponents of olive oil. III. Glucosides of 2(3,4-dihydroxy-phenyl)ethanol. *Food Chemistry*, 63: 461-464.
- Bianco A., Coccioli F., Guiso M. and Marra C.**2001. Presence in olive oil of a new class of phenolic compounds hydroxyl-isochromans. *Food Chemistry*, 77: 405-411.
- Blekas G., Tsimidou M. and Boskou D.** 1995. Contribution of  $\alpha$ - tocopherol to olive oil stability. *Food chemistry*, 52: 289-294.
- Blekas G. and Boskou D.** 1998. Antioxidative activity of 3,5,4-dihydroxyphenylacetfc acid and  $\alpha$ -tocopherol on the triglyceride matrix of olive oil . Effect of acidity. *Grasas y Aceites*, 49 (1): 34-37.
- 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. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 340-346.
- Bondet V., Brand-Williams W. and Berset C.** 1997. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity Using the DPPH Free Radical Method. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 30: 609-615.
- Boskou D., Blekas G. and Tsimidou M.** 2005. Phenolic compounds in olive oil and olives. *Current Topic in Nutraceutical Research*, 3: 125-136.
- Boskou D.**2009. Phenolic Compounds in Olives and Olive Oil in Olive oil: minor constituents and Health. Ed. CRC Press. Pp: 11-44.
- Bouaziz M., Chamkha M. and Sayadi S.** 2004. Comparative Study on Phenolic Content and Antioxidant Activity during Maturation of the Olive Cultivar Chemlali from Tunisia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 5476-5481.

- Boudribila M-M.** 2004. Les anciens amazighs avant les phéniciens, mode de vie et organisation sociale. AWAL n° 29 page 21.
- Brenes M., Garcia A., Garcia P., Rios J.J. and Garrido A.** 1999. Phenolic compounds in Spanish olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 3535-3540.
- Brenes M., Hidalgo F.J., García A., Ríos J.J., García P., Zamora R. and Garrido A.** 2000. Pinoresinol and 1-acetoxypinoresinol, two new phenolic compounds identified in olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 77(7): 715-720.
- Breton C.** 2002. Adaptation et évolution de l'olivier et de l'oléastre dans diverses conditions d'isolement, de culture et d'environnement. Institut Méditerranéen d'Écologie et de Paléoécologie, CNRS.
- Breton C., Médail F., Pinatel C. and Bervillé A.** 2006. De l'olivier à l'oléastre: origine et domestication de l'*Olea europaea* L. dans le Bassin méditerranéen. *Cahiers Agricultures*, 15 (4): 329-336.
- Breton C., Guerin J., Ducatillion C., Médail F., Kull CA. and Bervillé A.** 2008. Taming the wild and 'wilding' the tame: tree breeding and dispersal in Australia and the Mediterranean. *Plant Science* 175: 197-205.
- Breton C., Souyris I., Villemur P. and Bervillé A.** 2009. Oil accumulation kinetic along ripening in four olive cultivars varying for fruit size. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 16 (1): 58-64.
- Briante R., Patumi M., Limongelli S., Febbraio F., Vaccaro C., Di Salle A., La Cara F. and Nucci R.** 2002. Changes in phenolic and enzymatic activities content during fruit ripening in two Italian cultivars of *Olea europaea* L. *Plant Science*, 162: 791-798.
- Bronzini de C.V., Giannettini J., Gambotti C. and Maury J.** 2002. Genetic relationships between cultivated and wild olives of Corsica and Sardinia using RAPD markers. *Euphytica* 123: 263-271.

## C

- Capannesi C., Palchetti I., Mascini M. and Parenti A.** 2000. Electrochemical sensor and biosensor for polyphenols detection in olive oils. *Food Chemistry*, 71, 553-562.
- Carrasco-Pancorbo A., Cruces-Blanco C., Carretero A.S. and Gutierrez F.** 2004. Sensitive determination of phenolic acids in extra virgin olive oil by capillary zone electrophoresis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 6687-6693.
- Carrasco-Pancorbo A., Cerretani, L., Bendini A., Segura-Carretero A., Del Carlo M., Gallina-Toschi T., Lercker G., Compagnone D. and Fernandez-Gutierrez A.** 2005. Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 8918-8925.
- Carrasco-Pancorbo A., Cerretani L., Segura-Carretero A., Gallina-Toschi T., Lercker G. and Fernandez-Gutierrez A.** 2006. Evaluation of individual antioxidant activity of single phenolic compounds on virgin olive oil. *Progress In Nutrition*, 8 (1): 28-39.
- Carrasco-Pancorbo A., Cerretani L., Bendini A., Segura-Carretero A., Lercker G. and Fernandez-Gutierrez A.** 2007. Evaluation of the influence of thermal oxidation on the phenolic composition and the antioxidant activity of extra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 4771- 4780.
- Carrion Y., Ntinou M., Badal E.** 2010. *Olea europaea* L in the North Mediterranean Basin during the Pleniglacial and the Early-Middle Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 29: 952-968.

- Cavalli J.f., Fernandez X., Lizzani-Cuvelier L. and Loiseau A.M.** 2004. Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: identification of quality freshness markers. *Food Chemistry*, 88: 151–157.
- Çavusoglu A. and Oktar A.** 1994. Les effets des facteurs agronomiques et des conditions de stockage avant la mouture sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivae*, 52: 18-24.
- C.E.E. 2568/91.** Communauté Economique Européenne. Règlement (CEE) N°2568/91 de la commission du 11 juillet 1991. Relatif aux caractéristiques des huiles d'olive et des huiles de grignons d'olive ainsi qu'aux méthodes d'analyse y afférentes : 27-30.
- Cerretani L., Bendini A., Rotondi A., Mari M., Lercker G. and Gallina Toschi T.** 2004. Evaluation of the oxidative stability and organoleptic properties of extra-virgin olive oils in relation to olive ripening degree. *Progress in Nutrition*, 6: 50-56.
- Cerretani L., Bendini A., Del Caro A., Piga A., Vacca V., Caboni M.F. and Toschi T.G.** 2006. Preliminary characterization of virgin olive oils obtained from different cultivars in Sardinia. *European Food Research and Technology*, 222: 354-361.
- Cerretani L., Motilva M-J., Romero M-P., Bendini A. and Lercker G.** 2008. Pigment profile and chromatic parameters of monovarietal virgin olive oils from different Italian cultivars. *European Food Research Technology*, 226: 1251-1258.
- Cerretani L. and Bendini A.** 2010. Rapid Assays to Evaluate the Antioxidant Capacity of Phenols in Virgin Olive Oil. In: Victor R. Preedy and Ronald Ross Watson, editors, *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. Oxford: Academic Press, Chapter 67: 625-635.
- Chevalier A.** 1948. L'origine de l'olivier cultivé et ses variations. *Revue Internationale de Botanique Appliquée et d'Agriculture Tropicale* 28: 1-25.
- Chimi H., Cillard C., Cillard P and Rahmani M.** 1991. Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 68: 307-312.
- Choe E. and Min D.B.** 2006. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety*. Vol 5, Pp: 169-186.
- Christopoulou E., Lazaraki M., Komaitis M. and Kaselimis K.** 2004. Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food Chemistry*, 84: 463-474.
- Cichelli A. and Pertesana G.P.** 2004. High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oil: chemometric approach to variety classification. *Journal of Chromatography A*, 1046: 141-146.
- Cimato A., Baldini A. and Moretti R.** 2001. Il frutto, *in* L'olio di oliva Cultivar, ambiente e tecniche agronomiche. SECONDA EDIZIONE. ARSIA-Regione Toscana. Pp: 51-65.
- Cinquanta L., Esti M. and La Notte E.** 1997. Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 74(10): 1259-1264.
- Cinquanta L., Esti M. and Matteo M.** 2001, Oxidative stability of virgin olive oils. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 78: 1197-1202.
- Cioni F., Modi G., Siminani G. and Tracchi S.** 1998. Evoluzione dei componenti minori polari in oli extravergini di oliva durante la conservazione. *Bollettino dei Chimici Igienisti*, 49: 115-118.
- Codex Alimentarius Commission.** 2003. Codex alimentarius: Standard for olive oils and olive pomace oils. (Rev. 2-2003 ed., Vol. STAN 33-1981).

- Conseil Oléicole International.** 1996. Analyse spectrophotométrique dans l'ultraviolet. Conseil Oléicole International/T20/ Doc 19 6 juin 1996, Madrid. Espagne.
- Conseil Oléicole International.** 2000. catalogue mondial des variétés d'olives.
- Conseil Oléicole International.** 2003. Classification des huiles d'olive. Normes internationales applicables à l'huile d'olive et à l'huile de grignon d'olive. Conseil Oléicole International.
- Conseil Oléicole International.** 2009. Classification des huiles d'olive. Normes internationales applicables à l'huile d'olive et à l'huile de grignon d'olive. Conseil Oléicole International.
- Conde C., Delrotb S. and Gerosa H.** 2008. Physiological, biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening .Journal of Plant Physiology, 165:15456-1562.
- Cortesi N. and Rovellini P.** 2004. L'état d'oxydation de l'huile d'olive vierge : effet des antioxydants naturels. Olivae, 101: 27-33.
- Criado M.N., Morello J.R., Motilva M. J. and Romero M.P.** 2004. Effect of growing area on pigment and phenolic fractions of virgin olive oils of the Arbequina variety in Spain. Journal of American Oil Chemist's Society, 81: 633-640.
- Criado M.N., Motilva M.J., Goni M. and Romero M.P.** 2007. Comparative study of the effect of the maturation process of the olive fruit on the chlorophyll and carotenoid fractions of drupes and virgin oils from Arbequina and Farga cultivars. Food Chemistry, 100: 748-755.
- Criado M.N., Romero P.A., Casanovas M. and Motilva M.J.** 2008. Pigment profile and color of monovarietal virgin olive oils from Arbequina cultivar obtained during two consecutive crop seasons. Food Chemistry, 110: 873-880.

