

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA de BEJAIA
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires

Mémoire

Présenté par

M^{LLE} OULD MOUSSA Zahr En Djoum

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Filière: Biologie

Option: Alimentation et Technologie Alimentaire

Thème

Effet du procédé d'élaboration sur l'activité antioxydante des extraits phénoliques des olives de table vertes

Soutenu le:

Devant le Jury composé de:

Nom et Prénom	Grade		
Mr ATMANI D.	(Professeur)	Univ. de Bejaia	Président
M ^r TAMENDJARI A.	(Professeur)	Univ. de Bejaia	Rapporteur
M ^{me} BEDJOU F.	(Professeur)	Univ. de Bejaia	Examinatrice
M ^r KECHA M.	(Professeur)	Univ. de Bejaia	Examineur

Année Universitaire: 2013-2014

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, Je remercie avant tous Allah, le tout puissant qui m'a fournie la santé, le courage, la décision et la persévérance de réaliser ce travail

Un remerciement exceptionnel aux membres de jury (Me BEDJOU, Mr ATMAN ET Mr KECHA pour avoir admis de juger et d'évaluer ce travail, pour eux j'accorde une immense gratitude et j'avoue mes profonds sentiments respectueux

A mon enseignant, M. Tamendjari

Je suis fortunée de l'immense célébrité que vous me faites en admettant d'être le promoteur de ma thèse, Veuillez deviner ici le terme de mes honnêtes explorations.

Mes remerciements les plus cordiaux à Mme Mettouchi S, ma co-promotrice pour avoir accepté de suivre ce travail, j'ai été contente de votre aisance et votre amour du bien fait qui font de vous une enseignante notable dont l'exemple à suivre.

J'adresse encore toutes mes salutations respectueuses à toutes personnes travaillant au niveau de l'institut ITAV pour leurs aides, leurs précieuses et leurs fines actions pour avoir accomplir la première partie de ce travail

Je tien à remercier encore tous les membres du laboratoire de Biochimie Appliquée (Mme KHERBACH, Mme RAHMAN) ainsi que toutes les personnes qui m'ont soutenue, encouragée, aidée et conseillée

Un grand merci pour tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin par leurs recommandations et leurs renforts afin de finaliser ce travail.

DÉDICACES

Avec l'aide d'Allah, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie:

A la mémoire de mon grand-père,

A ma mère,

A mon père,

A mes frères,

A toute ma famille,

A tous mes amis.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N° 1: Composition de la pulpe fraîche.....	10
Tableau N° 2: Influence du procédé sur la composition des olives vertes style espagnol.....	11
Tableau N° 3: Teneurs en différents composés phénoliques retrouvés chez quelques variétés d'olives vertes de table.....	19
Tableau N° 4: Quelques polyphénols dégradés par les souches de <i>L.plantarum</i>	23
Tableau N° 5: Les valeurs EC ₅₀ retenus pour certains acides phénoliques.....	25
Tableau N° 6: Quelques propriétés biologiques de l'oleuropéine et de l'hydroxytyrosol...	27
Tableau N° 7: Caractéristiques des variétés d'olives étudiées.....	32
Tableau N° 8: Valeurs PAOXI des extraits relatives à la capacité réductrice du fer ferrique.....	54
Tableau N° 9: Les valeurs PAOXI des extraits soumis à la capacité réductrice des ions molybdate.....	58
Tableau N° 10: Valeurs EC ₅₀ des extraits d'olives vertes (fraîches et confites) testés à l'activité Scavenger du radical DPPH°.....	61
Tableau N° 11: Les valeurs EC ₅₀ des extraits d'olives vertes de table, du Trolox et de l'ascorbate relatives à l'activité Scavenger contre le radical hydroxyle.....	65
Tableau N° 12: Les valeurs PAOXI relatives à l'activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène.....	69
Tableau N° 13: Les valeurs PAOXI des extraits relatives à l'activité d'inhibition de la décoloration du β-carotène.....	74
Tableau N° 14: Coefficients de corrélation entre l'activité antioxydante et la teneur en composés phénoliques des échantillons d'olives vertes de table.....	75
Tableau N° 15: Coefficients de corrélation entre les activités antioxydantes des extraits phénoliques de sept variétés d'olives vertes de table.....	78

LISTE DES FIGURES

Figure N° 1 : Coupe transversale de l'olive.....	3
Figure N° 2: Mécanisme de décomposition chimique et enzymatique de l'oleuropéine....	7
Figure N° 3: Préparation des olives vertes confites de la variété <i>Sigoise</i> (Mascara).....	9
Figure N° 4: Structure des secoiridoïdes, des dérivés de secoiridoïdes, des alcools phénoliques, d'actéosides et des lignanes.....	15
Figure N° 5: Structure des acides phénoliques présents dans les olives vertes.....	17
Figure N° 6: Structures des flavonoïdes présents dans les olives vertes.....	18
Figure N° 7: Action Scavenger de l'hydroxytyrosol sur les radicaux libres et le mécanisme de sa régénération.....	24
Figure N° 8: Réaction d'antioxydation des flavonoïdes.....	26
Figure N° 9: Chélation des métaux (Me^{n+}) par les flavonoïdes.....	26
Figure N° 10: Structure des acides terpéniques.....	28
Figure N° 11: Protocole adopté pour l'extraction des polyphénols totaux des olives vertes fraîches et élaborés.....	33
Figure N° 12: Détermination du pouvoir réducteur de l'extrait phénolique d'olives vertes fraîches et confites.....	36
Figure N° 13: Réaction globale de l'effet Scavenger du radical DPPH° par un antioxydant (AH).....	38
Figure N° 14: Structure du complexe (1,10- phénanthroline- Fe^{2+}).....	39
Figure N° 15: Représentation graphique du mode opératoire relatif à l'activité Scavenger du radical hydroxyle.....	39
Figure N° 16: Test de décoloration au β -carotène.....	41
Figure N° 17: Teneurs en polyphénols totaux des différentes variétés d'olives vertes de table.....	43
Figure N° 18: Teneurs en <i>ortho</i> -diphénols des différentes variétés d'olives vertes de table.....	46
Figure N° 19: Teneurs en flavonoïdes des olives vertes de table.....	48

Figure N° 20: Capacité réductrice exercé par les extraits d'olives vertes de table.....	51
Figure N° 21: Illustration du mécanisme de transfert d'électron par les groupements C3-OH des hydroxy-flavones.....	55
Figure N° 22: Activité antioxydante des extraits d'olives vertes de table mesurée par la méthode du phosphomolybdate.....	56
Figure N° 23 : Activité Scavenger contre le radical DPPH° des extraits méthanolique aqueux des olives vertes.....	59
Figure N° 24: Activité Scavenger contre le radical hydroxyle des différents extraits d'olives vertes de table.....	63
Figure N° 25: Activité Scavenger de sept variétés d'olives vertes de table (fraiches et confites) contre le peroxyde d'hydrogène.....	67
Figure N° 26: Cinétique de décoloration du β -carotène en présence des extraits phénoliques des olives vertes de table (fraiches et confites) et de trois standards (BHA, BHT, α -Tocophérol).....	70
Figure N° 27: Pourcentages d'inhibition de la décoloration du β -carotène exercés par les extraits d'olives vertes de table.....	72
Figure N° 28: Représentation graphique des valeurs RACI pour les différents échantillons des olives vertes de table.....	80

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abs: absorbance.

ADN: Adénosine Désoxyribose nucléotide.

ASDPPH°: Activité Scavenger contre le radical DPPH°.

ASHO° : Activité Scavenger contre le radical hydroxyle.

ASH₂O₂ : Activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène.

BHA: Hydroxyanisole butylé.

BHT: Hydroxytoluène butylé.

COI: Conseil Oléicole International.

CRF : Capacité Réductrice du Fer ferrique.

CRM : Capacité Réductrice des ions Molybdate.

3,4-DHPE-EDA: 3,4-dihydroxy-phényl-éthanol-acide décarboxyméthyl-élenolique.

DPPH° : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

DPPH-H: 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine.

E: équivalent.

EAC: équivalent acide caféique.

EAG: équivalent acide gallique.

EAsc: équivalent ascorbate.

EAT : équivalent α -Tocophérol.

EBHA : équivalent BHA.

EBHT: équivalent BHT.

EC₅₀: concentration équivalente à 50 % d'inhibition du radical.

EDA: forme dialdéhyde d'acide élenolique.

EQ: équivalent quercétine.

FDA: Food Drug administration.

H: heure.

4-HPEA-EDA: forme dialdéhyde d'élenolate lié au tyrosol.

IDBC: inhibition de la décoloration du β -carotène.

ITAFV: Institut Technologique Arboriculture Fruitière et de la Vigne.

KPa: kilo-Pascal.

LDL-C: lipoprotéine faible densité contenant du cholestérol.

MF : matière fraîche.

min: minute.

MS: matière sèche.

R° : Radical libre.

RACI: Relatif Anti-Oxidant Capacity Index.

Trolox: acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraméthyl-chroman-2-carboxylique.

UFC: Unité Formant Colonie.

UV: ultra violet.

w/v : rapport masse /volume.

GLOSSAIRE

Adhésion cellulaire: L'ensemble des mécanismes cellulaires et moléculaires mis en œuvre pour faire adhérer les cellules entre elles ou avec le milieu qui les entoure.

Agrégation plaquettaire: Phénomène consécutif à l'adhésion des plaquettes entre elles et au collagène (protéine du tissu conjonctif), sous l'effet de l'adénosine diphosphate (A.D.P.).

Alzheimer: Maladie neurodégénérative du cerveau qui entraîne la perte progressive et irréversible des fonctions mentales et notamment de la mémoire.

Antioxydant primaire: Substance inhibant la propagation de l'oxydation des corps gras.

Athérogène: Qui produit ou facilite l'athérome.

Chromométrique: Terme relatif à la couleur et aux dimensions.

Coronaires: artères coronaires, qui irriguent le cœur.

Géométrie fractale: figures géométriques de structure complexe dont la création ou la forme met en jeu des règles utilisant le fractionnement.

Hypocholestérolémiant: Ce qui provoque la baisse du taux de la cholestérolémie.

Indéhiscents: Fruit riche en eau.

Leucotriènes β_4 : Substances dérivés de l'acide arachidonique, synthétisées par les macrophages et les neutrophiles, ont une action dans l'hypersensibilité immédiate, elles sont issues des leucotriènes A₄ sous l'action de leucotriène A₄ hydrolase.

Lipoperoxydation: Oxydation des LDL.

Lipoprotéines: Protéines présentes dans le plasma, constituées de l'apolipoprotéine, de cholestérol, de triglycérides et de phospholipides.

Liposomes: Particules constituées de phospholipides qui forment une membrane qui s'organisent en petites sphères dans laquelle sont introduites des substances diverses.

Lipoxygénase: Enzyme transformant l'acide arachidonique en acide peroxyéicosatétraénoïque et de là en leucotriènes.

Oxygène singulet: Radical dérivé d'oxygène présentant une énergie interne forte.

Scavenger: Terme anglo-saxon signifie 'piégeur'.

Stress oxydatif: Agression chimique oxydante due à un excès en substances nocives telles que les espèces réactives oxygénées et azotées.

Vasodilatation: Augmentation du diamètre des vaisseaux sanguins par dilatation.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Partie bibliographique

Introduction	1
Chapitre I Technologie des olives vertes	
I.1 Généralités sur l'olive	3
I.2 Définition des olives de table.....	4
I.3 Technologie des olives vertes Style espagnol.....	5
I.3.1 Récolte et transport.....	5
I.3.2 Réception et stockage.....	5
I.3.3 Désamérisation.....	6
I.3.4 Lavage	7
I.3.5 Mise en saumure.....	7
I.3.6 Fermentation.....	7
I.3.7 Conditionnement et Pasteurisation.....	9
Chapitre II Composition des olives vertes	
II.1 Généralités sur la composition chimique des olives vertes.....	10
II.2 Composés phénoliques.....	13
II.2.1 Composés phénoliques des olives vertes.....	13
II.2.1.1 Les secoiridoïdes.....	13
II.2.1.2 Les alcools phénoliques.....	14
II.2.1.3 Les dérivés de l'acide hydroxycinnamique.....	14
II.2.1.4 Les lignanes.....	14
II.2.1.5 Les acides phénoliques.....	16
II.2.1.5.1 Les acides hydroxybenzoïques.....	16
II.2.1.5.2 Les acides hydroxycinnamiques.....	16
II.2.1.6 Les flavonoïdes.....	17
II.2.2 Variation du profil phénolique.....	19
II.2.2.1 Effet des cultivars.....	19
II.2.2.2 Effet de la maturation du fruit.....	20
II.2.2.3 Effet des pratiques agronomiques.....	21
II.2.2.4 Effet du procédé de préparation des olives vertes sur les biophénols.....	21

SOMMAIRE

II.2.2.4.1 Effet de l'alcalinisation.....	21
II.2.2.4.2 Effet du lavage et de la mise en saumure.....	22
II.2.2.4.3 Evolution du profil phénolique au cours de la fermentation.....	22
II.2.3 Propriétés biologiques des composés phénoliques.....	23
II.2.3.1 Activité antioxydante.....	23
II.2.3.1.1 Hydroxytyrosol.....	23
II.2.3.1.2 Oleuropéine.....	24
II.2.3.1.3 Acides phénoliques.....	25
II.2.3.1.4 Flavonoïdes.....	25
II.2.3.2 Autres propriétés biologiques.....	27
II.3 Substances bioactives non phénoliques	28
II.4 Composition microbiologique des olives vertes.....	29

Partie expérimentale

Chapitre I Matériels et méthodes

I.1 Présentation du matériel végétal.....	31
I.1.2 Elaboration des olives de tables.....	31
I.1.3 Conservation des échantillons.....	31
I.2 Dosage des composés phénoliques des olives vertes.....	33
I.2.1 Extraction des composés phénoliques.....	33
I.2.2 Dosage des composés phénoliques	33
I.2.2.1 Dosage des polyphénols totaux.....	33
I.2.2.2 Dosage des <i>Ortho</i> -diphenols.....	34
I.2.2.3 Dosage des flavonoïdes.....	34
I.3 Détermination de l'activité antioxydante in vitro.....	35
I.3.1 Pouvoir réducteur	35
I.3.1.1 Capacité réductrice au fer ferrique.....	35
I.3.1.2 Réduction du phosphomolybdate.....	36
I.3.2 Activité Scavenger contre le radical DPPH°.....	37
I.3.3 Activité Scavenger contre le radical hydroxyle.....	38
I.3.4 Mesure de l'activité antioxydante contre le peroxyde d'hydrogène.....	40
I.3.5 Test de décoloration au β -carotène.....	40
I.4 Analyse statistiques.....	42

SOMMAIRE

Chapitre II Résultats et discussions

II.1 Teneurs en composés phénoliques.....	43
II.1.1 Teneurs en polyphénols totaux.....	43
II.1.2 Teneurs en <i>Ortho</i> -diphenols.....	46
II.1.3 Teneurs en flavonoïdes.....	48
II.2 Evaluation de l'activité antioxydante des extraits phénoliques.....	51
II.2.1 Pouvoir réducteur.....	51
II.2.1.1 Capacité réductrice au fer ferrique.....	51
II.2.1.2 Réduction du phosphomolybdate.....	55
II.2.2 Activité Scavenger contre le radical DPPH°.....	59
II.2.3 Activité Scavenger contre le radical hydroxyle (Essai à la phénanthroline).....	63
II.2.4 Activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène.....	66
II.2.5 Test de blanchiment au β -carotène.....	69
II.3 Corrélation entre les capacités antioxydantes et les teneurs en composés phénoliques des échantillons.....	75
II.4 Corrélation entre les activités antioxydantes des échantillons.....	78
Conclusion et perspectives.....	81
Références.....	84

Annexes

Résumé

***ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Olea europaea L. est l'une des plus importantes espèces cultivées au niveau du bassin méditerranéen (**Dubray, 2010**), essentiellement pour son fruit depuis plus de 5000 ans (**Russel et Culter, 2004**).

L'olive de table est un fruit fermenté à aspect économique important (**El-Ghaish et al., 2011**), avec une production mondiale moyenne de 2.337.200 tonnes sur les six dernières campagnes (2007-2013), il est issue intensivement des pays méditerranéens et de l'union européenne (l'Espagne, l'Italie et la Grèce) (**COI, 2013**).

En Algérie, les olives de table sont l'un des majeurs produits de l'agriculture (**Kacem et Karam, 2006**). La production augmente d'année en année à la faveur de nouveaux vergers qui rentrent en production. Elle passe de 67.600 tonnes (moyenne de 2001-2006) à 139.700 tonnes (2007-2013), ce qui représente respectivement 3.8 % et 6% de la production mondiale (**COI, 2013**). La variété *Sigoise* représente 48% de la production des olives vertes fermentées traditionnellement (**Kacem et Karam, 2006**).