## *D*

- Dabbou S., Rjiba I., Nakbi A., Gazzah N., Issaoui M. and Hammami M.** 2010a. Compositional quality of virgin olive oils from cultivars introduced in Tunisian arid zones in comparison to Chemlali cultivars. Scientia Horticulturae, 124: 122-127.
- Dabbou S., Brahmi F., Taamalli A., Issaoui M., Ouni Y., Braham M., Zarrouk M. and Hammami M.** 2010b. Extra Virgin Olive Oil Components and Oxidative Stability from Olives Grown in Tunisia. Journal of American Oil Chemist's Society, 87: 1199-1209.
- D'Archivio M., Filesi C., Di Benedetto R., Gargiulo R., Giovannini C. and Masella R.** 2007. Polyphenols, dietary sources and bioavailability. Ann Ist Super Sanità. Vol. 43, No. 4: 348-361.
- Deiana M., Rosa A., Cao C. F., Pirisi F. P., Bendini G. and Dessi M. A.** 2002. Novel approach to study oxidative stability of extra virgin olive oils: importance of  $\alpha$ -tocopherol concentration. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50: 4342-4346.
- De la Rosa R., Leon L., Moreno I., Barranco D. and Rallo L.** 2008. Ripening time and fruit characteristics of advanced olive selections for oil production. Australian Journal of Agriculture and Research. 59: 46-51.
- De La Torre-Carbot D., Jauregui O., Gimeno E., Castellote A.I., Lamuela-Raventos R.M. and Lopez-Sabater M.C.** 2005. Characterization and quantification of phenolic compounds in olive oils by solid-phase extraction, HPLC-DAD, and HPLC-MS/MS. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53 (11) : 4331-4340.

- Del Carlo M., Sacchetti G., Di Mattia C., Compagnone D., Mastrocola D., Liberatore L. and Cichelli A.** 2004. Contribution of the phenolic fraction to the antioxidant activity and oxidative stability of olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4072-4079.
- Dhifi W., Angerosa F., Serraiocco A., Oumar I., Hamroini I. and Marzouk B.** 2005. Virgin olive oil aroma: Characterization of some Tunisian cultivars. *Food Chemistry*, 93(4): 697-701.
- Diaz T.G., Meras I.D., Casas J.S. and Franco M.F.A.** 2005. Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods. *Food Control*, 16: 339-347.
- Dilis V. and Trichopoulou A.** 2008. Mediterranean Diet and Olive Oil Consumption Estimations of Daily Intake of Antioxidants from Virgin Olive Oil and Olives. *In Olive Oil Minor Constituents and Health*. Boskou D Ed. CRC Press. pp 201-210.
- Douzane M. and Bellal M. M.** 2005. Contribution à la caractérisation des huiles de quelques variétés population d'olive algériennes : étude de quelques composés mineurs de la fraction insaponifiable. *Olivae*, 103: 33-41.
- Douzane M., Nouani A., Brahimi A. and Bellal M. M.** 2010. Influence de la Variété, de la Campagne Oléicole et de la Région Sur la Composition en Acide Gras de Quelques Huiles D'olives Vierges Algérienne. *European Journal of Scientific Research*, 46 (3): 339-351.
- Doveri S. and Baldoni L.** 2007. Olive. *In Genome Mapping and Molecular Breeding in Plants, Fruits and Nuts*. C Kole Ed, Vol 4 .pp 253-264.
- Durand A. and Terral J-F.** 2005. Regarder autrement le charbon de bois archéologique: l'exemple de l'irrigation des plantations d'oliviers en France méridionale et en Catalogne (IXe-XVe siècle). "Archéologie du Midi Médiéval 23-24 ; 75-92.

## *E*

- E.C.** 2002. Regulation n°796 of 6 May 2006 on changes EC- Regulation. 2568/91. Official J.L.128/815/05/02. 2002. Bruxelles (Belgium).
- El Antari A., El Moudni A. and Ajana H.** 2003a. Evolution comparative de la qualité et de la composition acide de l'huile d'olive chez quelques variétés méditerranéennes cultivées au Maroc. *Olivae*, 95: 26-31.
- El Antari H., Ajana H. and Cert A.** 2003b. Etude de la composition lipidique de deux compartiments du fruit d'olive (pulpe et amande) de six variétés d'oliviers cultivées au Maroc. *Olivae*, 98: 20-28.
- Esin Celik S., Ozyurek M., Guclu K and Apak R.** 2010. Solvent Effects on the Antioxidant Capacity of Lipophilic and Hydrophilic Antioxidants Measured by CUPRAC, ABTS/persulphate and FRAP Methods. doi:10.1016/j.talanta.2010.02.025.
- Esti M., Contini M., Moneta E. and Sinesio F.** 2009. Phenolics compounds and temporal perception of bitterness and pungency in extra-virgin olive oils: Changes occurring throughout storage. *Food Chemistry*, 113: 1095-1100.
- Evangelisti F., Zunin P., Tiscornia E., Petacchi R., Drava G. and Lanteri S.** 1997. Stability to oxidation of virgin olive oils as related to olive conditions: Study of polar compounds by chemometric methods. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 74 (8): 1017-1023.

## *F*

- Fabbri A., Lambardi M. and Ozden-Tokatli Y.** 2009. Olive breeding .In Breeding Plantation Tree Crops: Tropical Species chap 12, S.M .Jain, Priyadarshan Ed. Pp: 423-465.
- Fakourelis N., Lee E.C. and Min D.B.** 1987. Effects of chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 27: 31.
- Farhoosh R.** 2007. The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 84: 205-209.
- Favati F., Caporale G. and Bertuccioli M.** 1994. Rapid determination of phenol content in extra virgin olive oil. *Grasas y Aceites*, 45: 68-70.
- Firestone D.** 2005. Olive Oil in Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Sixth Edition, Volume 2, Edited by Fereidoon Shahidi. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. Pp: 303-331.
- Frega N., Mozzon M. and Lercker G.** 1999. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 76, 325-329.
- Frankel E.N.** 1980. Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research*, 19: 1-22.
- Frankel E.N.** 1985. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. *Progress in Lipid Research*, 23: 197-221.

## *G*

- Gallardo-Guerrero L., Gandul-Rojas B., Roca M. and Mínguez-Mosquera M.I.** 2005. Effect of Storage on the Original Pigment Profile of Spanish Virgin Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 82: 33-39.
- Gallina-Toschi T., Cerretani L., Bendini A., Bonoli-Carbognin M. and Lercker G.** 2005. Oxidative stability and phenolic content of virgin olive oil: an analytical approach by traditional and high resolution techniques. *Journal of Separation Science*, 28 (9-10): 859-70.
- Gandul-Rojas B. and Mínguez-Mosquera M.I.** 1996. Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72: 31-39.
- Gandul-Rojas B., M. Roca-L. Cepero and M.I. Mínguez-Mosquera.** 2000. Use of Chlorophyll and Carotenoid Pigment Composition to Determine Authenticity of Virgin Olive Oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 77: 853-858.
- Garcia J.M., Sella S. and Perez-Camino C.** 1996. Influence of fruit ripening on olive oil quality. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44: 3516-3520.
- Garcia J M., Yousfi K., Mateos R., Olmo M. and Cert A.** 2001. Reduction of bitterness by heating of olive (*Olea europea*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(9): 4231-4235.
- Garcia-González D. L., Viera M., Tena N. and Aparicio R.** 2007. Evaluation of the methods based on triglycerides and sterols for the detection of hazelnut oil in olive oil. *Grasas y Aceites*, 58 (4): 344-350.
- Garcia-Villalba R., Carrasco-Pancorbo A., Oliveras-Ferreros C., Vazquez-Martin A., Menendez J. A., Segura-Carretero A. and Fernandez-Gutierrez A.** 2010. Characterization and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils with anticancer properties

by a rapid and resolute LC-ESI-TOF MS method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51: 416-429.

- Georgé S., Brat P., Alter P. and Amiot J.M.** 2005. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 1370-1373.
- Gepts P.** 2004. Crop Domestication as a Long-term Selection Experiment. *Plant Breeding Reviews, Volume 24, Part 2*, Edited by Jules Janick ISBN 0- 471-46892-4 2004 John Wiley & Sons, Inc.
- Giacometti J. and Milin C.** 2001. Composition and qualitative characteristics of virgin olive oils produced in northern Adriatic region, Republic of Croatia. *Grasas y Aceites*, 52 (6): 397-402.
- Giuffrida D., Salvo F., Salvo A., La Pera L. and Dugo G.** 2007. Pigments composition in monovarietal virgin olive oils from various Sicilian olive varieties. *Food Chemistry*, 101: 833-837.
- Gomez-Alonso S., Salvador M.D. and Fregapane G.** 2002. Phenolic compounds profile of Cornicabra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 6812-6817.
- Gomez-Alonso S., Fregapane G., Salvador M.D. and Gordon M.H.** 2003, Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57,667–672.
- Gomez-Rico A., Fregapane G. and Salvador M.D.** 2008. Effect of cultivar and ripening on minor components in Spanish olive fruits and their corresponding virgin olive oils. *Food Research International*, 41: 433-440
- Gomez-Rico A., Salvador M. D. and Fregapane G.** 2009. Virgin olive oil and olive fruit minor constituents as affected by irrigation management based on SWP and TDF as compared to ETc in medium-density young olive orchards (*Olea europaea* L. cv. *Cornicabra* and *Morisca*). *Food Research International*, 42: 1067-1076.
- Goor A.** 1962. The place of the olive in the holy land and its history through the ages. *Economic Botany*. Pp 223-243.
- Gorinstein S., Martin Belloso O., Katrich E., Lojek A., Czek M. and Gligelmo-Miguel N.** 2003. Comparison of the contents of the main biochemical compounds and the antioxidant activity of some Spanish olive oils as determined by four different radical scavenging tests. *Journal of Nutrition. Biochemistry*, 14: 154-159.
- Gutierrez F., Jiménez B., Ruiz A. and Albi M.A.** 1999. Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 121-127.
- Gutierrez F., Villafranca M.J. and Castellano J.M.** 2002. Changes in the main components and quality indices of virgin olive oil during oxidation. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 79 (7): 669-676.
- Gutierrez Rosales F., Perdiguero S., Gutiérrez R., Olías J.M.** 1992. Evaluation of the Bitter Taste in Virgin Olive Oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 69 (4), 394-395.
- Gutierrez Rosales F.T. and Arnaud T.** 2001. Contribution of polyphenols on the oxidative stability of virgin olive oil, *24th World Congress ISF, Berlin, Proceedings*, pp. 61-62.
- Gutierrez Rosales F., Rios J.J. and Gomez-Rey M.L.** 2003. Main polyphenols in the bitter taste of virgin olive oil. Structural confirmation by on-line high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6021-6025.

- Grattan S.R., Berenguer M.J., Conell J.H., Polito V.S. and Vossen P.M.** 2006. Olive oil production as influenced by different quantities of applied water. *Agricultural Water Management*, 85: 133-140.
- Green P.S.** 2002. A revision of *Olea*. (*Oleaceae*). *Kew Bulletin*, 57: 91-140.
- Grigoriadou D., Androulaki A., Psomiadou E. and Tsimidou M.Z.** 2007. Solid phase extraction in the analysis of squalene and tocopherols in olive oil. *Food Chemistry*, 105: 675-680.
- Gulfraz M., Kasuar R., Arshad G., Mehmood S., Minhas N., Asad M.J., Ahmad A. and Siddique F.** 2009. Isolation and characterisation of edible oil from wild olive. *African Journal of Biotechnology*, 8 (16): 3734-3738.
- Gutfinger T.** 1981. Phenols in olive oils. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 58: 966-998

## *H*

- Haddada M. F., Manai H., Daoud D., Fernandez X., Lizzani-Cuvelier L. and Zarrouk M.** 2007. Profiles of volatile compounds from some monovarietal Tunisian virgin olive oils. Comparison with French PDO. *Food Chemistry*, 103: 467-476.
- Hamdi H.K. and Castellon R.** 2005. Oleuropein, a non-toxic olive iridoid, is an anti-tumor agent and cytoskeleton disruptor. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 334: 769-778.
- Hamdi S. and Khandixhe P.** 2008. Création de collections d'olivier et de figuier et leur importance dans le développement rural durable. *La revue périodique recherche agronomique*, revue numéro 19.
- Hannachi H., Msallem M., Ben Elhadj S. and El Gazzah M.** 2007. Influence du site géographique sur les potentialités agronomiques et technologiques de l'olivier (*Olea europaea* L.) en Tunisie. *Comptes Rendus Biologies*, 330: 135-142.
- Hannachi H., Breton C. Msallem M., Ben El Hadj S., El Gazza M. and Bervillé A.** 2008a. Differences between native and introduced olive cultivars as revealed by morphology of drupes, oil composition and SSR polymorphisms: a case study in Tunisia. *Scientia Horticulturae*, 116: 280-290.
- Hannachi H., Breton C., Msallem M., Ben El Hadj., El Gazzah. and Bervillé A.** 2008b. Are olive cultivars distinguishable from oleaster trees based on morphology of drupes and pits, oil composition and microsatellite polymorphisms? *Acta Botanica Gallica*, 155 (4): 531-545.
- Hannachi H., Sommerlatte H., Breton C., Msallem M., El Gazzah M., Ben El Hadj S. and Bervillé A.** 2009. Oleaster (var. *sylvestris*) and subsp. *cuspidata* are suitable genetic resources for improvement of the olive (*Olea europaea* subsp. *europaea* var. *europaea*). *Genetic Resources and Crop Evolution*, 56: 393-403.
- Heim K.E., Tagliaferro A.R. and Bobilya D.J.** 2002. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity Relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13: 572-584.
- Hidalgo J., Vega V. and Hidalgo J.C.** 2009. Riego Y Calidad Del Aceite De Oliva Virgen Extra. 4eme édition des journées méditerranéennes de l'olivier à Meknès du 19 au 21 octobre 2009.
- Hilali S., Ghrissi N. and Boulouha B.** 1995. Caractérisation biométrique et protéo-enzymatique de quelques variétés d'olivier appartenant à la collection méditerranéenne. *Olivae*, 55: 31-34.
- Huang C.L. and Sumpio B.E.** 2008. Olive Oil, the Mediterranean Diet, and Cardiovascular Health. *Journal of American College of Surgeons*, 207(3): 407-416

## *I*

- Idrissi A. and Ouazzani N.** 2003 Apport des descripteurs morphologiques à l'inventaire et à l'identification des variétés d'olivier (*Olea europaea* L.). Plant genet resour newsllett. Issue No.136: 1-10.
- Inglese P.** 1994. L'influence de la variété sur les caractéristiques qualitatives de l'huile d'olive. *Olivae*, 54: 42-44.
- Inglese P., Barone E. and Gullo G.** 1996. The effect of complementary irrigation on fruit growth, ripening pattern and oil characteristics of olive (*Olea europaea* L.) cv. Carolea. *Journal of Horticultural Science*, 71: 257-263.
- Inarejos-Garcia A.M., Androulaki A., Salvador M.D., Fregapane G. and Tsimidou M.Z.** 2009. Discussion on the objective evaluation of virgin olive oil bitterness. *Food Research International*, 42: 279-284.
- Inarejos-García A.M., Santacatterina M., Salvador M.D., Fregapane G., Gómez-Alonso S.** 2010. PDO virgin olive oil quality-Minor components and organoleptic evaluation. *Food Research International*, 43: 2138-2146.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).** 1992. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives 1St Supplement to the 7th Revised and Enlarged Edition. Section 2: Oils and Fats. Determination of the refractive index.Pp:34
- International Standard Organization (ISO/6886/96).** 2006. Corps gras d'origines animale et végétale. Détermination de la stabilité à l'oxydation (essai d'oxydation accéléré).
- Issaoui M., Dabbou S., Echbili A., Rjiba I., Gazzah N., Trigui A. and Hammami M.** 2007. Biochemical characterisation of some Tunisian virgin olive oils obtained from different cultivars growing in Sfax National Collection. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 5 (1): 17-21.

## *J*

- Jebe T.A. Matlock M.G. and Sleeter R.T.** 1993. Collaborative study of the oil stability index analysis. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 70, n° 11.
- Jiang L., Yamaguchi T., Takamura H. and Matoba T.** 2005. Characteristics of Shodo Island Olive Oils in Japan: Fatty Acid Composition and Antioxidative Compounds. *Food science and technology research*, 11(3): 254-260.

## *K*

- Kalua C.M., Allen M.S., Bedgood D.R., Bishop A.G., Prenzler P.D. and Robards K.** 2007. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*, 100 (1): 273-286.
- Kamal-Eldin A. and Appelquist L.A.** 1996. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 31: 671-701.
- Kiralan M., Bayrak A. and Taha Özkaya M.** 2009. Oxidation Stability of Virgin Olive Oils from Some Important Cultivars in East Mediterranean Area in Turkey. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 86: 247-252.

- Krichene D., Allalout A., Mancebo-Campos V., Salvador M.D., Zarrouk M. and Fregapane G.** 2010. Stability of virgin olive oil and behaviour of its natural antioxidants under medium temperature accelerated storage conditions. *Food Chemistry*, 121: 171-177.
- Kiritsakis A.K., Stine C.M. and J.R Dugan L.R.** 1983. Effect of selected antioxidants on the stability of virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 60 (7): 286-1290
- Kiritsakis A.K. and Osman M.** 1995. Effet du  $\beta$  carotène et de l' $\alpha$  tocophérol sur la stabilité photo-oxydative de l'huile d'olive. *Olivae*, 56: 25-28.
- Kiritsakis A.K.** 1998. Flavor Components of Olive Oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 75 (6): 673-681.

## *L*

- Laguerre M., López-Giraldo L.J., Lecomte L., Pina M. and Villeneuve P.** 2007. Outils d'évaluation in vitro de la capacité antioxydante. *Oléagineux Corps gras Lipides*, 14 (5): 278-292.
- Laribi R., Rovellini P., Deflaoui L., Aidli A., Mettouchi S., Arrar L. and Tamendjari A.** 2009. Evolution of biophenolic compounds in virgin olive oil during olive ripening of Algerian cultivars. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 86 (3): 151-161.
- Läubli M.W. and Bruttel P.A.** 1986. Determination Of The Oxydative Stability Of Fats And Oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 63(6): 792-795.
- Lee J. M., Chung H., Chang P.S. and Lee J.H.** 2007. Development of a method predicting the oxidative stability of edible oils using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). *Food Chemistry*, 103: 662-669.
- Luaces P., Perez A.G., García J.M. and Sanz C.** 2005. Effects of heat-treatments of olive fruit on pigment composition of virgin olive oil. *Food Chemistry*, 90: 169-174.
- Lumaret R. and Ouazzani N.** 2001. Ancient wild olives in Mediterranean forests. *Nature*, 413-700.
- Lumaret R., Ouazzani N., Michuad H., Vivier G., Deguilloux M-F. and Di Giusto F.** 2004. Allozyme variation of oleaster populations (wild olive tree) (*Olea europaea* L.) in the Mediterranean basin. *Heredity*, 92: 343-351.
- Luna G., Morales M.T. and Aparicio R.** 2006. Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions. *Food Chemistry*, 98: 243-252.

## *M*

- Maiuri M.C., De Stefano D., Di Meglio P., Irace C., Savarese M., Sacchi R., Cinelli M.P. and Carnuccio R.** 2005. Hydroxytyrosol, a phenolic compound from virgin olive oil, prevents macrophage activation. *Naunyn-Schmiedebergs Arch Pharmacol*, 371: 457-465.
- Manai H., Haddada M F., Imen O., Trigui A., Daoud D. and Zarrouk M.** 2006. Variabilité de la composition de l'huile d'olive de quelques hybrides obtenus par croisements dirigés. *Olivae*, 106: 17-23.
- Manna C., D'Angelo S., Migliardi V., Loffredi E., Mazzoni O., Morrica P., Galletti P. and Zappia V.** 2002. Protective effect of the phenolic fraction from virgin olive oils against oxidative stress in human cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 6521-6526.