Les olives de table sont élaborées selon plusieurs modes. Les olives préparées selon le style espagnol représente environ 50% du total (**Fendri et al., 2013**). Le traitement au style espagnol consiste dans son globale, à désamériser le olives vertes par leurs immersion dans une solution alcaline pour se débarrasser du principe amer naturel qui est l'oleuropéine, afin de faciliter sa fermentation en saumure, sa conservation et rendre le produit palatable (**Marsilio et al., 2008; Domínguez-Manzano et al., 2012**).

Cette denrée est reconnue comme un appui essentiel du régime méditerranéen (**Ucella, 2001; Tamer et al., 2012**), à coté des plats cuisinés. Rituellement, les pays producteurs préconisent les olives de table en cas de perte d'appétit, de trouble de la digestion (**Tuscher et al., 2005**) et du risque coronaire (**Visioli et al., 1998**).

Les intérêts nutritionnels des olives de table englobent divers aspects à savoir; la teneur en tocophérols relative à richesse en huile (**Bourgeois, 2003**), en acides gras monoinsaturés et en phytostérols (**Kiai et Hafidi, 2014**), l'apport en fibres alimentaires, modulateur de transit intestinal, leur rôle dans la réduction de la consommation de la graisse et de sucres que recommande la diététique moderne, ainsi que leurs teneurs prononcées en minéraux (Na, Ca, Fe, Cu, Zn...) (**Roux, 1994**).

Les olives vertes sont de bonnes sources de composés phénoliques essentiellement l'oleuropéine, l'hydroxytyrosol, le tyrosol, la rutine, la quercétine aussi bien que les acides phénoliques (caféique, vanillique et *p*-coumarique) (Malheiro *et al.*, 2011) qui sont quantitativement les principaux éléments antioxydants (Boskou *et al.*, 2006). La composition qualitative et quantitative est sujette à plusieurs facteurs tels que : le cultivars, la saison, le traitement d'élaboration (Marsilio *et al.*, 2005).

En similitude à l'adoption en médecine traditionnelle d'extraits végétaux, l'usage d'extraits bruts des olives par reformulation de leurs constituants peut intensifier l'action biologique (Sousa *et al.*, 2006) contre les radicaux libres qui provoquent le dysfonctionnement des mécanismes biologiques menant souvent à des maladies associées au vieillissement (Qusti *et al.*, 2010).

Le procédé d'élaboration (style espagnole) des olives de table cause des pertes accrues en différents nutriments (polyphénols, acides aminés, sucres, minéraux...) lors de l'alcalinisation, du lavage répété et de la fermentation (Marsilio *et al.*, 2005). Diverses études se sont focalisées sur la teneur en composés phénoliques du fruit d'*Olea europaea*, peu d'entre elles ont étudié les différences produites sur les propriétés antioxydantes après traitement (Sahan *et al.*, 2013).

Le présent travail vise à doser les composés phénoliques des olives verte fraîches et confites de sept variétés, à estimer l'activité antioxydante des extraits phénoliques de ces dernières, testés par différentes méthodes et à déceler l'effet variétal et technologique sur les résultats.

Deux parties ont été adoptées, elles sont subdivisées comme suit:

- Recherche bibliographique: dans laquelle on introduit, des définitions générales, la technologie des olives vertes, la composition nutritive et les modifications que subissent essentiellement les composés phénoliques suite à la phase pré-récolte et aux traitements post-récolte, leurs propriétés antioxydantes et biologiques.

- Partie pratique: celle-ci consiste en un dosage des différents composés phénoliques à savoir les polyphénols totaux, les flavonoïdes et les *ortho*-diphenols, à évaluer l'activité antioxydante des extraits phénoliques avant et après traitement des olives vertes, à déceler la relation entre les teneurs en composés phénoliques quantifiés et leurs activités antioxydantes respectives et enfin à calculer l'index relatif de la capacité antioxydante de chaque échantillon.

I.1 Généralités sur l'olive

L'olive est un fruit vert à noir, ovoïde et charnu à noyau dur fusiforme (**Branger et al., 2007a**). La drupe est à mésocarpe oléagineux (**Karleskind et al., 1992**). Il est composé anatomiquement de trois compartiments, l'épicarpe, le mésocarpe (84-90%) et la graine (endocarpe fibreux et amande) (**Catier et Roux, 2007**). Il se distingue des autres fruits indéhiscents, seulement par des critères chimiques et organoleptiques à savoir:

- Concentration relativement faible en sucres (2,5-6%);
- Richesse en lipides simples et complexes; lipoprotéines, phospholipides et glucolipides;
- La présence d'une substance amère qui la différencie des autres fruits du règne végétal en plus d'une quantité appréciable en mannitol (**Balatsouras, 1997**);

L'épicarpe est couvert de cires à 40-70%, sa couleur change graduellement en trois stade; vert (caractérisé par un calibre fixe), brun pourpre ou noir (**Ryan et Robards, 1998**).

La pulpe (l'épicarpe et le mésocarpe), est composée de cellules isodiamétriques (100-300mm), présentant une paroi rigide et une vacuole centrale remplie de lymphe dans laquelle sont dissous les sucres, les acides, les tannins, les pigments hydrosolubles, les sels et les gouttelettes d'huile en suspension, qui sont aptes à maintenir la turgescence du fruit (**Balatsouras, 1997**). Les différents compartiments de l'olive sont illustrés par la figure N° 1.

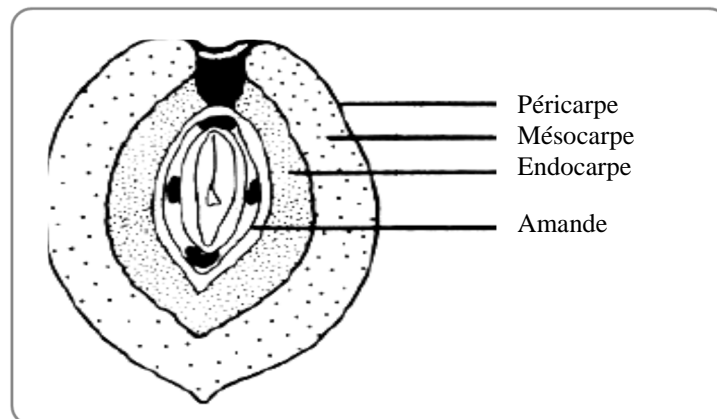


Figure N° 1 : Coupe transversale de l'olive (**Chouchene, 2010**).

Les critères de caractérisation chromométrique variétales englobent le volume du fruit, son diamètre équatoriale et longitudinale, son rapport pulpe/noyau, le poids du noyau et la forme (**Morales-Sillero et al., 2010**). Selon **Bari et al., (2003)**, les variétés d'olives peuvent être identifiées par les caractéristiques morphologiques des noyaux à savoir la géométrie

fractale et le moment central invariant. Les variétés principales utilisées en Algérie sont la variété *Sigoise*, *Bouchouk*, *Aghenfour*, *Grosse de Hamma*, *Rougette*, *Cornicabra* et *Blanquette de Guelma* (**Garrido Fernández et al., 1997**).

L'utilisation d'une variété comme olive de table dépend de la teneur en lipides (<12%), du poids (4g-20g), de la forme, la ration pondérale pulpe/noyau (P/N), la couleur, le goût, la texture, le diamètre et la facilité de détachement du noyau (**Pereira et al., 2008; Ghanbari et al., 2012**) qui sont les facteurs clés au regard de la technique de récolte, de culture (irrigation) et du cycle de maturation (**Garrido Fernández et al., 1997**).

I.2 Définition des olives de table

Selon Le **CODEX STAN 66-1981** : « On appelle "olive de table" le fruit de variétés appropriées de l'olivier cultivé (*Olea europaea sativa Hoffg, Link*) sain, cueilli à un stade de maturité approprié et de qualité telle que faisant l'objet des préparations visées, il donne un produit consommable et de bonne conservation, ces préparations pouvant éventuellement comporter l'adjonction d'ingrédients facultatifs y inclus les aromates».

Ces produits sont soumis à des traitements de désamérisation, conservés par fermentation naturelle, ou par traitement thermique, avec ou sans agent de conservation et conditionné avec ou sans liquide de couverture (**Argenson et Laurent, 2008**). Ils sont classés en trois groupes;

- **Les olives vertes**: fruits récoltés au cours du cycle de maturation, avant la véraison, au moment où ils ont atteint leur taille normale, ils possèdent une couleur variable du vert au jaune paille;
- **Les olives tournantes**: fruits récoltés avant maturité complète, à la véraison, leur coloration peut varier du rose au rose vineux ou brun;
- **Les olives noires**: fruits récoltés au moment où ils ont atteint leur complète maturité, leur coloration peut varier du noir rougeâtre au châtain foncé en passant par le noir violacé, le violet foncé et le noir olivâtre (**J.O.R.A N°65, 2007**).

Les olives de table sont des produits conservés par fermentation, ils sont élaborés selon trois modes:

- Style espagnol ou sévillan (olives vertes confites); ce mode contribue à 50% de la production mondiale, il comprend deux étapes principales qui sont la désamérisation du fruit vert avec la soude et une fermentation naturelle (**Fendri et al., 2013**);

-Style californien (olives noircies par oxydation); qui comprend un stockage des olives noires dans une saumure fraîche, une polymérisation oxydative des polyphénols dans les conditions alcalines suivi de la fixation de la couleur par ajout du fer et d'une stérilisation,

-Style Grecque (olives tournantes au naturel); qui consiste à une fermentation naturelle dans des conditions aérobiques ou anaérobiques suivie par un conditionnement en saumure (Peres *et al.*, 2012).

I.3 Technologie des olives vertes Style espagnol

I.3.1 Récolte et transport

Les olives sont essentiellement récoltées à la main (Mombiela, 2012). En général, le fruit est collecté à un stade où la couleur devient vert-jaune et le diamètre est grand (Ünala et Nergiz, 2003). A ce stade, la teneur en sucres et la ration pondérale (Pulpe/ Noyau) (Menz et Vriesekoop, 2010) doivent être à leurs maximum.

Une phase de repos est nécessaire pour les variétés sensibles telles que la *Sevillana* de Relizane-Djidiouia pour un temps de 24 à 48 heures, afin d'éviter la turgescence et le détachement de la pulpe à l'étape d'alcalinisation (Balatsouras, 1997).

L'application pré-récolte d'une formule chimique constituée d'un inhibiteur de synthèse de l'éthylène, conduit en plus de l'amélioration des propriétés organoleptiques, à une diminution de la quantité en oleuropéine de 5,07mg/g après une exposition à 20°C pour 35 jours et la réduction des effluents de la désamérisation (Tsantili *et al.*, 2012).

I.3.2 Réception et stockage

Les olives doivent être traitées pour éviter la détérioration et la perte de poids car une semaine après la récolte, elles commencent à s'altérer à cause des enzymes endogènes et de leurs flores originelles (bactéries et levures), ainsi une température inférieure à 5°C peut causer un brunissement de la pulpe (Therios, 2009) et une perte de polyphénols (Ryan et Robards, 1998). Subséquemment, un stockage sous atmosphère modifiée (2 kPa O₂ et 5 kPa CO₂ à 7,5°C pour 22 jours (Nanos *et al.*, 2002), air enrichi en CO₂ pendant 12 jours) (Dourtoglou *et al.*, 2006), un prétraitement alcalin à titre faible ou une alcalinisation à basse température (Carmona *et al.*, 2011) peuvent réduire la charge d'effluents et augmenter la conservabilité des olives.

I.3.3 Désamérisation

Naturellement, le composé phénolique prédominant dans les olives fraîches est le secoiridoïde oleuropéine (Amiot *et al.*, 1986; Briante *et al.*, 2002) qui par la désamérisation, disparaît progressivement au dépend de l'hydroxytyrosol et du tyrosol (Charoenprasert et Mitchell, 2012). Cette opération préalable est menée sous différentes manières: alcalinisation, saumurage et fermentation (Ghanbari *et al.*, 2012).

Contrairement à l'utilisation d'acide, l'immersion du fruit dans une solution d'hydroxyde de sodium (1,6-2,5%), qui doit s'imprégner à 2/3 (50%) de la pulpe, assure l'hydrolyse chimique des liaisons esters de l'oleuropéine (Balatsouras, 1997; Mombiela, 2012). En plus, elle peut causer la dissolution de l'épicuticule cireuse et la dissociation des ponts ester et hydrogène entre les constituants de la paroi cellulaire menant à une diminution de la dureté de la chair (Tuna et Akpınar-Bayizit, 2009). Un modèle empirique peut être utilisé pour la détermination du temps de désamérisation (t) des olives variétés *Conservolea* en fonction de la température (T°) et de la concentration de soude (C), il est de forme suivante:

$$t = a_0 \cdot C^{a_1} \cdot e^{a_2/T^\circ}$$

Où a_0 , a_1 et a_2 sont des constantes relatives à la cohésion de la pulpe qui dépend à son tour de la variété, du degré de maturité et de type de culture (Kopsidas, 1991).

Demeurant dans la pulpe, la soude résiduelle assure une capacité tampon liée au lactate de sodium favorisant ainsi le déclenchement de la fermentation sélective (Balatsouras, 1997).

La figure N° 2 illustre le mécanisme de décomposition chimique et enzymatique de l'oleuropéine.

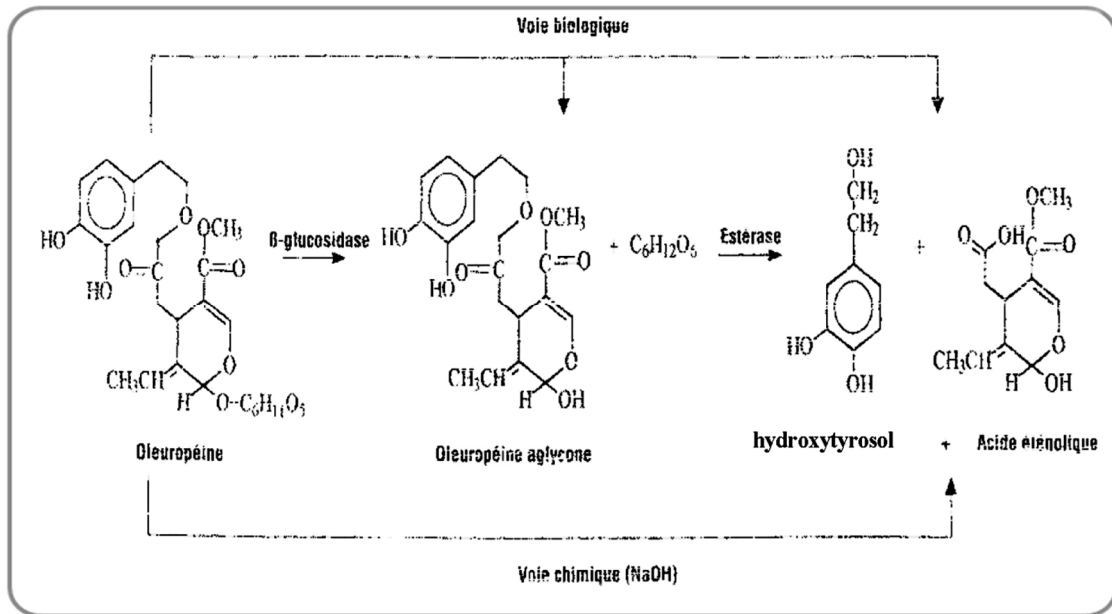


Figure N° 2: Mécanisme de décomposition chimique et enzymatique de l'oleuropéine (Idrissi *et al.*, 2004).

I.3.4 Lavage

Il s'effectue en trois temps; le premier est de 15 minutes a pour objectif de récupérer les lessives alcalines, le second a une durée de 2 heures et le troisième de 10 à 12 heures (Balatsouras, 1997). Cependant, cette étape peut diminuer la biodisponibilité des sucres nécessaires à la fermentation (glucose, fructose, mannitol) (De Bellis *et al.*, 2010).

I.3.5 Mise en saumure

Cette étape rend la désamérisation complète et satisfaisante (Mombiela, 2012). En effet, l'étude de la diffusion des sucres réducteurs et du sel pour la variété *Arauco* fermentée en saumure a révélé que la perte en sucres est réduite par l'effet barrière de l'épicarpe et par la pression osmotique exercée par le sel (Maldonado *et al.*, 2011).

I.3.6 Fermentation

Elle s'effectue par immersion des olives dans une saumure (8-10%) contenue dans des récipients concrets enduits de la résine d'époxyde ou dans des réservoirs en polyester renforcés avec des fibres de verre (Belitz *et al.*, 2009). Des ajustements de pH (4,6) et de titre en sel (8%) sont nécessaires pendant toute la période d'incubation à des fréquences de contrôle convenables (Ünala et Nergiz, 2003).

Les olives vertes sont fermentées par deux espèces: *Lactobacillus plantarum* et *Leuconostoc mesenteroides* (Caplice et Fitzgerald, 1999; Montañó *et al.*, 2000; Prescott *et al.*, 2010). Les espèces de *Pediococcus* et *Leuconostoc spp.* sont impliquées dans la première phase de fermentation et les *Lactobacilles spp.* (*L. plantarum*) en stade finale (Belitz *et al.*, 2009). Plusieurs facteurs limitants peuvent influencer la fermentation lactique telle que la température, la teneur en sel, la biodisponibilité en nutriments et la présence d'inhibiteurs (Balatsouras, 1997).

D'après Brenes et de Castro, (1998), les levures contenues dans la saumure peuvent utiliser le glucose provenant de la décomposition chimique de l'acide élénolique glucoside, ce qui permet le bon développement des bactéries lactiques en deuxième phase. Selon Marsilio *et al.*, (1996) ; Landete *et al.*, (2008) et Rodríguez *et al.*, (2009), la souche *L.plantarum B21* isolée à partir de la saumure des olives vertes, exerce une activité oleuropéinolytique *in vitro*. En subséquent, l'idée d'adoption de cette souche productrice du β -glucosidase comme un starter de culture et comme un agent de désamérisation, peut prendre un vaste trajet visant à réduire les pertes en substrats fermentescibles en provoquant une croissance précoce des bactéries lactiques (Marsilio *et al.*, 1996).

Un traitement thermique de 73°C/3min prouve l'amélioration de la fermentescibilité par élimination partielle de la microflore indésirable, tandis que la congélation avancée retarde la fermentation, évidemment, l'utilisation du starter *Lactobacillus* a été réussi pour la variété *Conservolea* mais avec des différences significatives entre les souches (Balatsouras, 1983).

L'adoption d'un starter basophile *Lactobacillus pentosus CECT 5138*, a prouvé l'accélération de la fermentation et l'inhibition précoce des Entérobactéries, avec une réduction du risque de formation des poches de gaz et de l'altération par l'acide butyrique (Sánchez *et al.*, 2001).

Les olives vertes sont plus sensibles à l'absence de l'anaérobiose que les olives noires car la flore oxydante forme une membrane sur la surface de la saumure, oxydent d'abord les sucres puis l'acide lactique, réduisant de suite l'acidité et provoquant une protéolyse dans la chair (Balatsouras, 1997). En outre, l'utilisation de CaCl₂ en phase de fermentation permet de réduire la croissance des entérobactéries et des levures (Bautista-Gallego *et al.*, 2011a).

I.3.7 Conditionnement et pasteurisation

En cette étape, les olives sont mises dans une solution fraîche de sel et d'additifs (acide sorbique) (Casado *et al.*, 2010). Les valeurs du pH, de la teneur en sel et du taux d'acide lactique sont respectivement; 3,8–4,2 ; 7- 8% et 0,8-1,2% (Belitz *et al.*, 2009).

L'étude des équations des temps de destruction thermique de la couleur (à 60°C, PU=16.2min, z=74.3°C) et de la texture (PU=26.6min, z= 62.8°C) pour les olives vertes marinées, dénote que le barème de pasteurisation n'affecte pas ces deux attributs (Sánchez *et al.*, 1991).

Agent antifongique, l'acide sorbique ajouté aux olives verte non pasteurisé et conservés à température ambiante disparaît graduellement au dépend de son dérivé, l'acide trans 4-héxanoïque qui est issu du métabolisme des bactéries lactiques (Casado *et al.*, 2010b).

Le mode de préparation des olives vertes confites de la variété *Sigoise* suit le diagramme présenté en figure N° 3.

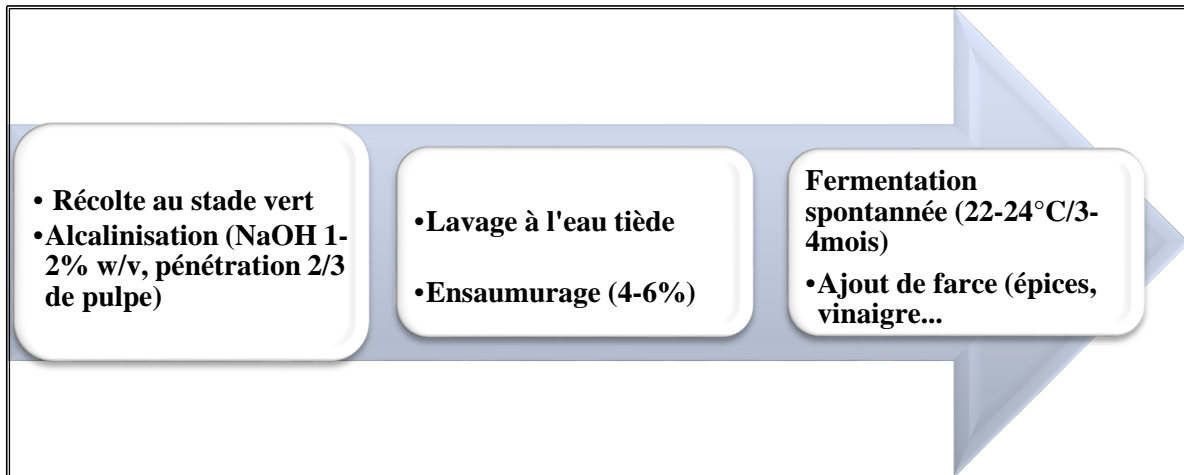


Figure N° 3: Préparation des olives vertes confites de la variété *Sigoise* (Mascara) (Kacem et Karam, 2006).

II Composition des olives vertes style espagnol

II.1 Généralités sur la composition chimique des olives vertes

La composition du fruit comprend différents nutriments (Tableau N°1) dont leurs distributions et leurs structures sont complexes, elle dépend de la variété (**Siddiq *et al.*, 2012**), de la pratique de culture, du milieu géographique et du degré de maturité (**Ghanbari *et al.*, 2012**).

Tableau N° 1: Composition de la pulpe fraîche (**Kilcast, 2004**).

Composés	Proportion (%)
Eau	60-75
Lipides	10-25
Sucres réducteurs	3-6
Sucres non réducteurs	≤0,3
Mannitol	0,5-1,0
Fibres	1-4
Protéines (N *6.25)	1-2
Cendres	<1,00
Acides organiques et leurs sels	0,5-1,0
Composés phénoliques	2-3
Pectines	≤0,6
Autres	3-7

Ces drupes sont qualifiées d'aliments complets, nécessaires à une diète équilibrée (**Garrido Fernández *et al.*, 1997**). La composition substantielle est influencée par le procédé technologique appliqué, le tableau N° 2 résume quelques modifications apportées lors du traitement des olives vertes selon le style espagnol.

Tableau N° 2: Influence du procédé sur la composition des olives vertes style espagnol.

Nutriments	Modifications apportées lors du procédé 'Style espagnol'
Matière grasse	<p>-Alcalinisation: Hydrolyse partielle (López-López et al., 2011) d'esters cireux et de triglycérides (Tamer et al., 2012).</p> <p>-Conditionnement : Augmentation de l'indice de peroxyde, dégradation des acides gras insaturés, apparition de l'acide oléique trans (López-López et al., 2011).</p>
Fibres	<p>-Alcalinisation: Désestérification, solubilisation des protopectines, de rhamnogalacturanes, d'homogalacturanes et de xyloglucanes (Galanakis, 2011).</p> <p>-Fermentation: Dégradation et diffusion des pectines hydrosolubles et les arabinanes, cellulose, hémicellulose, xyloglucanes et galactomananes (Galanakis, 2011).</p> <p>-Conditionnement: Solubilisation, activation des pectines méthyl-estérases à 50-70°C (Romeo et al., 2009), augmentation de la teneur par ajout de farce (López-López et al., 2007).</p>
Protéines	<p>-Alcalinisation: Baisse de la teneur en protéines brutes par dissolution (Tamer et al., 2012), formation de lysoalanine (Montaño et al., 2005).</p> <p>-Fermentation: Dégradation de la phénylalanine en β-phényléthanol, phénylacétaldéhyde et phényléthylacétate (El Hazzat et al., 2012), apparition des purines et perte en azote hydrosoluble de 20% (Balatsouras, 1997), dégradation de l'ornithine, du glutamate, de l'arginine, de l'asparagine et de l'alanine (Montaño et al., 2000), production d'amines biogènes (histamine, tyramine, tryptamine) (García-García et al., 2000).</p> <p>-Conditionnement: formation de lysoalanine par réaction de Maillard, apparition de la lysine comme un acide aminé limitant (Montaño et al., 2005).</p>
Sucres	<p>-Alcalinisation: Diffusion partielle (Balatsouras, 1997), réduite par l'ajout du CO₂ (Marsilio et al., 2008).</p> <p>-Fermentation: Disparition globale, acidification et apparition de l'acétate (Di Cagno et al., 2013), qui contribue à l'acidité volatile (Montaño et al., 2003).</p> <p>-Conditionnement : dégradation des substances acides à la chaleur, apparition d'un nouveau équilibre osmotique en post-traitement (Romeo et al., 2009) .</p>

Tableau N° 2: Influence du procédé sur la composition des olives vertes style espagnol
(suite).

Minéraux	<p>-Alcalinisation: Désorption du K⁺ (Sahan, 2010) du Mn²⁺, rétention accrue du Cu²⁺, du Ca²⁺ (López et al., 2008).</p> <p>-Fermentation: baisse de la teneur en phosphore (López et al., 2008), hausse accrue de la teneur en Na⁺ (Bautista-Gallego et al., 2011(a/b)).</p> <p>-Conditionnement: Partage du fer avec la saumure (Balatsouras, 1997), diffusion accrue des ions calciques par pasteurisation (Romeo et al., 2009).</p>
Vitamines	<p>-Alcalinisation: Solubilisation accrue de l'α-tocophérol (Sakouhi et al., 2008) dépendante des cultivars (López et al., 2005b), perte en vitamine B₆ (López-López et al., 2008) en ascorbate et en thiamine (Balatsouras, 1997).</p> <p>-Fermentation: Synthèse des vitamines du groupe B (Holzapfet, 1997; Di cagno et al., 2013).</p> <p>-Conditionnement: perte du β-carotène par la chaleur (López et al., 2005a), pertes en α-tocophérol et en γ-tocophérol au stockage (Montaño et al., 2005), apparition de la trans-lutéine, cis-lutéine et du trans-β-carotène (Perry et al., 2009).</p>
Polyphénols	<p>-Alcalinisation: Dissipation partielle (Therios, 2009).</p> <p>-Fermentation: Détérioration (Rodríguez et al., 2009).</p> <p>-Conditionnement: Complexation avec le fer (López et al., 2008).</p>
Pigments	<p>-Alcalinisation: perte de 20-25% du phytol et apparition de chlorophyllides (Arroyo-López et al., 2008).</p> <p>-Fermentation: séparation du magnésium du centre de l'anneau tetrapyrrole via l'acide lactique et libération de la phéophytine et la phéophorbide (Arroyo-López et al., 2008).</p>

II.2 Composés phénoliques

II.2.1 Composés phénoliques des olives vertes

Un composé phénolique est un dérivé non azoté dont le ou les cycles aromatiques sont principalement issus du métabolisme de l'acide shikimique et/ou de celui du polyacétate (**Vercauteren et al., 1998**). Une multitude de composés simples et complexes ont été révélés et leurs teneurs varient en fonction des facteurs agronomiques (**Bastoni et al., 2001**), technologiques (**Lanza, 2012**), le stade de maturité, les cultivars (**Bianchi, 2003**) et le calibre. Les différentes classes rencontrées au niveau des olives vertes fraîches et élaborées sont:

II.2.1.1 Les secoiridoides

Les secoiridoides sont exclusivement présents chez la famille d'Oléacées y compris *Olea europaea*, ils découlent de la voie du mévalonate/acétate et du métabolisme secondaire des terpènes, ils sont caractérisés par la présence de l'acide élénolique ou de ses dérivés dans leurs structure, ainsi les métabolites distingués sont l'oleuropéine (ester de l'acide élénolique glucosylé et de Hydroxytyrosol) (**Charoenprasert et Mitchell, 2012**), l'oleuropéine aglycone (**Brenes et al., 2011**), un isomère d'oléoside-11-méthyl-ester (**Medina et al., 2007**), le déméthyl-oleuropéine et le ligstroside (**Ghanbari et al., 2012**). En réciproque, ces deux derniers ont été trouvés dans le fruit (**Maestro-Durán et al., 1994; Silva et al., 2006**).

D'autres structures dérivées de l'oleuropéine existent foncièrement dans les fruits d'olive et les olives de table, rappelant la forme dialdéhyde du décarboxyméthyl-élénoolate lié à l'hydroxytyrosol (3,4-DHPE-EDA) (**Servili et al., 2004; Medina et al., 2007**), qui en plus de la forme libre (EDA) entravent fortement la croissance des souches lactiques présentes dans les saumures des olives vertes non traitées (**Brenes et al., 2011; Alves et al., 2012**). Egalement, le tyrosyl-élénoolate, l'oléoside et l'acide élénolique sont détectés au niveau du fruit (**Ucella, 2001**).

En revanche, les formes dialdéhydes du décarboxyméthyl élénoolate lié au tyrosol (*p*-HPEA-EDA), et celle du 3,4-DHPE-EDA, sont des composants hydrophiles, issus de la dégradation du ligstroside et de l'oleuropéine/déméthyl-oleuropéine (**Servili et al., 2004**) lors de la fermentation, aussi leurs teneurs sont fortement dépendantes de la variété (**Medina et al., 2013**). Un mécanisme de formation de ces molécules est proposé (**Servili et al., 2004**) (Annexe N° 1, (A)). La figure N° 4 illustre les structures des secoiridoides et de certains de leurs dérivés.

II.2.1.2 Les alcools phénoliques

Les alcools phénoliques les plus abondants sont l'hydroxytyrosol (**Blekas *et al.*, 2002**) et le tyrosol (**Romero *et al.*, 2004; Pereira *et al.*, 2006**) (Figure N° 4), rajoutant l'hydroxytyrosol-4' β -O-glucoside qui est omniprésent, le tyrosol glucoside (**Romero *et al.*, 2002; Arroyo-López *et al.*, 2009**), l'acétate de tyrosol et l'acétate d'hydroxytyrosol (**Romero *et al.*, 2004**). La forme glycosidique du tyrosol telle que (4- β -D-glucosyl-3-hydroxyphényl)-éthanol a été détectée aussi au niveau du fruit (**Servili *et al.*, 2004**). Des analogues lipophiliques de l'hydroxytyrosol sont présents naturellement dans les olives fraîches à des quantités variantes en fonction des cultivars, du degré de maturité, du climat et du milieu géographique (**Fernández-Bolaños *et al.*, 2012**).

II.2.1.3 Les dérivés de l'acide hydroxycinnamique

Le verbascoside qui est un ester glycosidique de phénylpropanoïde (**Bruneton, 1999**), nommé encore actéoside-1 ou 2-(3,4-dihydroxy-phényl-éthyl)1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1-3)- β -d-(4-O-cafeyl)-glucopyranoside), il s'avère omniprésent dans les olives (**Bastoni *et al.*, 2001; Ghanbari *et al.*, 2012**), à côté de son isomère; l'actéoside-2 ou 2-(3,4-dihydroxy-phényl-éthyl)1-O- α -l-rhamnopyranosyl-(1-3)- β -d-(6-O-cafeyl) glucopyranoside (voir figure N° 4) détectés au niveau des olives vertes en saumure (**Owen *et al.*, 2003**).

II.2.1.4 Les lignanes

Classés en dimères et en oligomères, ils dérivent de la combinaison entre les unités de phénylpropanoïdes (C6-C3) plus ou moins oxydées (**Bruneton, 2002; Kurkin, 2003**) et ils sont présents dans la matrice végétale sous forme libre et glycosylée (**Cai *et al.*, 2004**). On inclut dans cette classe le 1-acétoxy-pinorésinol qui représente 5,2% de la totalité des lignanes chez les olives fraîches de la variété *Taggiasca* (**Oliveras López *et al.*, 2008**), ainsi que le pinorésinol qui est détecté dans la fraction huileuse (figure N° 4) (**Romero *et al.*, 2004**).