- Mannino S., Buratti S., Cosio M.S. and Pellegrini N.** 1999. Evaluation of the antioxidant power of olive oils based on a FIA system with amperometric detection. *Analyst*, 124: 1115-1118.
- Martin-Polvillo M., Marquez-Ruiz G. and Dobarganes M.C.** 2004. Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 81: 577-83.
- Mateos R., Espartero J.L., Trujillo M., Rios J.J., Leon-Camacho M., Alcudia F., and Cert A.** 2001. Determination of phenols, flavones and lignans in virgin olive oils by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with diode array ultraviolet detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 2185-2192.
- Mateos R., Cert A., Perez-Camino M.C. and Garcia J.M.** 2004. Evaluation of virgin olive oil bitterness by quantification of secoiridoid derivatives. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 81: 71-75.
- Mateos R., Uceda M., Aguilera M.P., Escuderos M.E. and Beltran M.G.** 2006. Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils. *European Food Research and Technology*, 223: 246-252.
- Matos L.C., Cunha S.C., Amaral J. S., Pereira J. A., Andrade P.B., Seabra R.M. and Oliveira B.P.P.** 2007. Chemometric characterization of three varietal olive oils (Cvs. Cobrancosa, Madural and Verdeal Transmontana) extracted from olives with different maturation indices. *Food Chemistry*, 102: 406-414.
- Médail F., Quézel P., Besnard G. And Khadari B.** 2001. Systematics, ecology and phylogeographic significance of *Olea europaea* L. ssp. *Maroccana* (Greuter & Burdet) P. Vargas *et al.*, a relictual olive tree in south-west Morocco. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 137: 249-266.
- Mendil M. and Sebai A.** 2006. Catalogue des variétés Algérienne de l'olivier : l'olivier en Algerie, N°1840.
- Minguez-Mosquera M.I., Gandul-Rojas B., Garrido-Fernandez J. and Gallardo-Guerrero L.** 1990. Pigments present in virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 67 (3):192-196.
- Minguez-Mosquera M.I., Rejano L., Gandul B., Higinio A. and Carido J.** 1991. Color pigment correlation in virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 68: 332-336.
- Minioti K.S. and Georgiou C.A.** 2010. Comparison of different tests used in mapping the Greek virgin olive oil production for the determination of its total antioxidant capacity. *Grasas y Aceites*, 61 (1): 45-51.
- Montedoro G., Servilli M., Baldioli M. and Miniati E.** 1992. Simple and hydrolysable phenolic compounds in virgin olive oil. 1. Their extraction, separation and quantitative and semiquantitative evaluation by HPLC. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40: 1571-1576.
- Morello J.R., Vuorela S., Romero M.P., Motilva M.J. and Heinonen M.** 2005. Antioxidant activity of olive pulp and olive oil phenolic compounds of the arbequina cultivar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2002-2008.
- Morello J.R., Romero M.P. and Motilva M.J.** 2006. Influence of seasonal conditions on the composition and quality parameters of monovarietal virgin olive oils. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 83: 683-690.
- Motilva M.J., Tovar M.J., Romero M.P., Alegre S. and Girona J.** 2000. Influence of regulated deficit irrigation strategies applied to olive trees (Arbequina cultivar) on oil yield and oil

composition during the fruit ripening period. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 2037-2043.

**Motilva M.J., Ramo T. and Romero M.P.** 2001. Caracterización geográfica de los aceites de oliva vírgenes de la denominación de origen protegida “Les Garrigues” por su perfil de ácidos grasos. *Grasas Aceites*, 52 (1): 26-32.

**Mousa Y. M., Gerasopoulos D., Metzidakis I. and Kristakis A.** 1996. Effect of altitude on fruit and oil quality characteristics of mastoids olives. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 71: 345–349.

**Moyano M.J., Meléndez-Martínez A.J., Alba J. and Heredia F.J.** 2008. A comprehensive study on the color of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (II): CIELUV and CIELAB uniform color spaces. *Food Research International*, 41: 513-521.

**Mulas M. and Deidda P.** 1998. Domestication of woody plants from Mediterranean maquis to promote crops for mountain lands. *Acta Horticulturae* 457: 295-301.

**Mulinacci N., Giaccherini C., Innocenti M., Romani A., Vincieri F. F., Marotta F. and Mattei A.** 2005. Analysis of extra virgin olive oils from stoned olives. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85: 662-670.

**Murkovic M., Lechner S., Pietzka A., Bratacos M. and Katzogiannos E.** 2004. Analysis of minor components in olive oil. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 61: 155-160.

## *N*

**Nakbi A., Issaoui M., Dabbou S., Koubaa N., Echbili A., Hammami M., Attia N.** 2010. Evaluation of antioxidant activities of phenolic compounds from two extra virgin olive oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 711-715.

**Nardi F., Carapelli A., Boore J.L., Roderick G.K., Dallai R., Frati F.** 2010. Domestication of olive fly through a multi-regional host shift to cultivated olives: Comparative dating using complete mitochondrial genomes. *Molecular Phylogenetics and Evolution* doi:10.1016/j.ympev.2010.08.008.

**Nenadis N. and Tsimidou M.** 2002. Determination of squalene in olive oil using fractional crystallization for sample preparation. *Journal of American Oil Chemist’s Society*, 79: 257-259.

**Ninfali P., Aluigy G., Bacchiocca M. and Magniani M.** 2001. Antioxydant capacity of extra-virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemist’s Society*, 78 (3): 243-247.

**Nissiotis M. and Tasioula-Margari M.** 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chemistry*, 77: 371-6.

**Norme Grassi e Derivati.** 2007. NGD, edito da Stazione Sperimentale Oli e Grassi, Milano. NGD C89.

## *O*

**Obied H.K., Bedgood Jr D.R., Prenzler P.D., Robards K.** 2007. Chemical screening of olive biophenol extracts by hyphenated liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 603: 176-189.

- Ocakoglu D., Tokatli F., Ozen B. and Korel F.** 2009. Distribution of simple phenols, phenolic acids and flavonoids in Turkish monovarietal extra virgin olive oils for two harvest years. *Food Chemistry*, 113: 401-410.
- Ogutcu M., Mendes M. and Yilmaz E.** 2008. Sensorial and Physico-Chemical Characterization of Virgin Olive Oils Produced in Çanakkale. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 85:441-456.
- Oliveras-Lopez M.J., Innocenti M., Giaccherini C., Ieri F., Romani A. and Mulinac N.** 2007. Study of the phenolic composition of Spanish and Italian monocultivar extra virgin olive oils: Distribution of lignans, secoiridoidic, simple phenols and flavonoids. *Talanta*, 73: 726-732.
- Ollivier D., Richard M., Guérère M., Pinatel C., Petit C. and Artaud J.** 2003. Les caractéristiques physico-chimique des huiles de l'AOC" Huile d'olive de Nyons ". *Le Nouvel olivier*, 34: 12-17.
- Ollivier D., Boubault E., Pinatel C., Souillol S., Guérère M. and Artaud J.** 2004. Analyse de la fraction phénolique des huiles d'olive vierges. *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique (2ème Semestre)*, 965:169-196.
- Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J-P. and Guérère M.** 2006. Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chemistry*, 97: 382–393.
- Oueslati I., Anniva C., Daoud D., Tsimidou M.Z. and Zarrouk M.** 2009. Virgin olive oil (VOO) production in Tunisia: The commercial potential of the major olive varieties from the arid Tataouine zone. *Food Chemistry*, 112: 733-741.
- Ouni Y., Flamini G., Issaoui M., Ben Youssef N., Cioni P. L., Hammami M., Douja D., Zarrouk M.** 2010. Volatile compounds and compositional quality of virgin olive oil from *Oueslati* variety: Influence of geographical origin. *Food Chemistry* doi:10.1016/j.foodchem.2010.08.023.
- Owen R.W., Mier W., Giacosa A., Hull W.E., Spiegelhalder B. and Bartsch H.** 2000a. Identification of lignans as major components in the phenolic fraction of olive oil. *Clinical Chemistry*, 46: 976-988.
- Owen R.W., Mier W., Giacosa A., Hull W. E., Spiegelhalder B. and Bartsch H.** 2000b. Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants. *The Lancet Oncology*, 1: 107-112.
- Özkaya M.T., Ergülen E., Ülger S. And Özlbey N.** 2009. Molecular Characterization of Some Selected Wild Olive (*Olea oleaster* L.) Ecotypes Grown in Turkey. *TARIM BLMLER DERGISI*, 15 (1): 14-19.

## *P*

- Papadopoulos G. and Boskou D.** 1991, Antioxidant effect of natural phenols on olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 68, 669–671.
- Paradiso V.M., Gomes T., Nasti R., Caponio F. and Summo C.** 2010. Effects of free fatty acids on the oxidative processes in purified olive oil. *Food Research International*, 43:1389-1394.
- Parker T.D., Adams D.A., Zhou K., Harris M. and Yu L.** 2003. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *Journal of Food Science*, 68: 1240-3.
- Paz Romero M., Tovar M.J., Ramo T. and Motilva J.** 2003. Effect of crop season on the composition of virgin olive oil with protected designation of origin "Les Garrigues". *Journal of American Oil Chemist's Society*, 8 (5): 423-430.

- Pellegrini N., Visioli F., Buratti S. and Brighenti F.** 2001. Direct analysis of total antioxidant activity of olive oil and studies on the influence of heating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 2532-2538.
- Pellegrini N. and Battino M.** 2006. Total antioxidant capacity of olive oil. *In Olive Oil and Health*. Ed J.L Quiles, M. C. Ramirez Tortoza and P Yaqcob. CAB International. Pp63-71
- Pereira-Caro G., Madrona A., Bravo L., Espartero J.L., Alcludia F., Cert A. and Mateos R.** 2009. Antioxidant activity evaluation of alkyl hydroxytyrosyl ethers, a new class of hydroxytyrosol derivatives. *Food Chemistry*, 115: 86-91.
- Perrin J.L.** 1992. Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. *Etude et recherche*, 4: 25-31.
- Phillips K.M., Ruggio D.M., Toivo J.I., Swank M.A. and Simpkins A.H.** 2002. Free and esterified sterol composition of edible oils and fats. *Journal of Food Composition Analysis*, 15: 123-142.
- Pinelli P., Galardia C., Mulinaccia N., Vincieria F.F., Cimatob A. and Romania A.** 2003. Minor polar compound and fatty acid analyses in monocultivar virgin olive oils from Tuscany. *Food Chemistry*, 80: 331-336.
- Pinheiro P.B.M. and Esteves da Silva J.C.G.** 2005. Chemometric classification of olives from three Portuguese cultivars of *Olea europaea* L. *Analytica Chimica Acta*, 544: 229-235.
- Prior R.L., Wu X. and Schaich K.** 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53: 4290-4302.
- Psomiadou E., Tsimidou M. and Boskou D.** 2000.  $\alpha$ -Tocopherol content of Greek virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48:1770-1775.
- Psomiadou E. and Tsimidou M.** 2001. Pigments in Greek virgin olive oils: occurrence and levels. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81: 640-647.
- Psomiadou E. and Tsimidou M.** 2002. Stability of Virgin Olive Oil. 2. Photo-oxidation Studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:722-727.
- Psomiadou E., Karakostas X., Blekas K.G., Tsimidou M.Z. and Boskou D.** 2003. Proposed Parameters for Monitoring Quality of Virgin Olive Oil (*Koroneiki cv*). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105: 403-408.