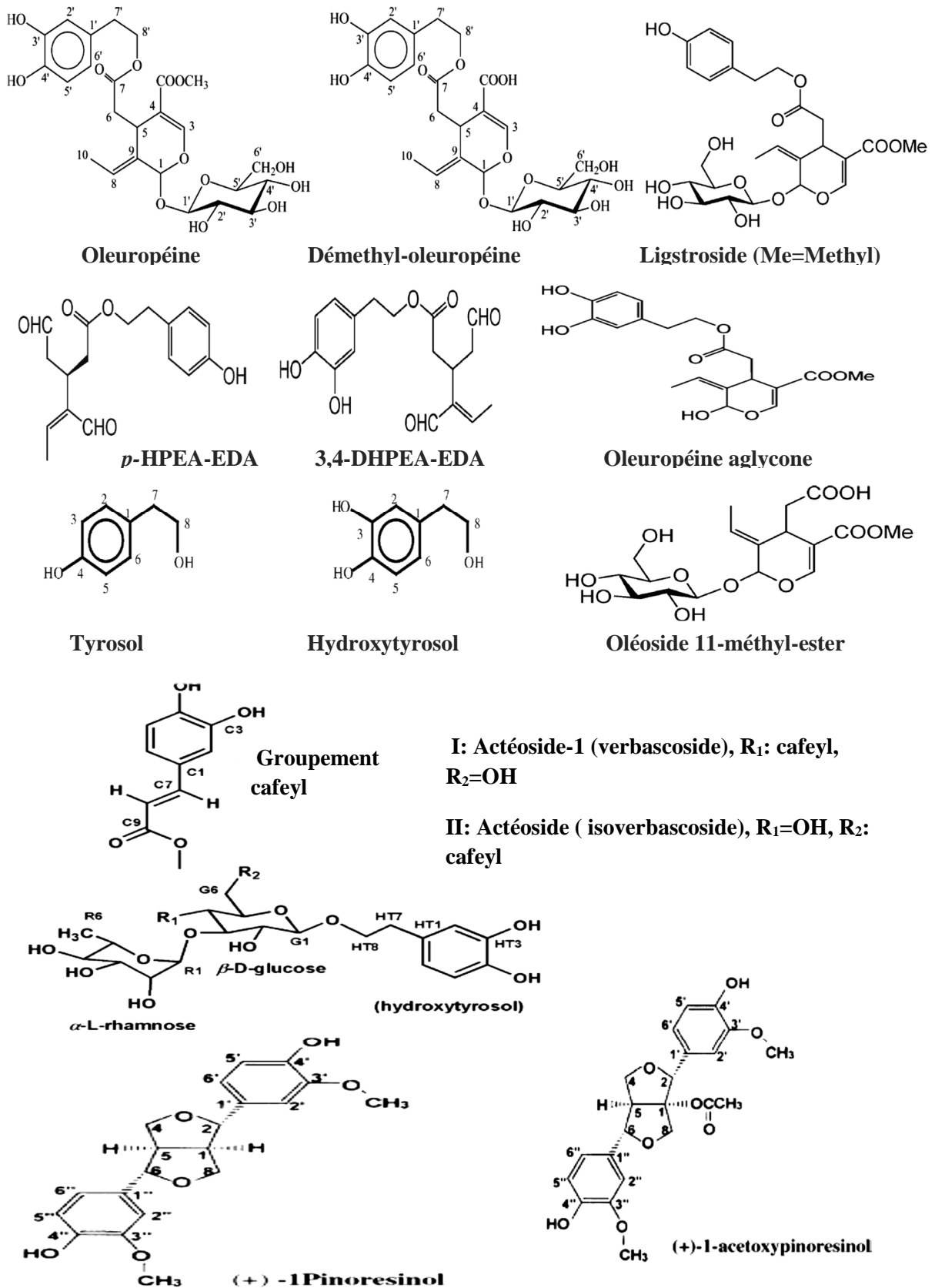


Figure N° 4: Structure des secoiridoïdes, des dérivés de secoiridoïdes, des alcools phénoliques, d'actéosides et des lignanes (Owen *et al.*, 2003; Servili *et al.*, 2004; Obied *et al.*, 2008).

II.2.1.5 Les acides phénoliques

Ces acides phénoliques sont divisés en deux groupes; les acides hydroxycinnamiques et les acides hydroxybenzoïques, dont le nombre et la position des hydroxyles portés sur le groupement aromatique fait la distinction entre les différentes sous classes (**Ajila et Brar, 2012**);

II.2.1.5.1 Les acides hydroxybenzoïques

Généralement, ils existent sous forme glucosylée ou ligotés aux acides organiques, ce groupe engendre une structure C1-C6 (**Obied et al., 2012**), ils incluent les acides; benzoïque (I), *p*-hydroxybenzoïque (II) (**Kountouri et al., 2007**), vanillique (III), protocatechique (IV), syringique (V) et gallique (VI) (**Garrido-Fernández et al., 1997; Ben Othman et al., 2009**).

II.2.1.5.2 Les acides hydroxycinnamiques

Caractérisés par une chaîne à triple carbone (structure: C6-C3) (**Obied et al., 2012**), les acides; cinnamique (VII) (**Boskou et al., 2006**), *p*-coumarique (VIII), *o*-coumarique (IX) (**Ucella, 2001**), caféïque (X), férulique (XI) (**Chanchal et Swarnlata, 2009**), chlorogénique (XII) et sinapique (XIII) (**Boskou et al., 2006**) sont essentiellement liés aux structures subcellulaires telles que la cellulose, la lignine et les protéines via des ponts ester pouvant être rompus par la chaleur ou la fermentation (**Ajila et Brar, 2012**). La structure des acides phénoliques est représenté au niveau de la figure N°5.

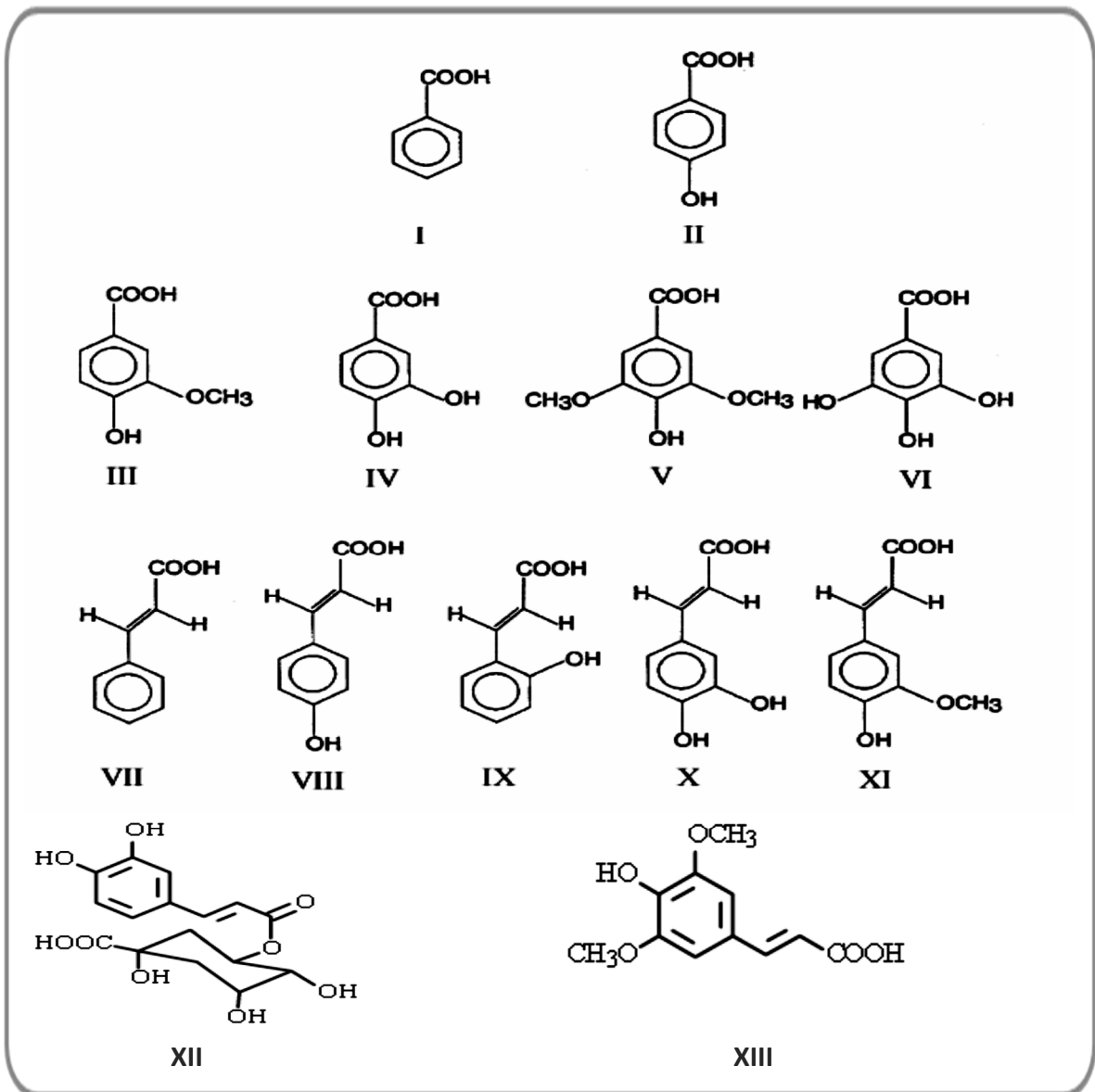


Figure N° 5: Structure des acides phénoliques présents dans les olives vertes (Kurkin, 2003; Owen *et al.*, 2003; Servili *et al.*, 2004).

II.2.1.6 Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont différenciés par leur conformation structurale de 15 atomes de carbone organisés en C6-C3-C6 dont l'hétérocycle interne oxygéné est branché avec divers substituants caractérisant plusieurs classes: flavonols, flavones, flavanones, flavanols (catéchines) et anthocyanes (Apak *et al.*, 2007), néanmoins, certains groupements peuvent s'ancrer aux cycle A et au cycle B via différentes réactions (estérification, sulfatation et glycosylation), alors que les aglycones sont souvent libérés au cours du traitement des fruits (Lotito et Frei, 2006; Al-Jaber *et al.*, 2011). D'autres hétérosides décelés au niveau du fruit sont; la lutéoline-5-glucoside, et la quercetrine (quercétine-3-glucoside-6-lutéoline-7-glucoside) (Maestro-Durán *et al.*, 1994). La figure N°6 illustre les différentes structures appartenant aux flavonoïdes.

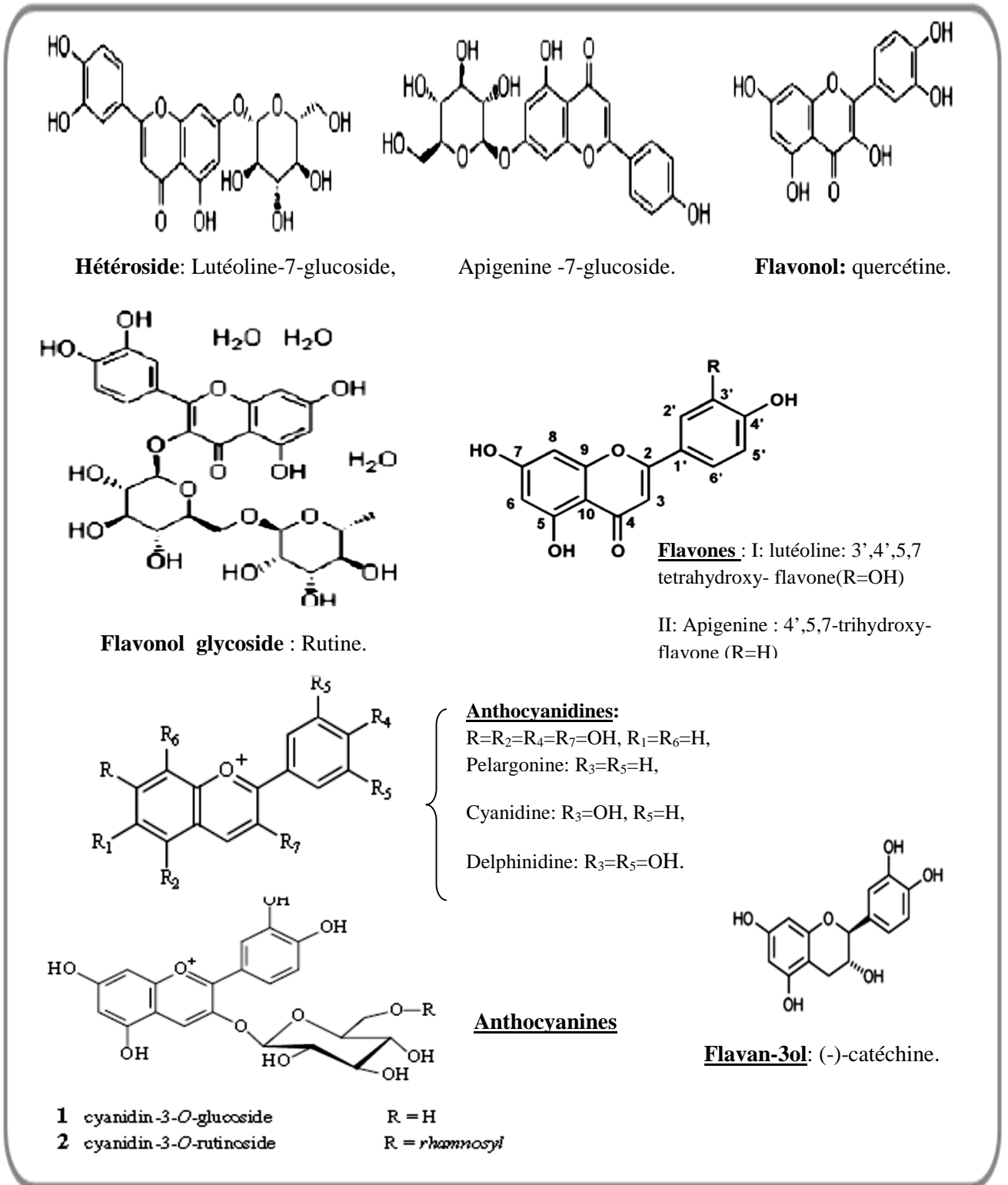


Figure N° 6: Structures des flavonoïdes présents dans les olives vertes (Owen *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2006; Sousa *et al.*, 2006; Malheiro *et al.*, 2011).

Le tableau N° 3 illustre la composition de quelques variétés d'olives vertes de table en composés phénoliques.

Tableau N° 3: Teneurs en différents composés phénoliques retrouvés chez quelques variétés d'olives vertes de table (**Malheiro, 2010**).

Teneurs (mg/kg MF)/variétés d'olives vertes 'style espagnol'				
Composé phénolique	<i>Cobrançosa</i>	<i>Madural</i>	<i>Negrinha de Freixo</i>	<i>Verdeal Transmontana</i>
Hydroxytyrosol	75,27	73,90	24,73	103,93
Tyrosol	11,20	11,11	5,48	13,86
Acide chlorogénique	1,36	1,11	0,84	1,08
Acide vanillique	Traces	-	Traces	-
Acide syringique	Traces	-	Traces	-
Verbascoside	29,83	6,22	6,91	28,39
Lutéoline 7-O-glucoside	16,15	Traces	2,49	2,15
Oleuropéine	Traces	Traces	-	-
Rutine	13,97	9,31	14,45	4,57
Apigénine 7-O-glucoside	0,91	Traces	2,10	Traces
Quercétine	6,39	7,39	Traces	5,99
Lutéoline	7,49	3,61	7,54	3,65

- : non déterminé.

II.2.2 Variation du profil phénolique

II.2.2.1 Effet des cultivars

L'unicité du profil phénolique a été analysée par plusieurs techniques, afin de ressortir une discrimination entre les variétés (**Goulas et al., 2012**). Ce facteur a été confirmé pour les olives vertes style espagnol par plusieurs auteurs (**Blekas et al., 2002; Grounta et al., 2013; Kiai et Hafidi, 2014**).

D'après **Sivakumar et al., (2005)** et **Luque de Castro et Japón-Luján, (2006)**, la composition phénolique varie qualitativement; l'oleuropéine est présent dans toutes les variétés tandis que les teneurs en diméthyl-oleuropéine et en verbascoside sont dépendantes des cultivars, ce dernier montre une corrélation négative avec la dimension du fruit. **Alagna et al., (2012)** accordent à cette observation le rôle des biophénols comme promoteurs transcriptionnel au fil du développement et de la maturation du fruit.

La biosynthèse de la forme dialdéhydrique de l'acide élénolique est dépendante des cultivars, de la saison et de l'environnement (**Obied *et al.*, 2008**). **Ryan et Robards (1998)** a suggéré que la proportion en déméthyl-oleuropéine et la composition en flavonoïdes peuvent être utilisés comme des marqueurs variétaux.

II.2.2.2 Effet de la maturation du fruit

Au stade primaire de croissance, l'oleuropéine s'accumule quantitativement (**Ryan et Robards, 1998**), sa teneur est inversement proportionnelle à la dimension du fruit (**Ghanbari *et al.*, 2012**), elle demeure en décroissance à partir d'une teneur de 14% (poids sec du fruit jeune) (**Amiot *et al.*, 1986**) lors de la maturation suite à son hydrolyse par les estérases libérant de l'hydroxytyrosol (**Silva *et al.*, 2006**) ainsi que des isoformes du β -glucosidase qui sont distribuées de manière hétérogène dans le mésocarpe et qui libèrent des dérivés aglycones (**Mazzuca *et al.*, 2006**). L'oleuropéine peut être pratiquement absent dans les olives mures (**Amiot *et al.*, 1986**).