## *R*

- Rahmani M. and Saad L.** 1989. Photooxydation des huiles d'olive : Influence de la composition chimique. *Revue Française des Corps Gras*, 36, 9/10, 355- 360.
- Rahmani M.** 1996. Critère d'évaluation de l'époque optimal de la récolte des olives. *Cours international sur l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive*. 1-8.
- Rahmani M. and Csallany S.A.** 1998. Role of Minor Constituents in the Photooxidation of Virgin Olive Oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 75 (7): 837-843.
- Rahmani M. and Csallany S.A.** 2000. Etude de la stabilité des huiles d'olive vierge marocaines. *Olivae*, 82: 37-40.
- Rahmouini K., Bouhafa H., Labidi A., Nafti A. and Hamdi S.** 2006. Oxydation de l'huile d'olive : relation entre l' $\alpha$ -tocophérol et l'indice de peroxyde. *Olivae*, 106: 24-31.

- Ramadan M.F. and Moersel J.T.** 2006. Screening of the antiradical action of vegetable oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: 838-842.
- Ranalli G., De Mattia G., Ferrante ML. and Giansante L.** 1997. Incidence of Olive Cultivation Area on the Analytical Characteristics of the Oil. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*: 501-508.
- Ranalli A., Pollastri L., Contento S., Di Loreto G., Iannucci E., Lucera L. and Russi F.** 2002. Sterol and alcohol components of seeds, pulp, and whole olive fruit oils. Their use to characterise olive fruit variety by multivariates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 854-859.
- Ravetti L.** 1999. Caracterización preliminar de variedades y aceites de oliva vírgenes de la provincia de Catamarca. *Aceites y Grasas*, 36: 361-369.
- Rao C.V., Newmark H.L. and Reddy B.S.** 1998. Chemopreventive effect of squalene on colon cancer. *Carcinogenesis*, 19: 287-290.
- Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M. and Rice-Evans C.** 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231-1237.
- Rey P.J., Gutierrez J.E., Alcantara J. and Valera F.** 1997. Fruit size in wild olive: implication of avian seed dispersal. *Functional Ecology*, 11: 611- 618.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J. and Paganga G.** 1996. Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20: 933-956.
- Ribereau-Gayon P.** 1968. Les composés phénoliques des végétaux Ed. Dunod, 173-201.
- Rivera del Alamo R.M., Fregapane G., Aranda F., Gomez-Alonso S. and Salvador M.D.** 2004. Sterol and alcohol composition of Cornicabra virgin olive oil: The campesterol content exceeds the upper limit of 4% established by EU regulations. *Food Chemistry*, 84: 533-537.
- Roca M. and Minguez-Mosquera M.I.** 2001. Changes in Chloroplast Pigments of Olive Varieties during Fruit Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 832-939.
- Roche M., Dufour C., Mora N. and Dangles O.** 2005. Antioxidant activity of olive phenols: mechanistic investigation and characterization of oxidation products by mass spectrometry. *The Royal Society of Chemistry. Org. Biomolecular Chemistry*, 3: 423- 430.
- Rodriguez G., Lama A., Rodriguez R., Jimenez A., Guillen R. and Fernandez-Bolanos J.** 2008. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99: 5261-5269.
- Roehly Y.** 2000. La fabrication de l'huile d'olive. Une étude bibliographique. Ed : Ecole Supérieure d'Agronomie Tropicale de Montpellier.
- Romani A., Pinelli P., Mulinacci N., Galardi C., Vincieri F.F., Liberatore L. and Cichelli A.** 2001. HPLC and HRGC analyses of polyphenols and secoiridoids in olive oil. *Chromatographia*, 53: 279-284.
- Romani A., Lapucci C., Cantini C., Ieri F., Mulinacci N. And Visioli F.** 2007. Evolution of Minor Polar Compounds and Antioxidant Capacity during Storage of Bottled Extra Virgin Olive Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 1315-1320.
- Romero-Segura C., Sanz C. and Perez A.G.** 2009. Purification and characterization of an olive fruit  $\beta$ -glucosidase involved in the biosynthesis of virgin olive oil phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (17): 7983-7988.

- Rovellini P. and Cortesi N.** 2003. Détermination des composants phénoliques de différents cultivars au cours de la maturation des olives par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. *Olivae*, 95: 32-38.
- Rovellini P.** 2008. Elenolic acid in virgin olive oil: liquid chromatography-mass spectrometry method. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 85: 21-31.
- Ryan D., Robardas K. and Lavee S.** 1998. Evaluation de la qualité de l'huile d'olive. *Olivae*, 72: 26-38.
- Ryan D. and Robard K.** 1998. Phenolic compounds in olives. *Analyst*, 123: 31-44.

## *S*

- Salvador M.D., Aranda F. and Fregapane G.** 1998. Chemical composition of commercial Cornicabra virgin olive oil from 1995/96 and 1996/97 crops. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 75: 1305-1311.
- Salvador M.D., Aranda F. and Fregapane G.** 2001. Influence of fruit ripening on "Cornicabra" virgin olive oil quality: A study of four successive crop seasons. *Food Chemistry*, 73: 45-53.
- Sanchez Casas J.J., De Miguel Gordillo C. and Marin Exposito J.** 1999. La qualité de l'huile d'olive provenant de variétés cultivées en Estrémadure en fonction de la composition et de la maturation de l'olive. *Olivae*, 75: 31-36.
- Sanchez C.S., Troncoso Gonzalez A.M., Garcia-Parrilla M.C., Quesada Granados J.J., Lopez Garcia de la Serrana H. and Lopez Martinez M.C.** 2007. Different radical scavenging tests in virgin olive oil and their relation to the total phenol content. *Analytica Chimica Acta*, 593: 103-107.
- Satue M.T., Huang S.W. and Frankel E.N.** 1995. Effect of natural antioxidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached, and deodorized olive oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 72: 1131-1137.
- Sedgley M.** 2000. Wild Olive Selection for quality oil production. Rural Industries Research and Development Corporation Publication No 00/116. RDC Project No UA-41A.
- Segovia-Bravo K.A., Jarén-Galán M., García-García P. and Garrido-Fernández A.** 2009. Browning reactions in olives: Mechanism and polyphenols involved. *Food Chemistry*, 114: 1380-1385.
- Servili M., Baldioli M., Savaggini R., Miniati E., Macchioni A. and Montedoro G.** 1999. High-performance liquid chromatography evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, vegetation waters and pomace and 1D- and 2D-nuclear magnetic resonance characterization. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 76: 873-882.
- Servili M. and Montedoro G.** 2002. Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 602-613.
- Servili M., Selvaggini R., Esposto S., Taticchi A., Montedoro G.F. and Morozzi G.** 2004. Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols Agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil. *Journal of Chromatography A*, 1054: 113-127.
- Shahidi F. and Wanasundara P.D.** 1992. Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32: 67-103.
- Soler-Rivas C., Espin J.C. and Wichers H.J.** 2000. Review: Oleuropein and related compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1013-1023.

- Spennemann D.H.R. and Allen R.** 2000. From cultivar to weed: The spread of olives in Australia. *Olivae*, 82: 44-46.
- Stefanoudaki E., Kotsifaki F. and Koutsaftakis A.** 1997. The Potential of HPLC Triglyceride Profiles for the Classification of Cretan Olive Oils. *Food Chemistry*, 60: 425-432.
- Stefanoudaki E., Kotsifaki F. and Koutsaftakis A.** 1999. Classification of virgin olive oils of the two major Cretan cultivars based on their fatty acid composition. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 76 (5): 623-626.
- Stefanoudaki E., Kotsifaki F. and Koutsaftakis A.** 2000. Sensory and chemical profiles of three European olive varieties (*Olea europea* L.); and approach for the characterization and authentication of the extracted oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 381-389.
- Szydłowska-Czerniak A., Karlovits Gy., Dianoczki C., Recseg K. and Szlyk E.** 2008a. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 85:141-9.
- Szydłowska-Czerniak A., Dianoczki C., Recseg K., Karlovits Gy. and Szlyk E.** 2008b. Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods. *Talanta*, 76: 899-905.

## *T*

- Taamalli A., Gomez-Caravaca A.M., Zarrouk M., Segura-Carretero A. and Fernandez-Gutierrez A.** 2010. Determination of apolar and minor polar compounds and other chemical parameters for the discrimination of six different varieties of Tunisian extra-virgin olive oil cultivated in their traditional growing area. *European Food Research and Technology*, 231: 965-975.
- Tanilgan K., Özcan M.M. and Ünver A.** 2007. Physical and chemical characteristics of five Turkish olive (*Olea europea* L.) varieties and their oils. *Grasas y Aceites*, 58 (2): 142-147.
- Terral J.F. and Arnold-Simard G.** 1996. Beginnings of olive cultivation in relation to Holocene bioclimatic changes. *Quaternary Research*, 46: 176-185.
- Terral J.F.** 2000. Exploitation and management of the olive tree during prehistoric times in Mediterranean France and Spain. *Journal of Archaeological Science*, 27: 127-133.
- Terral J.F., Alonso N., Capdevila R.B., Chatti, N., Fabre L., Fiorentino G., Marinval P., Pérez Jorda G., Pradat B., Rovira N. and Alibert P.** 2004. Historical biogeography of olive domestication (*Olea europaea* L.) as revealed by geometrical morphometry applied to biological and archaeological material. *Journal of Biogeography*, 31: 63-77.
- Tian F., Li B., Ji B., Yang J., Zhang G., Chen Y., Luo Y.** 2009. Antioxidant and antimicrobial activities of consecutive extracts from *Galla chinensis*: The polarity affects the bioactivities. *Food Chemistry*, 113: 173-179.
- Toplu C., Önder D., Önder S. and Yıldız E.** 2009. Determination of fruit and oil characteristics of olive (*Olea europaea* L. cv. 'Gemlik') in different irrigation and fertilization regimes. *African Journal of Agricultural Research*, 4 (7): 649-658.
- Torres M.M. and Maestri D.M.** 2006. The effects of genotype and extraction methods on chemical composition of virgin olive oils from Traslasierra Valley (Cordoba, Argentina). *Food Chemistry*, 96: 507-511.