Selon **Graille, (2003)** et **Ghanbari *et al.*, (2012)**, les ratios [oleuropéine/déméthyl-oleuropéine], [oleuropéine/acide élénolique glucoside] et [oleuropéine/verbascoside] diminuent en parallèle (**Menz et Vriesekoop, 2010**), par contre les teneurs en hydroxytyrosol-4- β -glucoside, en hydroxytyrosol et en tyrosol, s'amplifient avec la période de récolte (**Ryan et Robards, 1998**).

Diversément, les flavonols glucosides tels que la rutine et la lutéoline-7-glucoside ont été trouvés en quantités variables, mais dépendantes de la variété et du degré de maturité. L'acide élénolique glycosidique et l'hydroxytyrosol sont des marqueurs du degré de maturité (**Esti *et al.*, (1998)**).

En complément, le phénomène d'alternance peut modifier le profil car en saison fruitière à fort rendement, les concentrations en oleuropéine et en verbascoside croissent au cours de la maturation en mutuel avec celle du 3,4-DHPE-EDA, ce ci s'oppose totalement en saison fruitière subséquente, à faible rendement sauf pour le verbascoside qui reste relativement stable (**Obied *et al.*, 2008**). D'autres auteurs, suggèrent l'existence des variations potentielles entre une année et l'autre, qu'à des méthodes de culture (**Fernández-Orozco *et al.*, 2011**).

II.2.2.3 Effet des pratiques agronomiques

Morales-Sillero *et al.*, (2008) signalent que la teneur en polyphénols des olives style espagnol variété Manzanilla reste in affectée par les traitements de fertilisation azotée. Hors l'irrigation, peut modifier la composition phénolique des olives (**Conde *et al.*, 2008**). **Martinellia *et al.*, (2012)**, suggèrent que les teneurs en hydroxytyrosol, en tyrosol et en acide vanillique, restent in affectés, alors que la fraction phénolique (4-(acétoxyéthyl)-1,2-dihydrobenzene, *p*-HPEA-EDA, 3,4-HPEA-EDA, oleuropéine aglycone) décline avec l'intensité d'irrigation. Par ailleurs, l'augmentation de l'épaisseur de la cuticule lors du stress hydrique, prévoit la perte de ces nutriments (**Patumi *et al.*, 2002**).

L'utilisation de pesticides (Kaolin, cuivre), a provoqué une diminution sensible de la diffusion des composés phénoliques, démontrée par l'analyse de la teneur en hydroxytyrosol, marqueur de diffusion des biophénols et de la dégradation de l'oleuropéine (**Randazzo *et al.*, 2011**). Autrement, l'adoption d'inhibiteur de production d'éthylène (1-amino-éthoxy-vinyl-glycine), avant le stade vert de récolte, a dévoilé une réduction significative de la teneur en oleuropéine (**Tsantili *et al.*, 2012**).

Selon **Fouin et Sarfari, (2002)**, les olives récoltés sur les vieux arbres sont sans doute plus riches en polyphénols.

II.2.2.4 Effet du procédé de préparation des olives vertes sur les biophénols

II.2.2.4.1 Effet de l'alcalinisation

Le traitement à la soude provoque la libération de l'hydroxytyrosol et de l'acide élénolique glucoside (**Goulas *et al.*, 2012**), ainsi la concentration de l'oleuropéine (**Pereira *et al.*, 2008; Domínguez-Manzano *et al.*, 2012**) de l'acide caféique et de l'hydroxytyrosol diminuent intensivement, après traitement, contrairement à celles du tyrosol, de l'acide *p*-coumarique et de l'acide vanillique, qui restent invariables (**Ryan et Robards, 1998**).

En effet, cette étape fait exempter des dérivés du composé amer comme l'oléoside 11-méthyl-ester qui rend le produit palatable (**Bianchi, 2003**). En plus de ce dernier, qui provient de la décomposition de l'oleuropéine, l'hydroxytyrosol 1-glucoside et l'hydroxytyrosol 4-glucoside marquent la prépondérance dans les lessives de lavage, alors que le secologanoside qui est considéré comme un indicateur du traitement technologique des olives, ne dévoile aucune trace (**Medina *et al.*, 2008; Aponte *et al.*, 2010**).

II.2.2.4.2 Effet du lavage et de la mise en saumure

La mise en solution cause la dilution de la matrice végétale et la migration réversible des molécules hydrophiles (**Mombiela, 2012**) avec une réduction sensible de la teneur en polyphénols des olives vertes (**Balatsouras, 1997**). Chez les deux variétés (*Manzanilla* et *Hojiblanca*) traitées au style espagnol, la diffusion s'avère rapide; la concentration en acide caféique, en oleuropéine, en acide *p*-coumarique et en glucoside d'acide élénolique, diminuent au cours de la mise en saumure (fermentation) alors que celles du tyrosol et de l'hydroxytyrosol restent constantes (**Brenes et al., 1995**). Ce dernier, qui est issu encore de l'hydrolyse de l'hydroxyphényl-éthanol β -4-D glucoside (**Romero et al., 2002**) durant le procédé, marque souvent une dominance et un partage de quantité entre la pulpe et les lessives, les saumures et même au niveau du produit fini (**Ben Othman et al., 2009**).

Selon **Balatsouras, (1997)**, la perte de poids par partage d'éléments est plus élevée dans le fruit provenant d'arbres de terrain irrigué que de terrains sec et augmente d'une manière proportionnelle avec la dimension des olives.

En effet, les caractéristiques des cultivars sont d'importance majeure pour la fermentation du fait de la composition initiale en phénols et de l'habilité de ces derniers à diffuser depuis la pulpe jusqu'à la saumure. L'équilibre est observé au bout de 3 à 5 mois d'ensauimage et semble être indépendant des variétés étudiées, mais variable en fonction de la quantité du jus imprégnée dans la pulpe (**Poiana et Romeo, 2006**).

II.2.2.4.3 Evolution du profil phénolique au cours de la fermentation

Lors du prétraitement, la fermentation et le stockage, la composition phénolique change simultanément suite à l'hydrolyse des glucosides présents initialement dans la pulpe fraîche (**Marsilio et al., 2005**), citant le glucoside d'élénolate qui par décomposition acide libère le glucose et l'acide élénolique instable à l'acidité du milieu (**de Castro et Brenes, 2001**), à côté de l'oléoside-11-méthyl-ester portant la fonction hémi-acétale sensible à l'acidité (**Tamer et al., 2012**). En effet, la température de fermentation permet non seulement de réduire les teneurs en oleuropéine et en verbascoside des olives vertes mais aussi l'activation des polyphénols-oxydases et la polymérisation des phénols en saumure (**Romeo et al., 2009**).

Chez la variété italienne *Ascolana tenera* traitée par deux modes de fermentation (style espagnol, fermentation spontanée ou par inoculation par *L.plantarum* LAB-B1), les proportions en lutéoline-7-glucoside et en rutine étaient nulles dans tous les échantillons (**Marsilio et al., 2005**).

Ayant suivi le profil phénolique lors de la fermentation spontanée et contrôlée par le starter *L.plantarum*) des olives de la variété *Chetoui*, **Ben Othman et al., (2009)**, signalent que les pertes en biophénols sont plus remarquables chez les olives vertes qui présentent des teneurs élevées en phénols simples (*p*-hydroxycinnamique, acide férulique, acide benzoïque) assimilables par les souches lactiques, ainsi l'activité antioxydante est réduite de 37%.

De ces estimations découle l'idée de réduire les pertes en biophénols par l'adoption des starters de culture qui sont responsables de la formation de biofilm à la surface de l'épicarpe et aux espaces intercellulaires des cellules sub-stomales (**Ben Othman et al., 2009**).

Cependant, certains starters comme *L. plantarum ssp.* ont l'aptitude à dégrader l'oleuropéine, les dérivés d'acide hydroxycinnamique (acide *p*-coumarique, acide férulique), l'acide caféique, l'acide gallique et l'acide protocatechique, il en résulte une modification du contenu en antioxydants (**Di Cagno et al., 2013; Rodríguez et al., 2009**), ces composés et leurs enzymes responsables de leurs dégradation sont illustrées dans le tableau N° 4.

Tableau N° 4: Quelques polyphénols dégradés par les souches de *L.plantarum* (**Ben Othman et al., 2009; Rodríguez et al., 2009; Landete et al., 2010**).

Polyphénols	Enzymes impliqués	Produits de dégradation
Acide caféique	-Polyphénols décarboxylase (site actif sur le C-terminal) -réductase	-Vinyl catéchol - Ethyl-catéchol
Acide <i>p</i> -coumarique	-Polyphénols décarboxylase -réductase (induite)	-Vinyl-phénol -Ethyl phénol
Acide férulique	-Polyphénols décarboxylase -réductase (induite)	-vinyl gaïacol -Ethyl gaïacol
Acide gallique	Décarboxylase	Pyrogallol
Acide protocatechique	Décarboxylase	Catéchol
Oleuropéine	B-glucosidase	hydroxytyrosol

II.2.3 Propriétés biologiques des composés phénoliques

II.2.3.1 Activité antioxydante

II.2.3.1.1 Hydroxytyrosol

L'hydroxytyrosol est l'un des *ortho*-diphenols plus actif que l'oleuropéine (**Tuck et Hayball, 2002**), les vitamines et les antioxydants synthétiques, sa réaction est basée sur sa transformation en catéchol quinone (**Fernández-Bolaños et al., 2012**) fortement stabilisé par

la formation d'une liaison hydrogène interne avec le groupement hydroxyle (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006**).

A coté de son pouvoir réducteur élevé sur les ions Fe^{3+} (**Torres de Pinedo et al., 2007**), le catéchol bloque la chaîne de propagation par transfert d'un atome d'hydrogène aux radicaux alkyl-peroxydes (ROO^\bullet), formés en phase d'initiation de la lipoxydation (**Fernández-Bolaños et al., 2012**), celle-ci est suivie par sa régénération suite à l'interaction avec une molécule identique (Figure N° 7 (A) et (B) (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006**).

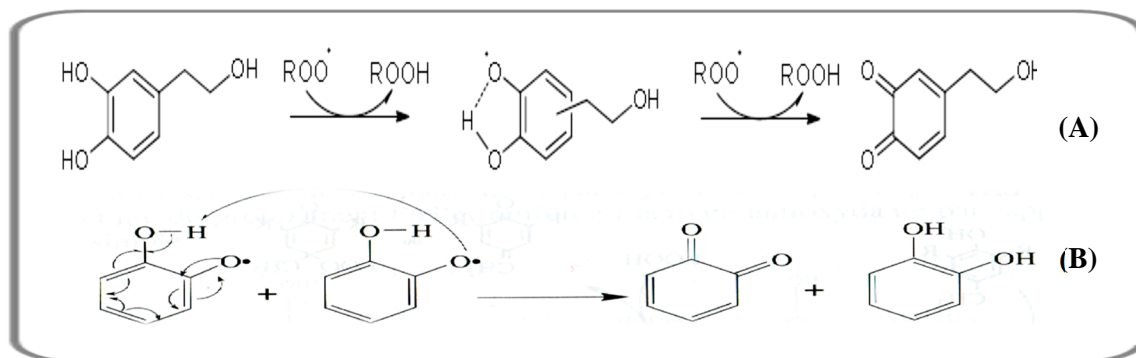


Figure N° 7: Action Scavenger de l'hydroxytyrosol sur les radicaux libres (A) et le mécanisme de sa régénération (B) (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006; Fernández-Bolaños et al., 2012**).

Ce mode est similaire à celui rencontré au cours de l'oxydation des lipoprotéines portant le cholestérol (LDL-C), cet *ortho*-diphenol protège aussi contre le stress oxydatif induit par le tert butyl-hydroperoxyde (**Fernández-Bolaños et al., 2012**).

II.2.3.1.2 Oleuropéine

L'oleuropéine possède une forte réactivité antioxydante (**Santana-Méridas, 2012**), son activité Scavenger contre le radical $DPPH^\bullet$, marque un EC_{50} proche de celle de l'hydroxytyrosol qui est de 25,22 (**Saija et al., 1998**), mais inférieure à la valeur trouvée pour l'extrait de feuilles d'olivier commercialisées (**Hayes et al., 2011**). Testé sur les membranes artificielles, **Saija et al., (1998)** a déduit que l'oleuropéine (EC_{50} : 18,18) agit comme un briseur de chaîne à proximité.

Dans un essai d'introduction des phénols d'olives comme agents conservateurs des viandes de bœuf hachées et cuites, l'oleuropéine qui est plus puissant que le tyrosol, l'acide vanillique et l'acide *p*-coumarique sur la lipoxydation à 80-92%, exerce une forte synergie avec le tyrosol (**DeJong et Lanari, 2009**). Egalement, il possède une action neutralisante

plus élevée que celles du BHT et de la vitamine E, dirigée contre l'acide hypochlorique; initiateur de l'oxydation des LDL à une concentration de 100µM in vitro (**Visioli et Galli, 2001; Luque de Castro et Japón-Luján, 2006**). D'ailleurs, l'ajout de 7mg/kg dans un régime équilibré pour animaux a provoqué un bouleversement de la cholestérolémie rendant l'organisme résistant à la lipoperoxydation de façon indirecte par augmentation de la ration phospholipides/cholestérol libre de 2,5 à 3,5 (**Coni et al., 2000**).

II.2.3.1.3 Acides phénoliques

Il existe des éléments solidement établis de la relation structure-activité des acides phénolique, ainsi les acides cinnamique ont toujours un potentiel antiradicalaire supérieur à celui des acides benzoïques, les acides; caféique (AC), sinapique (AS), férulique (AF) et *p*-coumarique (CO) sont respectivement plus actifs que les acides; protocatechique (PC), syringique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque (PB). Quelques valeurs d'inhibition de radicaux libres (EC₅₀) pour certains acides phénoliques, sont illustrées dans le tableau N° 5 (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006**).

Tableau N° 5: Les valeurs EC₅₀ retenus pour certains acides phénoliques (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006**).

Acides phénoliques	PB	PC	CO	AC	AF	AS
EC ₅₀ (mmol/l)	5,00	0,07	0,76	0,04	0,37	0,20

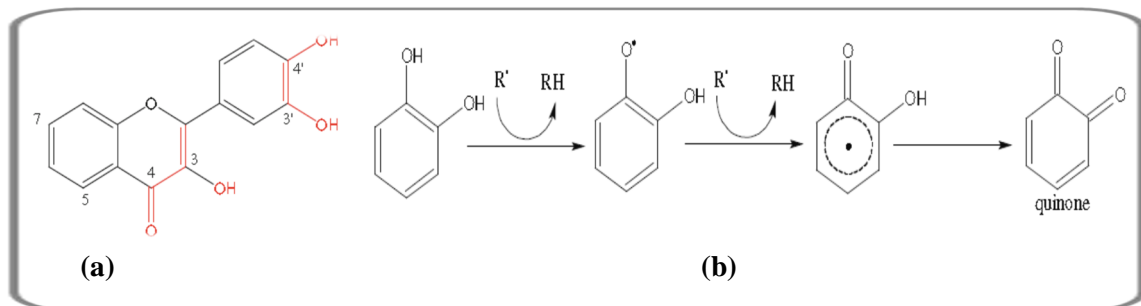
Les acides phénoliques sont également connus pour leur capacité à chélater les métaux de transition (**Laguerre et al., 2007**). En revanche, leur activité Scavenger est relié au nombre des groupements hydroxyles et leurs positions mutuelles dans le noyau aromatique, elle est maximale pour la position *Ortho* et marque des valeurs décroissantes de l'ordre de 75%, 44 %, 41%, 93% et 0,07% pour l'acide gallique, l'acide caféique, l'acide protocatechique, l'acide chlorogénique et l'acide hydroxybenzoïque contre le radical DPPH° (**Sroka et Cisowski, 2003**).

II.2.3.1.4 Flavonoïdes

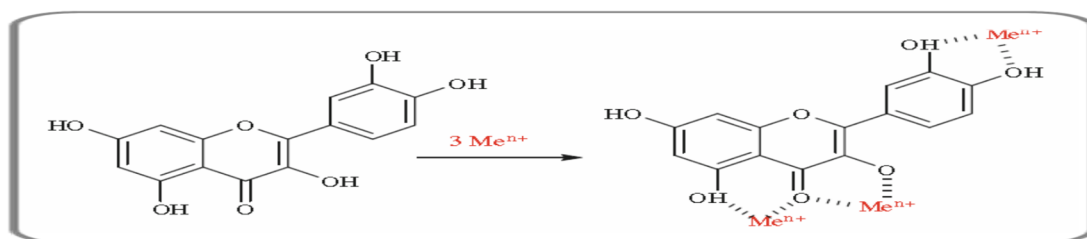
Beaucoup de flavonoïdes ont une bonne action neutralisante, ils sont capables de cuirasser efficacement les lysosomes et les lipoprotéines. Antioxydants primaires, ils stabilisent les radicaux peroxydes, désactivent les espèces réactive d'oxygène comme l'ion superoxyde, le radical HO°, ou l'oxygène singulet et inhibent la lipoxygénase (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006**).

D'après plusieurs auteurs (**Rice-Evans *et al.*, 1997** ; **Mafrak, 2003**; **Apak *et al.*, 2007**; **Ghoul et Chebil, 2012**), l'activité antioxydante est essentiellement dépendante de trois critères:

- (1) La présence d'un groupe catéchol sur le cycle B (3'-OH, 4'-OH), confère la stabilité du radical flavonoïdique par formation de liaison hydrogène ou par délocalisation d'électrons, participant ainsi à la réaction d'antioxydation par transfert d'atome d'hydrogène;
- (2) La double liaison C2-C3 conjuguée avec la fonction 4-oxo; augmente le transfert d'électron par délocalisation d'électrons;
- (3) La présence simultanée de groupements (3-OH, 5-OH); menant à la formation de radicaux quinoniques plus stables (figure N° 8).



Les valeurs d'activité antioxydante contre l'acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthylchroman-2-carboxylique, signalées pour certains flavonoïdes présents dans les olives, confirment leurs dépendance avec la diversité structurale (**Mafrak, 2003**). Encore, chélateurs des métaux (**Al-Jaber *et al.*, 2011**), c'est le cas des flavonols où le groupe 4-oxo forme avec les OH en position 3 et 5 un site idéal pour la complexation, en plus des positions 3' et 4' du noyau B (voir figure N° 9) (**Gülçin, 2012**).



Dans un système de peroxydation de l'acide linoléique, certains flavonoïdes possédant un ou deux sites de chélation, peuvent en présence de l'acide ascorbique réduire les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} et favoriser en subséquent, la réaction de Fenton, mais avec une capacité réduite pour empêcher la lipoperoxydation (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006; Gülçin, 2012**).

En plus de la protection du tractus gastrique contre les attaques des espèces réactives d'azote (**Al-Jaber et al., 2011**), les flavonols peuvent jouer un rôle pro-oxydant, puissant que les flavones, les flavanones, les flavanols et les acides phénoliques grâce à leurs groupe ceto et leurs groupement -OH en position 3 du cycle C (**Sarni-Manchado et Cheynier, 2006**).

II.2.3.2 Autres propriétés biologiques

Le tableau N° 6 resume d'autres activités biologiques inhérentes à ces composés phénoliques.

Tableau N° 6: Quelques propriétés biologiques de l'oleuropéine et de l'hydroxytyrosol.

Molécules	Propriétés	Références
Hydroxytyrosol	-inhibition du stress oxydatif ; -inhibition de l'agrégation plaquettaire (lipoxygénase, leukotrienes β_4) ; -rôle hypocholestérolémiant -blocage de l'action atherogène, de l'aberration d'ADN et des cellules tumorales ; -modélisation et amélioration de l'activité antioxydante.	(Visioli et al., 2000; Graille, 2003) (Kohyama et al., 1997; de La puerta et al., 1999) (Soni et al., 2006; Zaid et al., 2011; Fabiani et al., 2012) (Pereira-Caro et al., 2009; Spatafora et Tringali, 2012)
Oleuropéine	-action cardioprotective, inhibition de l'adhésion cellulaire et de la vasodilatation ; - blocage de la peroxydation liposomique in vitro ; -fonction d'additif alimentaire reconnu par FDA.	(Perona et al., 2006; Huang et al., 2010; Omar et al., 2010a/b) (Paiva-Martins et al., 2003) (Durlu-Özkaya et Özkaya, 2011)

II.3 Substances bioactives non phénoliques

D'autres classes de métabolites secondaires ont été mises en évidence citant les acides terpéniques; qui sont des triterpènes pentacyclique appartenant à la famille des oléananes (**Jäger et al., 2009**), on inclue dans cette dernière l'acide maslinique et acide oléanolique (figure N° 10) (**Romero et al., 2010**).

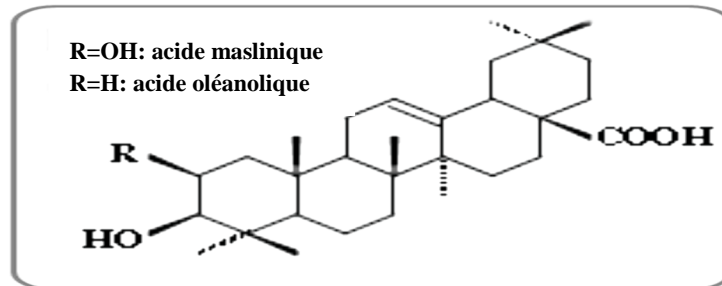


Figure N° 10: Structure des acides terpéniques (**Romero et al., 2010**).

Ces deux composants sont trouvés à des quantités similaires dans la cuticule cireuse du fruit pour un total de 60%. En effet, les olives vertes style espagnol, sont particulièrement une source cruciale d'acide maslinique comparativement à l'huile d'olive vierge, leurs teneurs sont affectées essentiellement par le lavage recyclé et le traitement alcalin, ainsi l'ordre de richesse retenu pour les deux composés et chez trois variétés était; *Hojiblanca* (904,7mg/kg; 565,2mg/kg), *Gordal* (414,2mg/kg; 294,3mg/kg) et *Manzanilla* (384,1mg/kg; 202,6mg/kg) (**Romero et al., 2010**).

Egalement, le squalène, un composant abondant, naturel des olives (**Ajila et Brar, 2012**) est un triterpène polyinsaturé à six noyaux isoprène, agit comme précurseur de synthèse du cholestérol, des stéroïdes (**Alais et al., 2008**) et de diols triterpéniques (Uvaol et Erythrodiol) (**Alagna et al., 2012**).

Malgré sa teneur faible, il ya lieu de citer la mélatonine qui est un indole amine à caractère bioactive, du fait de son rôle protecteur contre les molécules carcinogènes qui induisent les maladies coronaires et l'Alzheimer (**Garcia-Parrilla et al., 2009**).

II.4 Composition microbiologique des olives vertes

La flore originelle des olives fraîches est un facteur clé la fermentation spontanée et de la croissance des bactéries lactique. Elle renferme:

-Des bactéries Gram (-): Entérobactéries (**Dacosta yves, 1999**) (*Citrobacter et Escherichia*), les *Pseudomonas*;

-Des bactéries Gram (+): Les bacilles lactiques ; *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus pentosus*, *Leuconostoc mesenteroides* (**Leroy et De Vuyst, 2004**), *Lactobacillus brevis*, les coques lactiques; les Microcoques, les streptocoques (*Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium et Lactococcus lactis*) et les bactéries sporulées telles que *Bacillus et Clostridium*;

-Des levures; *Lipomyces*, *Rhodotorula*, *Candida*, *Trichosporon*, *Cryptococcus* (**Bekhouche, 2006**);

- Des moisissures: *Alternaria*, *Aspergillus*,... (**Weidenbörner, 2001**).

A l'heure actuelle, aucun critère officiel de description microbiologique et physicochimique n'est établi pour déterminer objectivement la fin ou le stade de la fermentation des olives, cependant le Codex Alimentarius prescrit de façon minimale, les paramètres relatifs à l'hygiène de cette denrée à travers l'intitulé codex standards 66-1981 (Rev. 1-1987) (**Pereira et al., 2008**).

L'enchaînement des cultures microbiennes chez les olives vertes style espagnol comprend:

-une phase initiale de 7-14 jours: correspondant au développement simultané de *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Clostridium*, *Bacillus*, *L. mesenteroides* et à l'élimination de la flore d'altération suite à la production du lactate et du CO₂ qui sont attribués à la baisse du pH à une valeur de 5 (**Therios, 2009; Branger et al., 2007b**).

-une phase intermédiaire (2-3 semaines): prédominance et acidification de la saumure par *L. mesenteroides* avec apparition de *L.plantarum* et *L.brevis*;

-phase finale: dominance des *Lactobacilles* (**Tiriky et Bourgeois, 1999**).

Selon **Arroyo-López et al., (2010)**, la croissance et la diversité de la flore microbienne sont fortement dépendantes de l'exigence nutritive, de la physiologie cellulaire, la complexité de la microflore endogènes, du pH, de l'activité de l'eau des olives, de la biodisponibilité des facteurs de croissance, diffusés de la matrice vers la saumure, de la concentration en phénols et en acides organiques, de la température de fermentation et du titre en sel.

Les olives vertes sont des transporteurs de souches probiotique au tractus gastro-intestinal de l'Homme (**Lavermicocca et al., 2005; Lanza, 2012**). Une consommation quotidienne de 10-15 olives portant la souche (*L.paracasei IMPC2.1*) a révélé son habilité à

subsister dans le tube digestif pendant une durée de 10 jours (**Lavermicocca et al., 2006**), en terme pratique, cette quantité peut transporter 10^9 - 10^{10} UFC de souches de *Lactobacilles ssp.* engendrant ainsi à un apport comparable à celui des produits laitiers (**Peres et al., 2012**). En revanche un taux de 10^8 - 10^9 UFC/ml garantit l'hygiène du produit (**Di Cagno et al., 2013**).

Des études récentes ont montrés que l'ingestion de 100g d'olives contenant 0.2g de carbohydrates, permet de véhiculer 10^9 cellules de *Lactobacillus paracasei ssp.* ou de *Lactobacillus plantarum*, quantité correspondante à la dose journalière recommandée pour avoir un effet bénéfique (**De Bellis et al., 2010**). Isolée à partir des olives vertes style espagnole, la souche *Lactobacillus plantarum LPCO10* qui était productrice de la plantaricine S en phase de croissance et de bactériocine appelée « plantaricine T » synthétisée en phase stationnaire (**Jimenez-Diaz et al., 1993**) a été optimisé à l'échelle semi-industrielle par l'inoculation de 10^7 UFC/ml dans une saumure de 4% (**Leal-Sánchez et al., 2002**).

***PARTIE
EXPÉRIMENTALE***

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I.1 Présentation du matériel végétal

L'étude porte sur sept variétés d'olives de table (*Gordal, Sevilla, Sigoise, Bouchouk, Teffahi, Azzeradj de Seddouk et Azzeradj de Tazmalt*), de la campagne 2013.

Les caractéristiques des variétés et la provenance des échantillons étudiés sont présentés dans le tableau N° 7, par référence à la Fédération des Industries Condimentaires de France (2000) et au catalogue des variétés Algériennes de l'olivier de l'ITAFV.

Après triage et calibrage, les fruits endommagés ou piqués par la mouche de l'olive ont été écartés. Un échantillon de trois kilogrammes d'olives par variété a été utilisé dont un kilogramme et demi a été élaboré selon le procédé Espagnol.

I.1.2 Elaboration des olives de table

Un échantillon d'un kilogramme et demi d'olives de chaque variété a été préparé selon le procédé espagnol en olives vertes confites en saumure. La préparation comprend (après triage et calibrage) :

- ✓ Une désamérisation : par immersion dans une solution de soude (1,5%) à raison d'un litre et demi de lessive par kilogramme d'olives jusqu'à pénétration de la soude aux 2/3 de la pulpe ;
- ✓ Un rinçage des olives à l'eau, deux fois pendant 4H et une fois pendant 12H, jusqu'à ce que l'eau coule claire ;
- ✓ Une fermentation réalisée dans une saumure à 5%, la fermentation lactique conduira à une réduction du pH jusqu'à 4 ou 4,5.

I.1.3 Conservation des échantillons

Les échantillons d'olives (frais et confits) ont été lyophilisés (-58°C). Après broyage et tamisage, la poudre de l'olive a été conservée au congélateur, dans des flacons en verre bien scellés.

Tableau N° 7: Caractéristiques des variétés d'olives étudiées

Variétés	Origine	Caractéristiques
<i>Sevilla</i>	Bejaia (Seddouk)	Très gros fruit ovoïde, de couleur vert brun, présente un sommet pointu et une base arrondie, à chair très abondante, ferme et craquante, se détachant facilement d'un noyau elliptique et asymétrique. PM= 10,60
<i>Azzeradj</i>	Bejaia (Seddouk)	Fruit de taille moyenne au sommet pointu et à la base tronquée, de couleur vert jaunâtre. La chair est abondante, peu ferme, se détache facilement d'un noyau arrondi et symétrique, PM= 5,56
<i>Gordal</i>	Bejaia (Seddouk)	Gros fruit, légèrement asymétrique au sommet pointu et à la base tronquée, à chair très abondante, ferme et craquante qui se détache très facilement d'un noyau long et fin. PM= 8,47
<i>Teffahi</i>	Bejaia (Seddouk)	Gros fruit arrondi et symétrique de couleur vert jaunâtre. La chair est abondante et se détache très facilement d'un petit noyau. PM= 5,40
<i>Bouchouk</i>	Bejaia (Sidi Aiche)	Fruit de taille moyenne, de forme allongée, asymétrique. Présente un mamelon ébauché, une chair moyennement abondante qui se détache facilement d'un noyau mince. PM= 3,55
<i>Azzeradj</i>	Bejaia (Tazmalt)	Assez gros fruit de forme allongée au sommet pointu et à la base arrondie, présente un petit mamelon ébauché. PM= 4,02
<i>Sigoise</i>	Mascara (Sig)	Petit fruit long vert jaunâtre asymétrique, présente un sommet pointu et une base tronquée. La chair est très fine et peu abondante. Présente un noyau elliptique. PM= 2,29

PM : Poids moyen (g).

I.2 Dosage des composés phénoliques des olives vertes

I.2.1 Extraction des composés phénoliques

La méthode d'extraction est suivie selon le protocole de **McDonald *et al.*, (2001)**, elle comprend les étapes assignées dans la figure N° 11.

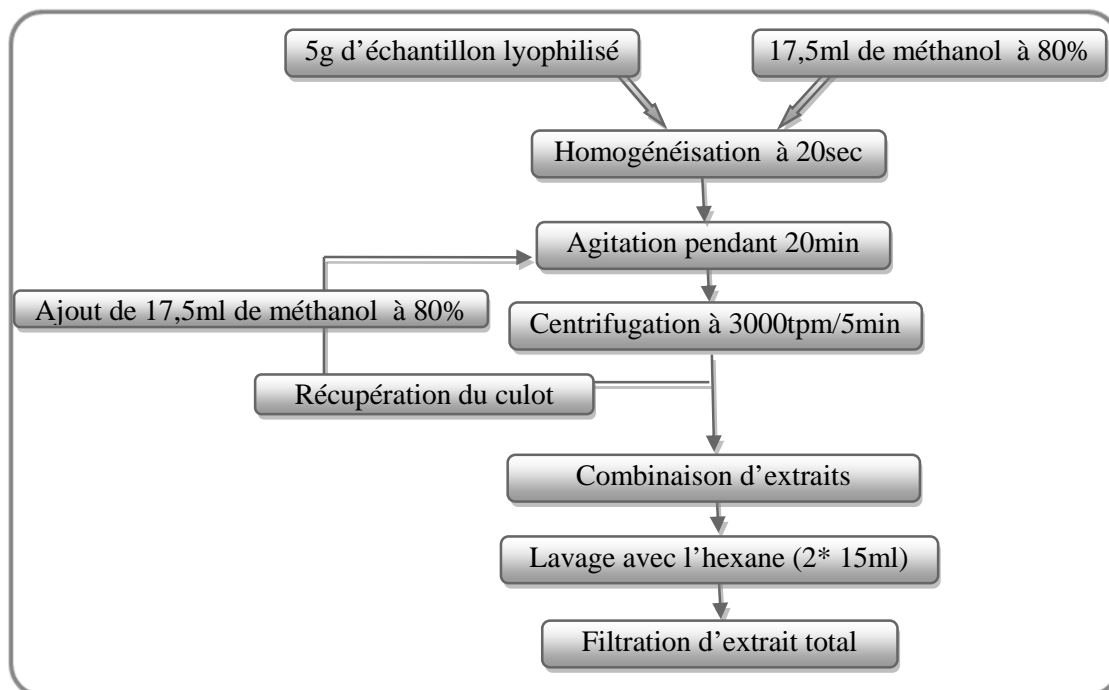


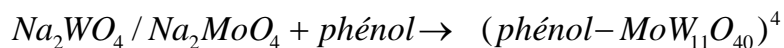
Figure N° 11: Protocole adopté pour l'extraction des polyphénols totaux des olives vertes fraîches et élaborés (**McDonald *et al.*, 2001**).