- Tovar M.J., Motilva M.J., Luna M., Girona J. and Paz Romero M.** 2001. Analytical characteristics of virgin olive oil from young trees (arbequina cultivar) growing under linear irrigation strategies. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 78: 843–849.
- Tovar M.J., Paz Romero M., Girona J. and Motilva M.J.** 2002. L-Phenylalanine ammonia-lyase activity and concentration of phenolics in developing olive (*Olea europaea*\_L cv *Arbequina*) fruit grown under different irrigation regimes. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 82: 892-898.
- Tripoli E., Giammanco M., Tabacchi G., Di Majo D., Giammanco S. and La Guardia M.** 2005. The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutrition Research Reviews*, 18: 98-112.
- Tsimidou M.** 1998. Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect. *Italian Journal of Food Science*, 10 (2): 99-112.
- Tuck K.L. and Hayball P.J.** 2002. Major phenolic compounds in olive oil: Metabolism and health effects. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13: 636- 644.
- Tuberoso C.I.G., Kowalczyk A., Sarritzu E. And Cabras P.** 2007. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. *Food Chemistry*, 103: 1494-1501.
- Tura D., Gigliotti C., Pedo S., Failla O., Bassi D. and Serraiocco A.** 2007. Influence of cultivar and site of cultivation on levels of lipophilic and hydrophilic antioxidants in virgin olive oils (*Olea europaea* L.) and correlations with oxidative stability. *Scientia Horticulturae*, 112: 108-119.

## U

- Uceda M.O.** 2009. Variedades y calidad de los aceites: caracterización Secundaria del banco de germoplasma del centro Ifapa “alameda del obispo”. 4eme édition des journées méditerranéennes de l’olivier à Meknès du 19 au 21 octobre 2009.

## V

- Vazquez Roncero A.** 1978. Les polyphénols de l’huile d’olive et leur influence sur les caractéristiques de l’huile. *Revue Française des Corps Gras*, 78 (4) : 21-26.
- Velasco J. and Dobarganes C.** 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipids and Science Technology*, 104: 661–676.
- Vichi S., Castellote A.I., Pizzale L., Conte L.S., Buxaderas S. and 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. *Journal of Chromatography A*, 983: 19–33.
- Vinha A. F., Ferreres F., Silva B. M., Valentao P., Goncalves A., Pereira J. A., Oliveira M. B., Seabra R. M. and Andrade P. B.** 2005. Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): Influences of cultivar and geographical origin. *Food Chemistry*, 89:561–568.
- Vissers M.N., Zock P.L. and Katan M.B.** 2004. Bioavailability and antioxidant effects of olive oil phenols in humans: a review. *European Journal of Clinic Nutrition*, 58: 955–965.

## W

**Wirthensohn M., Burr M., Granger G.J. and Sedgley M.** 2001. Sélection en Australie d'oléastres produisant des huiles de qualité supérieure. *Olivae*, 87: 39-43.

## Z

**Zanoni B., Bertuccioli M., Rovellini P. and Marotta F.** 2005. A preliminary approach to predictive modelling of extra virgin olive oil stability. *Journal of the Science of food and Agriculture*, 85: 1492-1498.

**Zarrouk M., Marzouk B., Ben Miled Daoud D. and Chérif A.** 1996. Accumulation de la matière grasse de l'olive et l'effet du sel sur sa composition. *Olivae*, 61: 41-45.

**Zarrouk W., Haddada F.M., Baccouri B., Oueslati I., Taamalli W., Fernandez Z., Lizzani-Cuvelier L., Daoud D. and Zarrouk M.** 2008. Characterization of virgin olive oil from Southern Tunisia. *European Journal of Lipids Science and Technology*, 110: 81-88.

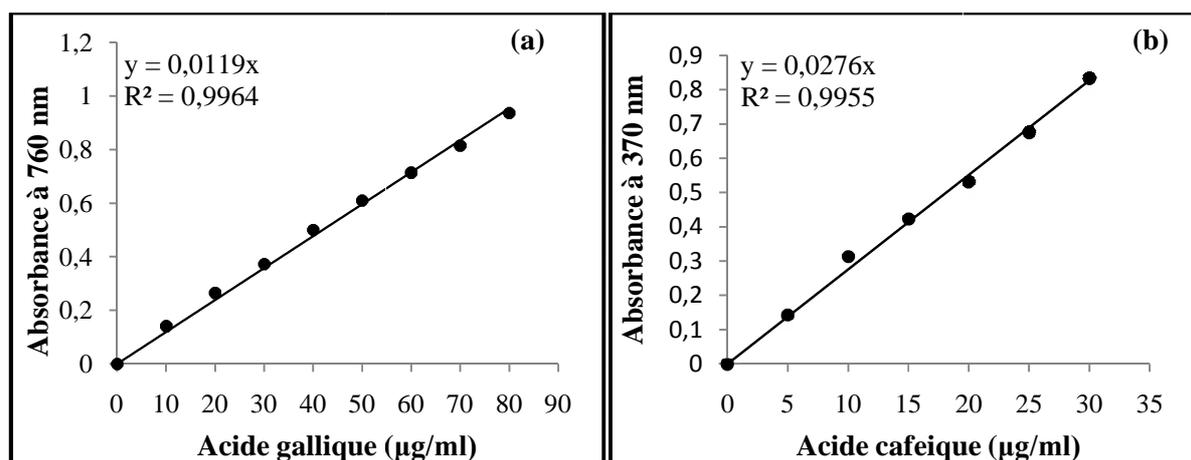
**Zarrouk W., Baccouri B., Taamalli W., Trigui A., Daoud D. and Zarrouk M.** 2009. Oil fatty acid composition of eighteen Mediterranean olive varieties cultivated under the arid conditions of Boughrara (southern Tunisia). *Grasas y Aceites*, 60 (5): 498-506.

**Zohary D.** 1994. The wild genetic resources of the cultivated olive. *Acta Horticulturae*, 356: 62-65.

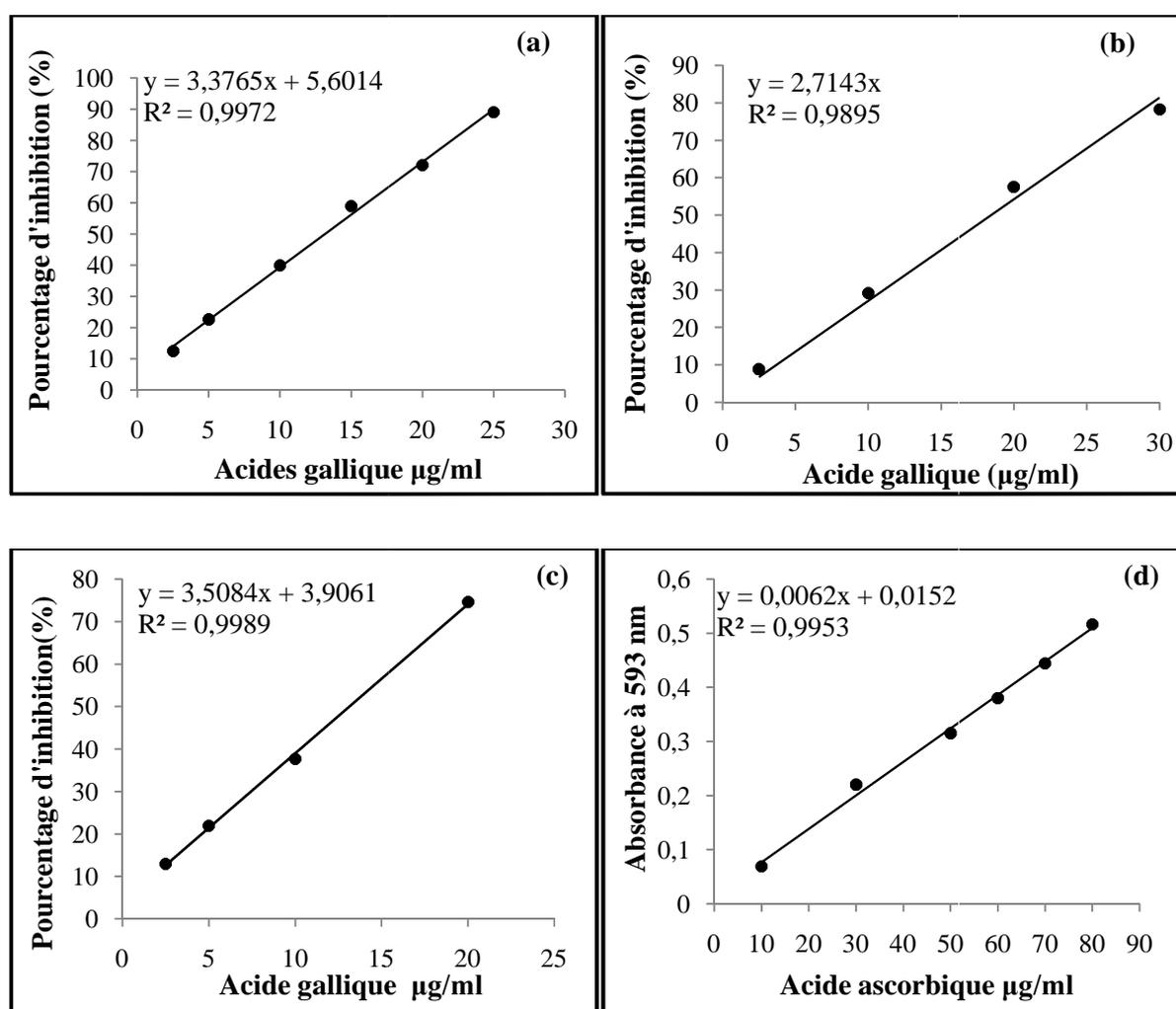
# *Annexes*

**Tableau I** : Composition de l'huile d'olive en acides gras (COI, 2009)

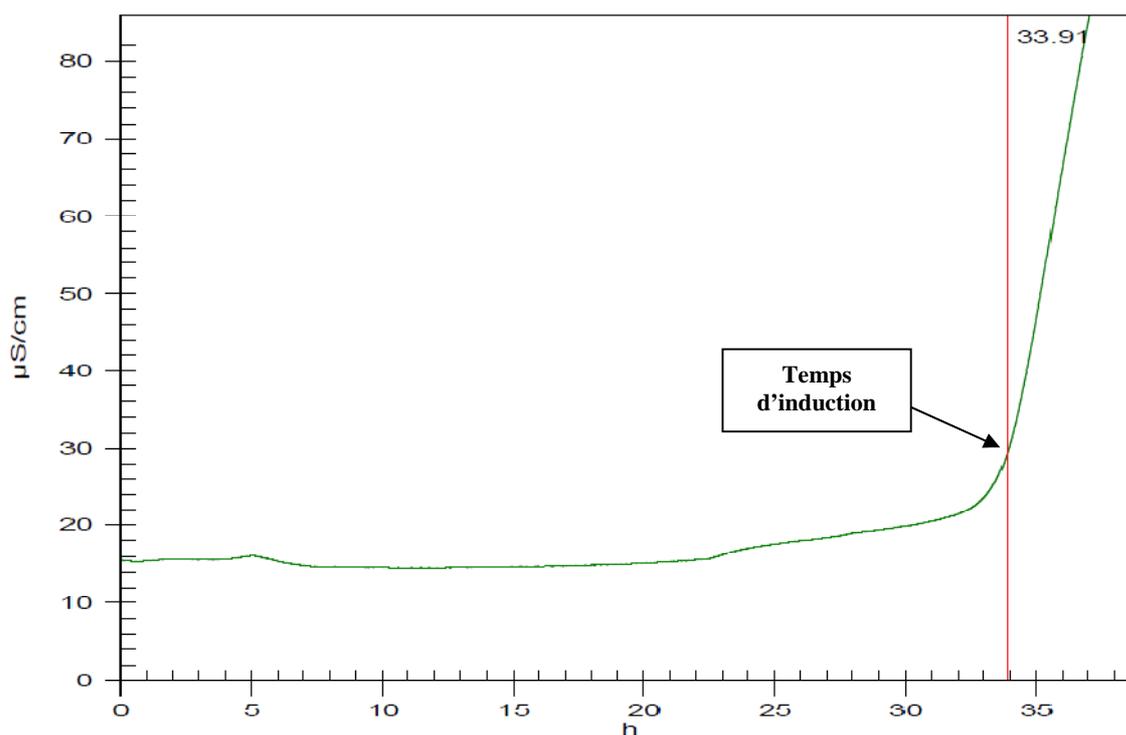
Acides gras	Symboles	Limite de variabilité (% m/m)
Acide myristique	C <sub>14</sub> : 0	≤ 0,05
Acide palmitique	C <sub>16</sub> : 0	7,5 – 20,0
Acide palmitoléique	C <sub>16</sub> : 1	0,3 – 3,5
Acide heptadécanoïque	C <sub>17</sub> : 0	≤ 0,3
Acide heptadécénoïque	C <sub>17</sub> : 1	≤ 0,3
Acide stéarique	C <sub>18</sub> : 0	0,5 – 5,0
Acide oléique	C <sub>18</sub> : 1	55,0 – 83,0
Acide linoléique	C <sub>18</sub> : 2	3,5 – 21,0
Acide linoléique	C <sub>18</sub> : 3	≤ 1,0
Acide arachidique	C <sub>20</sub> : 0	≤ 0,6
Acide gadoléique	C <sub>20</sub> : 1	≤ 0,4
Acide béhénique	C <sub>22</sub> : 0	≤ 0,2
Acide lignocérique	C <sub>24</sub> : 0	≤ 0,2



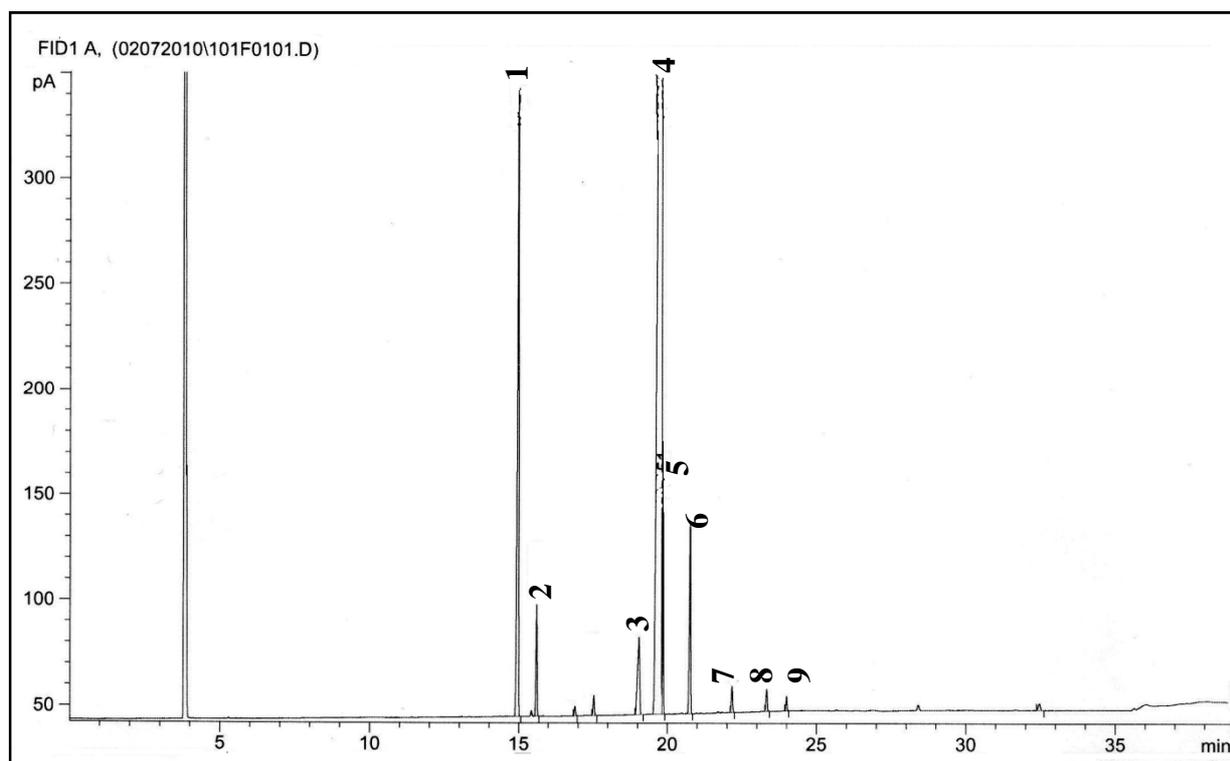
**Figure 1 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques (a) des *ortho*-diphénols(b)



**Figure 2 :** Courbes d'équivalences pour l'activité antiradicalaire de l'huile contre le DPPH (a), le pouvoir antiradicalaire de l'extrait méthanolique contre le DPPH (b), le pouvoir antiradicalaire de l'extrait méthanolique contre l'ABTS (c), le pouvoir réducteur (FRAP) (d).



**Figure 3 :** Courbe de conductivité du Rancimat (110°C, 10 l/h) d'un échantillon d'huile d'oléastre



**Figure 4 :** Chromatogramme type des esters méthyliques des acides gras d'une huile d'oléastre.

**1 :** acide palmitique (C<sub>16</sub>:0), **2 :** acide palmitoléique (C<sub>16</sub>:1), **3 :** acide stéarique (C<sub>18</sub>:0), **4 :** acide oléique (C<sub>18</sub>:1 [n-9]), **5 :** acide oléique (C<sub>18</sub>:1 [n-7]), **6 :** acide linoléique (C<sub>18</sub>:2), **7 :** acide linoléique (C<sub>18</sub>:3), **8 :** acide arachidique (C<sub>20</sub>:0), **9 :** acide gadoléique (C<sub>20</sub>:1).

Tableau II : Matrice de corrélations.