I.2.2 Dosage des composés phénoliques

I.2.2.1 Dosage des polyphénols totaux

- **Principe**

Etant un test colorimétrique, le complexe chromogène métallique est formé suite à la réaction de transfert d'électron singulier (SET) entre les polyphénols présents dans l'échantillon aqueux et les hétéropolyanions molybdotungstophosphoriques [(3H₂O-P₂O₅-13WO₃-5MoO₃-10H₂O), (3H₂O-P₂O₅-14WO₃-4MoO₃-10H₂O)], contenu dans le réactif du Folin Ciocalteu; le substrat est énergétiquement oxydé en milieu basique provoquant la formation de l'ion superoxyde -O₂^{•-} qui alternativement, réagit avec le molybdate et donne l'oxyde de molybdène (MoO⁴⁺) présentant une couleur bleutée (**Gülçin, 2012; Apak *et al.*, 2013**) (réaction ci dessous):



- **Mode opératoire**

0,1ml d'extrait hydroalcoolique (80% de méthanol) est ajouté à un tube contenant 0,5ml de réactif Folin-Ciocalteu. Après 5min, 3ml de solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3 à 20%) sont additionnés et le mélange est complété avec de l'eau distillée jusqu'à un volume total de 10ml. Après incubation à 30min à l'obscurité, le mélange est centrifugé à 1500g/15min et l'absorbance du surnageant est mesurée contre un blanc à 725nm (**Borzillo et al., 2000**). Le résultat est porté en équivalent mg d'acide gallique/100g de matière sèche (mg EAG/100g MS) par une référence à une courbe d'étalonnage allant de 0 à 0,75mg/ml (Annexe N°2 (a)).

I.2.2.2 Dosage des *Ortho*-diphenols

- **Principe**

La méthode est basée sur la quantification colorimétrique des *ortho*-diphenols par leurs réactions avec les ions molybdate (**Cerretani et Bendini, 2010**).

- **Mode opératoire**

Le dosage des *ortho*-diphenols (**Bendini et al., 2003**) consiste à mélanger 4ml d'extrait méthanolique brut (80%) avec 1ml de la solution de molybdate de sodium dihydraté à 5% (préparée dans l'éthanol-eau à 50%), après 15min, l'absorbance est mesurée à 370nm contre un blanc et la valeur est exprimée en équivalent mg d'acide caféique/100g de MS (mg EAC/100g MS), tout en se référant à une courbe d'étalonnage allant de 0 à 0,028 mg d'acide caféique/ml (Annexe N° 2, (b)).

I.2.2.3 Dosage des flavonoïdes

- **Principe**

Ce test est basé sur les propriétés chélatrices des flavonoïdes essentiellement les flavones et les flavonols qui possèdent la fonction 4-ceto-5-hydroxyle qui interagit avec les ions Al^{3+} (**Apak et al., 2007**).

- **Mode opératoire**

La teneur en flavonoïdes est estimée par la méthode de **Djeridane *et al.*, (2006)**, brièvement, 1,5ml d'extrait est additionné du même volume de la solution méthanolique de trichlorure d'aluminium (2%). L'absorbance du mélange est mesurée à 430 nm et les valeurs sont exprimées en mg équivalent de quercétine par 100g de matière sèche (mg EQ/100g MS), en se référant à une courbe d'étalonnage (annexe N° 2, (c)).

I.3 Détermination de l'activité antioxydante in vitro

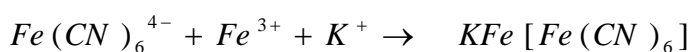
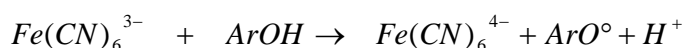
L'évaluation de l'activité antioxydante par l'une des méthodes proposées ne permet pas de confirmer de façon fondamentale l'activité antioxydante de l'extrait phénolique, mais leur combinaison aboutit aux objectifs (**Aruoma, 2003; Marc *et al.*, 2004**). La plupart des tests dans la littérature sont limités par la technique d'extraction (**Serrano *et al.*, 2007**).

I.3.1 Pouvoir réducteur

I.3.1.1 Capacité réductrice au fer ferrique

- **Principe**

Cette méthode est basée sur la réduction de la forme ferrique du fer (Fe^{3+}) du complexe ferrocyanure en forme ferreux (Fe^{2+}), indicateur significatif de la capacité antioxydante des donneurs d'électrons (**Mosca *et al.*, 2012**). La réaction consiste en un transfert d'électron singulier (SET) facilité en milieu acide (**Nur Alam *et al.*, 2013**) selon les deux réactions suivantes:



Bleu de Prussian $\lambda_{max}=700nm$

(**Apak *et al.*, 2007; Gülçin, 2012**).

La réaction se traduit par une coloration verte, dont intensité est proportionnelle au pouvoir réducteur (**Apak *et al.*, 2007; Gülçin, 2012**).

- **Mode opératoire**

Ce test est illustré dans la figure N° 12. Les courbes d'équivalence sont rapportées au niveau de l'annexe N° 2 ((d), (e), (f)).

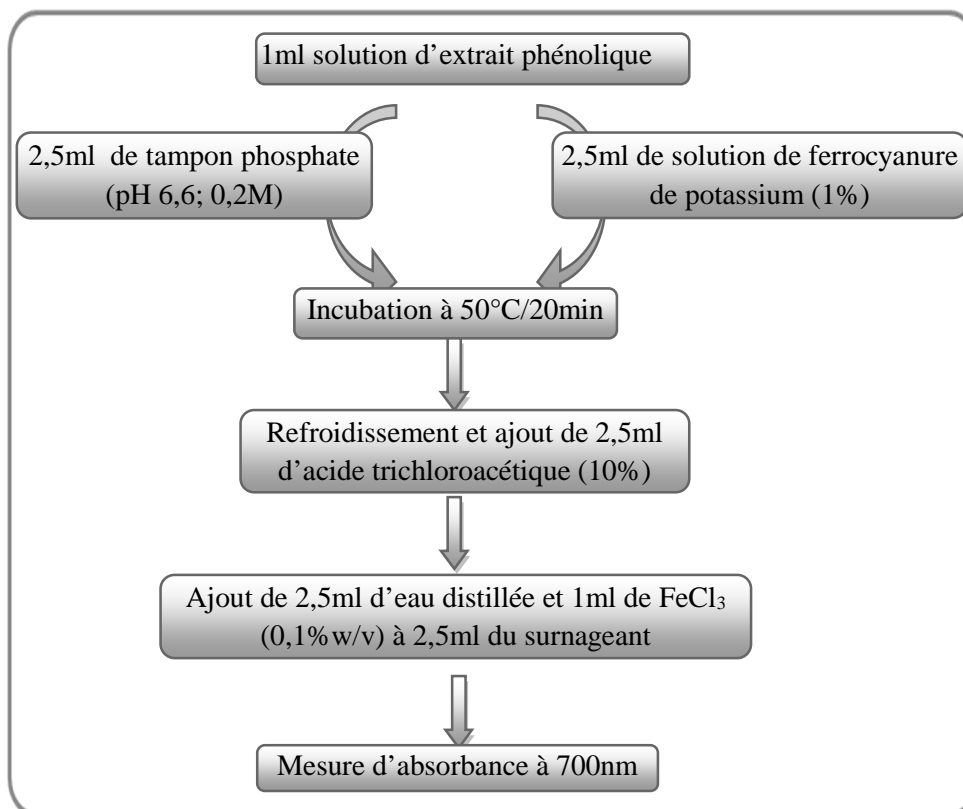
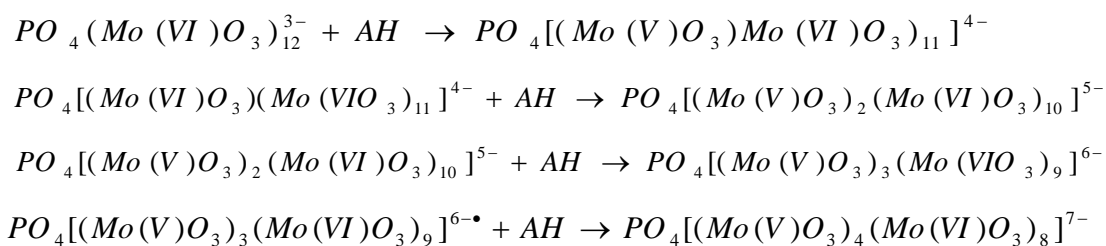


Figure N° 12: Détermination du pouvoir réducteur de l'extrait phénolique d'olives vertes fraîches et confites (Zhan *et al.*, 2006).

I.3.1.2 Réduction du phosphomolybdate

- **Principe**

L'essai est basé sur la réduction des ions Mo (VI) en ions Mo (V) par l'extrait phénolique suivi de la formation subséquente du complexe phosphomolybdate de couleur verte (phosphate/Mo (V)) à pH acide (Prieto *et al.*, 1999). Les réactions de réduction possibles sont illustrées ci-dessous; (Garber et Miller, 1983)



- **Mode opératoire**

Le protocole de la mesure de l'activité antioxydante totale via le phosphomolybdate d'ammonium est suivi selon **Bukhari et al., (2013)**. Une aliquote de 200µl d'extrait phénolique est mélangée avec 2ml du réactif phosphomolybdate d'ammonium (acide sulfurique à 0,6M, phosphate de sodium à 28mM, molybdate d'ammonium à 4mM). Après un temps d'incubation de 90min à 95°C, la lecture est réalisée à la longueur d'onde de 695nm contre un blanc réactif et les résultats sont exprimés en mg E standard /100g de MS rapportés à des courbes d'équivalence [Abs=f (C (mg/ml))] de trois standards respectifs (α -Tocophérol, Ascorbate, BHA) (Annexe N° 2, (g), (h), (i)).

I.3.2 Activité Scavenger contre le radical DPPH°

- **Principe**

Le test de décoloration au DPPH° sert à la détermination indirecte de l'activité antioxydante des substances naturelles (**Gülçin, 2012**). La stabilité du radical chromogène (DPPH°) est en vertu de la délocalisation de l'électron libre du noyau nucléophile dans l'intégrité de la molécule empêchant ainsi sa dimérisation, et donnant une couleur violette intense avec un maximum d'absorption à 515-517nm (**Molyneux, 2003**). La diminution d'absorbance reflète la réduction par un transfert d'atome d'hydrogène au radical DPPH° (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) avec apparition d'une couleur jaune pâle résiduelle due au groupement picryl de la molécule DPPH-H (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine) (figure N° 13) (**Gülçin, 2012**).

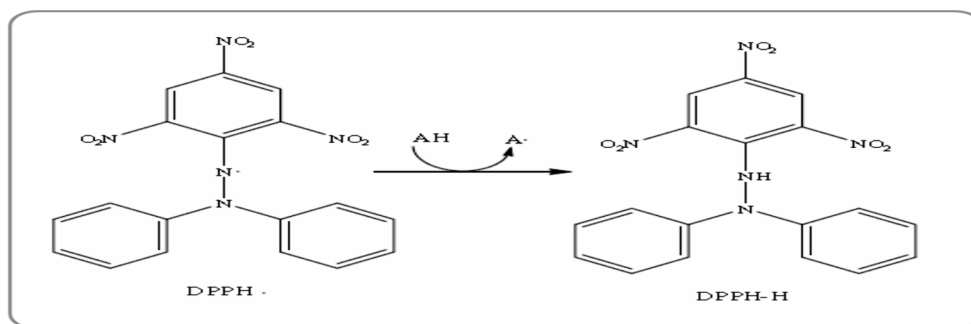


Figure N° 13: Réaction globale de l'effet Scavenger du radical DPPH° par un antioxydant (AH) (Gülçin, 2012).

Cette méthode considère l'antioxydant comme molécule protectrice du système biologique (Molyneux, 2003), elle est sélective dans sa réaction avec les donneurs d'atomes d'hydrogène car il ne réagit pas avec les acides aromatiques contenant un seul hydroxyle (Cerretani et Bendini, 2010).

- **Mode opératoire**

0,5ml d'extrait méthanolique à 80% est ajouté à 2ml de solution méthanolique du radical DPPH° ayant une absorbance proche de 0,7, après 30min, la mesure d'absorbance de ce mélange est effectuée à 517nm. Le pourcentage d'inhibition du radical (% In DPPH°) est calculé selon la formule suivante;

$$\% \text{ In DPPH}^\bullet = (\text{Abs C} - \text{Abs E}) / \text{Abs C} * 100$$

Où Abs C et Abs E sont en réciproque l'absorbance du contrôle et de l'échantillon.

Des solutions méthanolique de trois standards ont été utilisées pour l'expression des résultats (Quercétine, Trolox, l'α-Tocophérol). La valeur EC₅₀ représente la concentration d'extrait donnant 50% d'inhibition du radical DPPH° (Boskou *et al.*, 2006). Les courbes d'équivalence sont portées à l'annexe N° 2 ((j), (k), (l)).

I.3.3 Activité Scavenger contre le radical hydroxyle

- **Principe**

Le complexe (1,10-phénanthroline-Fe²⁺, figure N°14) ayant un maximum d'absorption à 536nm est utilisé comme un indicateur redox de la réaction de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + ^\bullet OH + OH^-$) (Apak *et al.*, 2007), génératrice de radicaux hydroxyles, ainsi la présence d'extrait phénolique permet la neutralisation de ces derniers et la stabilisation de la couleur rouge de la solution (Tian *et al.*, 2009).

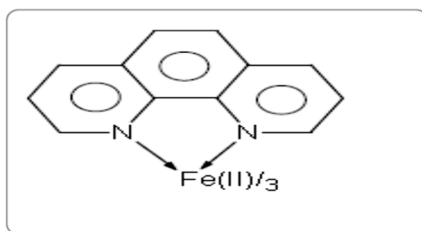


Figure N° 14: Structure du complexe (1,10- phénanthroline-Fe²⁺) (**Apak et al., 2007**).

• **Mode opératoire**

La détermination de l'activité Scavenger contre le radical hydroxyle est réalisée selon la méthode élucidée par **Tian et al., (2009)** et qui est portée sur la figure N° 15.

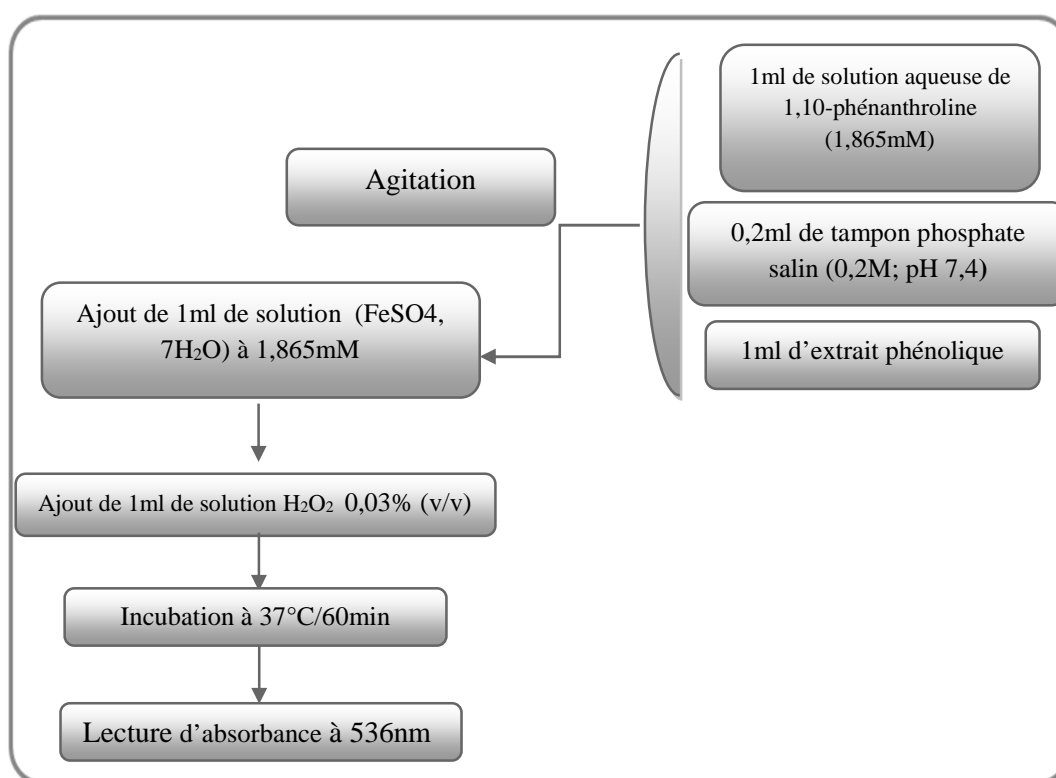


Figure N° 15: Représentation graphique du mode opératoire relatif à l'activité Scavenger du radical hydroxyle (**Tian et al., 2009**).

Les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition du radical hydroxyle (%InHO°) selon la formule suivante:

$$\% InHO^{\circ} = \left[\frac{(AbsE - AbsC)}{(AbsB - AbsC)} \right] * 100$$

Où AbsE, AbsC, AbsB sont en respectivement l'absorbance du milieu réactionnel en présence de l'extrait phénolique, du solvant d'extraction ou de solvant d'extraction sans la solution du

peroxyde d'hydrogène. Elles sont mesurées après 60 min contre un blanc réactif ne contenant pas de peroxyde d'hydrogène et de phénanthroline.