	Poids des fruits	Teneur en huile	Acidité	Indice de peroxyde	Polyphénols totaux (COL)	<i>o</i> -diphénols	K <sub>225</sub>	$\alpha$ -tocophérol	Caroténoïdes	Antioxydant totaux	OSI	Activité anti-radicalaire de l'huile contre DPPH	EC50	Activité anti-radicalaire de l'extrait contre DPPH	Activité anti-radicalaire de l'extrait contre ABTS	Pouvoir réducteur FRAP
Poids des fruits	1,00															
Teneur en huile	0,85	1,00														
Acidité	-0,02	-0,05	1,00													
Indice de peroxyde	-0,61	-0,42	0,02	1,00												
Polyphénols totaux (COL)	-0,51	-0,34	-0,23	-0,05	1,00											
<i>o</i> -diphénols	-0,31	-0,10	-0,14	-0,18	0,93	1,00										
K <sub>225</sub>	-0,75	-0,64	-0,12	0,11	0,90	0,79	1,00									
$\alpha$ -tocophérol	-0,30	-0,62	-0,11	0,10	-0,13	-0,29	0,14	1,00								
Caroténoïdes	-0,25	-0,16	-0,03	0,17	0,54	0,44	0,42	0,05	1,00							
Antioxydant totaux	-0,59	-0,67	-0,28	-0,02	0,75	0,59	0,84	0,55	0,48	1,00						
OSI	-0,12	0,08	-0,46	-0,23	0,77	0,88	0,60	-0,30	0,18	0,44	1,00					
Activité antiradicalaire de l'huile contre DPPH	-0,25	-0,27	-0,31	-0,16	0,62	0,67	0,56	0,36	0,46	0,76	0,62	1,00				
EC50	0,31	0,31	0,45	0,10	-0,63	-0,66	-0,58	-0,33	-0,44	-0,75	-0,64	-0,97	1,00			
Activité antiradicalaire de l'extrait contre DPPH	-0,16	0,02	-0,12	-0,30	0,85	0,96	0,68	-0,31	0,44	0,52	0,84	0,68	-0,64	1,00		
Activité antiradicalaire de l'extrait contre ABTS	-0,47	-0,28	-0,19	0,02	0,85	0,89	0,68	0,00	0,53	0,72	0,74	0,74	-0,74	0,87	1,00	
Pouvoir réducteur FRAP	-0,13	0,00	-0,22	-0,32	0,86	0,92	0,69	-0,18	0,57	0,62	0,82	0,72	-0,67	0,91	0,86	1,00

Les valeurs en rouge indiquent une corrélation significative ( $p < 0,05$ )

Tableau III : Matrice de corrélation

	Polyphénols HPLC	Dérivés d'oleuropeine	Dérivés de ligstroside	Alcools phénoliques libres	Flavonoïdes	Lignanes	Acides secoiridoïdes totaux	polyphénols oxydés	Poids des fruits	Acidité	Indice de peroxyde	Polyphénols totaux (COL)	<i>o</i> -diphénols	K <sub>225</sub>	OSI	Activité anti-radicalaire de l'huile contre DPPH	EC50
Polyphénols totaux (HPLC)	1,00																
Dérivés d'oleuropeine	0,90	1,00															
Dérivés de ligstroside	0,94	0,82	1,00														
Alcools phénoliques libres	0,18	0,28	-0,04	1,00													
Flavonoïdes	-0,00	-0,18	-0,23	0,33	1,00												
Lignanes	0,63	0,43	0,52	0,05	0,30	1,00											
Acides secoiridoïdes totaux	0,67	0,61	0,62	0,44	-0,10	0,34	1,00										
Polyphénols oxydés	0,68	0,02	0,02	0,38	0,78	0,27	0,30	1,00									
Poids des fruits	-0,49	-0,31	-0,65	0,28	0,23	-0,33	-0,47	0,17	1,00								
Acidité	-0,06	-0,18	-0,11	-0,29	0,25	0,50	-0,42	0,07	-0,02	1,00							
Indice de peroxyde	-0,14	-0,29	-0,03	-0,27	-0,05	-0,00	0,27	-0,05	-0,61	0,02	1,00						
Polyphénols totaux (COL)	0,90	0,93	0,81	-0,06	-0,19	0,46	0,60	0,05	-0,51	-0,23	-0,05	1,00					
<i>o</i> -diphénols	0,84	0,83	0,83	0,07	-0,16	0,38	0,49	0,07	-0,31	-0,14	-0,18	0,93	1,00				
K <sub>225</sub>	0,88	0,75	0,98	-0,12	-0,33	0,44	0,63	-0,06	-0,75	-0,12	0,11	0,90	0,79	1,00			
OSI	0,68	0,73	0,64	0,35	-0,11	0,11	0,53	0,09	-0,12	-0,46	-0,23	0,77	0,88	0,60	1,00		
Activité anti-radicalaire de l'huile contre DPPH	0,60	0,86	0,58	0,13	-0,47	0,07	0,46	0,30	-0,25	-0,31	-0,16	0,62	0,67	0,56	0,62	1,00	
EC50	-0,69	-0,78	-0,57	-0,03	0,51	0,10	-0,42	0,36	0,31	0,45	0,10	-0,63	-0,66	-0,58	-0,64	-0,97	1,00

Les valeurs en rouge indiquent une corrélation significative ( $p < 0,05$ ).

## Résumé

L'objectif de cette étude est la détermination des indices biométrique des fruits, des paramètres de qualités de l'huile, la composition quantitative en acides gras et en substances antioxydantes, la stabilité oxydative ainsi que l'évaluation du pouvoir antioxydant des huiles issues de fruits de dix oléastres (*Olea europaea var. oleaster*) de la région de Béjaïa. Les résultats obtenus montrent que les teneurs en huiles sont proportionnelles au poids moyens des fruits ( $r=0,85$ ). Les huiles issues des fruits des dix oléastres appartiennent à la catégorie « extra-vierge ». La composition en acides gras est conforme aux normes du COI. L'huile des oléastres 7 et 1 se distinguent par des teneurs notables en acide oléique (78,23 et 73,45%). Les taux en pigments sont faibles pour l'ensemble des huiles qui présentent un rapport chlorophylles/caroténoïdes inférieur à l'unité. Les teneurs en tocophérols totaux sont supérieurs à 150mg/kg avec une prédominance de l' $\alpha$ -tocophérol, l'huile de l'oléastre 8 présente la teneur la plus élevée (577mg/kg). L'analyse des composés phénoliques individuels par HPLC révèle une composition qualitative similaire qui diffère quantitativement suivant le sujet et la région de récolte. La stabilité oxydative de l'huile de l'oléastre 6 est liée à sa teneur appréciable en polyphénols totaux (358 mg EAG/kg) et son rapport  $C_{18:1}/C_{18:2}$  (11,44). La capacité antioxydante des échantillons suit le même ordre que celui des teneurs en antioxydants. L'extrait de l'huile de l'oléastre 5 se montre très performant avec les meilleures activités réductrice (FRAP) et antiradicalaire (DPPH et ABTS<sup>+</sup>). Aussi l'huile de ce même oléastre présente la plus faible concentration en huile pour neutraliser 50% du radical DPPH (60,5mg/ml). Les résultats de cette étude montrent que la plus part de ces huiles sont intéressantes pour leur valeur nutritive et thérapeutique.

**Mots clés :** oléastre, huile d'olive, Acides gras, polyphénols, HPLC, tocophérols, pigments, stabilité oxydative, activité antioxydante.

## Abstract

This study aimed to the determination of fruit's biometric index, oil's quality index, the composition in fatty acid and antioxidant substances, oxydative stability and the investigation of the antioxidant potential of oils extracted from fruits of ten oleasters (*Olea europaea var. oleaster*) growing in Bejaia. The results indicate that oil content is proportional to the fruit weight ( $r=0.85$ ). Oils extracted from oleaster's fruits belong to the category «extra virgin olive oil». The fatty acid composition is well within the IOOC standard. Oil from oleaster 7 and 1 are distinguished by the highest levels on oleic acid (78.23 and 73.45%). The pigment content is low for all oils, which present chlorophyll/carotenoid ratio lower than unit. Tocopherol levels are higher than 150mg/kg; with the predominance of  $\alpha$ -tocopherol (85.16 to 96.78%), oil from oleaster 8 seem to be interesting with the highest level (577mg/kg). The analysis of individual phenolic compounds by HPLC reveals a similar qualitative composition which differs quantitatively following the oleaster and the harvesting area. The highest oxidative stability of oil from oleaster 6 is connected to its appreciable levels in phenolic compounds (358mg EGA/kg) and it's  $C_{18:1}/C_{18:2}$  ratio (11.44). The antioxidant capacity of samples follows the same order as that of the levels of antioxydants. Methanolic extract of oil from oleaster 5 showed the best reducing power (FRAP) and antiradical (DPPH, ABTS<sup>+</sup>) activities. Therefore, oil of this oleaster, showed the lower concentration of oil to neutralize 50% of DPPH radical. The results of this study show that those oils are interesting for their nutritive and therapeutic values.

**Key words:** oleaster, olive oil, Fatty acids, polyphenols, HPLC, tocopherols, pigments, oxydative stability, antioxidant potential.

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد المؤشرات البيومترية لفاكهة الزيتون ومدى نوعية الزيت المستخلص منها، تركيبها ومدى أكسديتها وكذلك تقييم القدرة ضد الأكسدة بطرق مختلفة لزيتون عشرة أشجار زيتون بري (*Olea europaea var. oleaster*) لمنطقة بجاية. نسبة الزيت المتحصل يتفاوت حسب الوزن المتوسط للفاكهة ( $r=0.85$ ). نتائج التحليل الفيزيوكيميائي تسمح بتصنيف عينات الزيت في قسم زيت الزيتون البكر الممتاز. تكوين الأحماض الدهنية مطابق لمعايير COI. زيوت الأشجار 7 و 1 سجلت أعلى مستوى لحمض الأوليك (78.23 و 73.45%). محتوى الأصبغة، منخفضة لمجموع الزيوت التي تقدم علاقة " الكلوروفيل / الكاروتينويد" أقل من الوحدة. محتوى هذه الزيوت لتوكوفرول يفوق 150ملغ/كغ مع أعلى نسبة ل- $\alpha$  توكوفرول، زيت الشجرة 8 سجل أعلى كمية (577 ملغ/كغ). تحليل المركبات الفينولية الفردية HPLC بينت تركيبة مماثلة نوعيا ومختلفة كميًا حسب الشجرة و مكان تواجدها. زيت الشجرة 6 يظهر أعلى إستقرار في الأكسدة الذي يعود أساسا إلى محتوى الفينول (358 ملغ/كغ) ونسبة  $C_{18:1}/C_{18:2}$  (11,44). القدرة المضادة للأكسدة للعينات تتبع نفس محتوى المواد المضادة للأكسدة. المستخلص الفينولي لزيتون الشجرة 5 جد فعال، تملك أكبر قدرة الإرجاع (FRAP) و أكبر قدرة مضادة للجذور (DPPH و ABTS<sup>+</sup>). أضف إلى ذلك فإن زيت هذه الأخيرة يعتبر الأكثر فعالية مع التراكيز الأقل من الزيت لتثبيط 50% من جذر DPPH (60.5 ملغ/مل). نتائج هذه الدراسة تبين أن أغلب هذه الزيوت مثيرة للاهتمام لقيمتها الغذائية و العلاجية.

## مفاتيح الكلمات

زيتون بري، زيت الزيتون، الأحماض الدهنية، بوليفينول، HPLC، توكوفرول، أصبغة، إستقرار الأكسدة، القدرة المضادة للأكسدة.