Les valeurs EC₅₀ sont obtenues en rapportant les pourcentages d'inhibition du radical hydroxyle en fonction de la concentration d'extrait ou de standards (Ascorbate et Trolox) en mg/ml.

I.3.4 Mesure de l'activité antioxydante contre le peroxyde d'hydrogène

- **Principe**

L'activité Scavenger des antioxydants phénoliques contre le peroxyde d'hydrogène peut être mesurée par détermination de l'absorbance intrinsèque à 230nm dans la région UV et comme la concentration de ce radical diminue à cause de sa neutralisation en molécules d'eau par l'antioxydant, la valeur d'absorbance suit la même cadence de son déclin (**Gülçin, 2012**). Un blanc échantillon est nécessaire car certains polyphénols absorbent fortement en UV (**Apak et al., 2013**).

- **Mode opératoire**

La méthode suivie est celle rapportée par **Hemalatha et al., (2013)**, elle consiste à préparer une solution de peroxyde d'hydrogène à 10mM dans un tampon phosphate salin (0,1M, pH 7,4). Un millilitre d'extrait phénolique est ajouté à 2ml de cette dernière et l'absorbance est mesurée à 230nm après 10 min d'incubation à 37°C contre un blanc réactif, la formule suivante donne le pourcentage d'inhibition des molécules antioxydantes;

$$\% \text{ In H}_2\text{O}_2 = (A_C - A_T) / A_C * 100$$

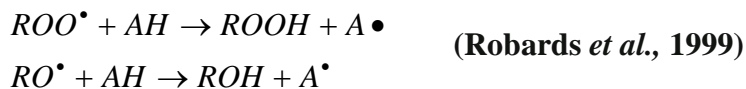
Où A_C est l'absorbance du contrôle et A_T est l'absorbance du mélange réactionnel en présence d'extrait (**Nur Alam et al., 2013**).

I.3.5 Test de décoloration au β-carotène

- **Principe**

Cet essai inclut la détermination de l'activité antioxydante de l'extrait phénolique par mesure du degré d'inhibition de la production de diènes d'hydroperoxydes libérés par l'oxydation spontanée et induite de l'acide linoléique, ces derniers peuvent à leurs tours oxyder le β-carotène via l'application de la chaleur de façon perpétuelle en menant à la décoloration progressive du mélange réactionnel (**Krishnaiah et al., 2011**). Plusieurs auteurs

(Apak *et al.*, 2007; Ndhlala *et al.*, 2010; Prieto *et al.*, 2012; Nur Alam *et al.*, 2013) annoncent l'implication d'un transfert d'atome d'hydrogène par les molécules réductrices, les composés phénoliques ayant habilité interceptent la chaîne de propagation de la lipoxydation suite aux réactions suivantes:



• **Mode opératoire**

La méthode de la décoloration au β -carotène est illustrée au niveau de la figure N° 16.

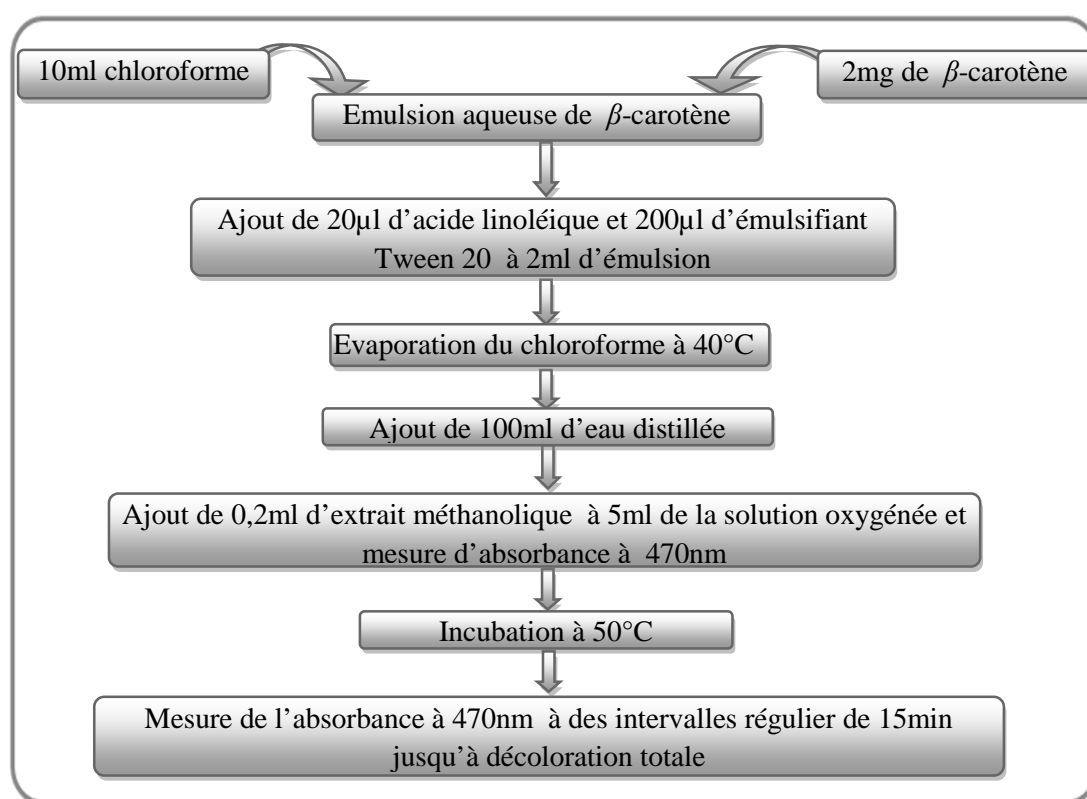


Figure N° 16: Test de décoloration au β -carotène (Nsimba *et al.*, 2008).

L'expression des résultats est donnée comme suit

$$\% AA = \left[1 - \left(\frac{A_0 - A_t}{A_{00} - A_{0t}} \right) \right] * 100$$

Où AA%: le pourcentage d'inhibition de la décoloration du β -carotène, A_0 et A_t ; l'absorbance de l'émulsion à l'instant $t=0$ et après un temps d'incubation t ($t=105\text{min}$), A_{00} et A_{0t} : les valeurs d'absorbance pour le contrôle négatif (solvant sans extrait) à l'instant 0 et

après le même temps d'incubation. Le blanc consiste à préparé une émulsion sans β -carotène et sans extrait phénolique.

Pour ce test une cinétique de décoloration a été réalisée en suivant à chaque intervalle de 15min l'absorbance de l'extrait, du contrôle et de trois standards (BHA, BHT et l' α -Tocophérol). Une autre formule (Ndhala *et al.*, 2010) peut être utilisé pour déduire l'efficacité des extraits méthanolique aqueux sur la protection du β -carotène contre l'oxydation, il s'agit de quotient de vitesse de décoloration (Q) évalué entre l'échantillon et le contrôle, il est de formule suivante;

$$Q = \left[\frac{\text{Ln}(A_0 / A_t)}{\text{Ln}(A_{00} / A_{0t})} \right]$$

I.4 Analyse statistiques

Pour chaque test, trois essais ont été réalisés. L'analyse statistique consiste en une analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs (état des olives et variété), suivie par le test de 'Newman Keuls', avec $p < 0,05$ en utilisant le logiciel 'Statistica 5.5 Fr'. Les corrélations sont effectuées par l'analyse de régression linéaire à travers le coefficient de Pearson à un niveau de 95%.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

II.1 Teneurs en composés phénoliques

II.1.1 Teneurs en polyphénols totaux

Statistiquement, des différences significatives ont été enregistrées entre les teneurs en polyphénols des olives fraîches et confites des sept variétés (voir figure N° 17).

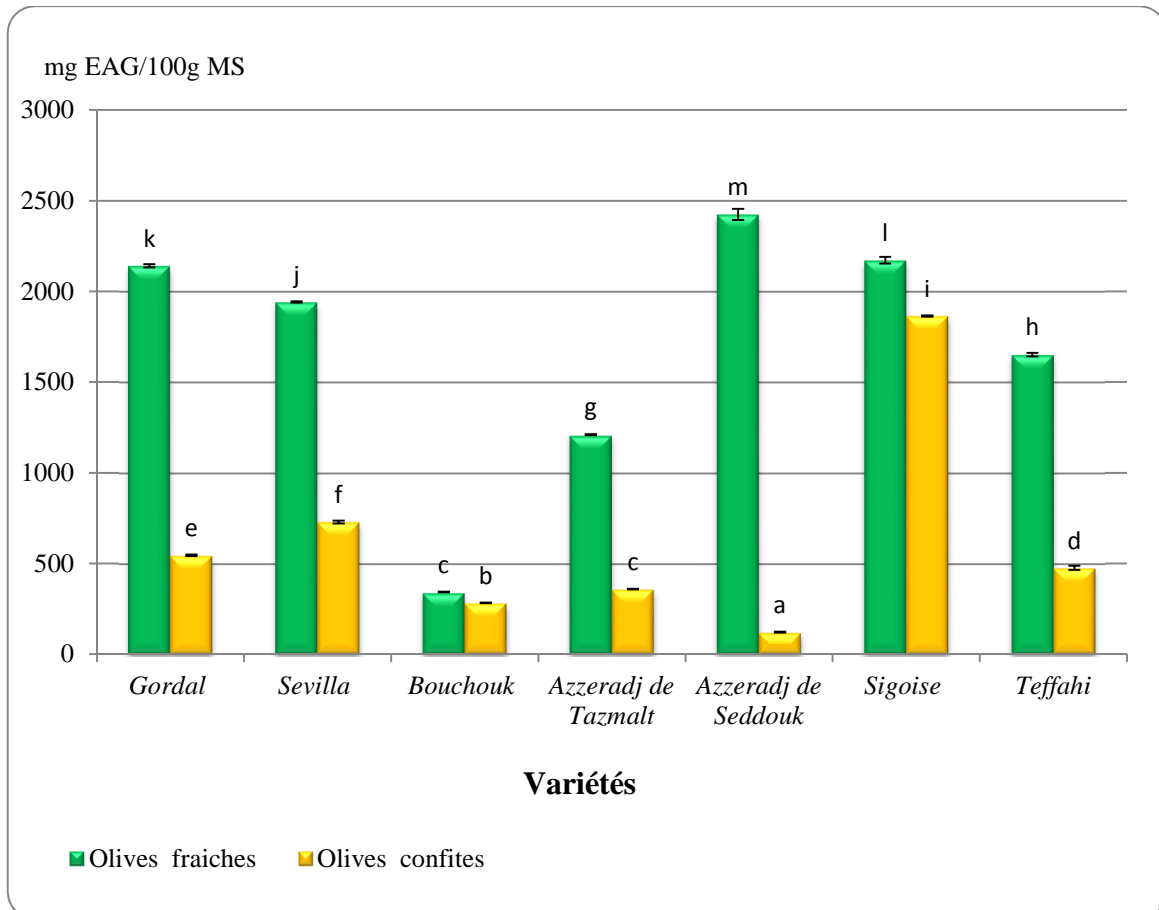


Figure N° 17: Teneurs en polyphénols totaux des différentes variétés d’olives vertes de table fraîches et confites.

Les lettres variées indiquent une différence significative à $p < 0,05$.

Concernant les olives fraîches, les valeurs enregistrées oscillent entre 343,25 mg EAG/100g de MS (116,94 mg/100g MF) pour *Bouchouk* et 2424,29 mg EAG/100g MS (888,747 mg/100g MF) pour *Azzeradj de Seddouk*, ainsi l’ordre significatif des variétés peut être cité comme suit; *Bouchouk* < *Azzeradj de Tazmalt* < *Teffahi* < *Sevilla* < *Gordal* < *Sigoise* < *Azzeradj Seddouk*.

Nos variétés d’olives vertes fraîches présentent des teneurs très élevées par rapport aux cultivars espagnoles *Arbequina* (334mg/kg) et *Hojiblanca* 355mg/kg (**Ghanbari et al.,**

2012). Les teneurs d'*Azzeradj de Tazmalt* et *Bouchouk* sont alternativement et légèrement inférieures aux teneurs de deux cultivars d'origine Grecque; *Chondrolia* (4,3mg EAG/g MF) et *Amfissis* (2,5mg EAG/g MF) (**Ziogas et al., 2010**).

La teneur des olives vertes fraîches de la variété *Gemlik* cultivée en Turquie (15196,26mg EAG/100g MF) (**Sahan et al., 2013**) est 17 fois supérieure à celle de la variété *Azzeradj de Seddouk*. Ces différences peuvent être liées à plusieurs facteurs tels que la variété, le milieu géographique (**Ziogas et al., 2010**). Selon **Ziogas et al., (2010)** et **Ghanbari et al., (2012)** le cultivar n'est pas le seul facteur influençant la teneur en polyphénols du fruit car il peut interagir avec les autres paramètres (technologie agronomique, conditions de culture : climat, fertilisation, localité, type du sol, saison, régime d'irrigation, conditions de stockage, ensoleillement, altitude). La méthode d'extraction (quotient pondéral (solvant/échantillon), temps, température, lyophilisation (**Qusti et al., 2010**), pureté d'extrait et nature du solvant (**Moure et al., 2001; Sousa et al., 2008**) peuvent être des facteurs d'influence.

Ces fluctuations dans les résultats peuvent être reliées également au stade de maturité (**Charoenprasert et Mitchell, 2012**) où à la période d'accumulation des composés phénoliques tels que l'hydroxytyrosol, le tyrosol (forme libre ou lié) (**Blekas et al., 2002**) et l'oleuropéine (**Brahmi et al., 2013, Sahan et al., 2013**) est au stade vert. Plus précisément, des modifications métaboliques ont été signalées pendant la phase de maturation; hausse de la teneur en déméthyl-oleuropéine et en acide élénolique et diminution de celle du verbascoside et de l'oleuropéine (**Obied et al., 2008**).

Les olives confites analysées enregistrent des niveaux significatifs très différents à cause de l'effet variétal, leurs teneurs oscillent entre 41,73mg EAG/100g MF (120,95mg EAG/100g /MS) et 484,67mg EAG/100gMF (864,10EAG/100g /MS) pour les deux variétés *Azzeradj de Seddouk* et *Sigoise* respectivement. Elles sont inférieures aux teneurs d'extraits méthanoliques d'olives vertes Portugaises appelées '*Alcaparra*' (1300mg/100g MF) (**Sousa et al., 2011**). A l'exception des olives des variétés *Bouchouk* (283,43mg EAG/100g MS) et *Azzeradj de Seddouk* (120,95mg EAG/100gMS), nos résultats concordent avec ceux rapportés par **Ben Othman et al., (2008)** pour les deux cultivars Tunisiens *Meski* (1801mg EAG/100g MS) et *Besbessi* (339mg EAG/100g MS). Les olives de *Bouchouk* et *Azzeradj de Seddouk* sont, par contre, plus riches que d'autres cultivars étrangers d'origine Chinoise (21,68mg EAG/100g MF) (**Fu et al., 2011**) et d'origine Portugaise (*Negrinha de Freixo* (66,45mg/kg MF), *Cobrançosa* (165,76 mg/kg MF)) (**Malheiro, 2010**).

Les pertes en polyphénols totaux après élaboration des olives sont estimées comme suit; 14,17% (*Sigoise*), 17,43% (*Bouchouk*), 62,46% (*Sevilla*), 70,33% (*Azzeradj de Tazmalt*), 71,19% (*Teffahi*), 74,54% (*Gordal*) et 95,01% (*Azzeradj de Seddouk*), il en ressort de ces pourcentages que la variété *Azzeradj de Seddouk* est plus sensible au traitement d'élaboration (variété la plus dissipante) que la variété *Sigoise*, ceci est encore observé en confrontant cette dernière avec la variété *Gemlik* (75,92% de perte) (**Sahan et al., 2013**) et les variétés Marocaines (*Ascolana* (40%), *Sevillana* (45%), *Languedoc* (59%) et *Picholine marocaine* (63%)) (**Kiai et Hafidi, 2014**).

D'après ces résultats, la variété *Sigoise* est la moins affectée par le traitement d'élaboration; phénomène qui peut être lié à l'épaisseur et à la texture de la pulpe (**Tamer et al., 2012**), au taux d'humidité (**Poiana et Romeo, 2006**) et au calibre.

L'alcalinisation des olives vertes qui provoque l'hydrolyse les liaisons esters des composés phénoliques présents dans la pulpe (oleuropéine en hydroxytyrosol et en acide élénolique glucoside, verbascoside en acide caféique et en hydroxytyrosol 1-O-rhamnosyl-glucoside) (**Blekas et al., 2002**) donne naissance à des molécules simples polaires facilement diffusibles. Elle engendre aussi à une pression osmotique supérieure à celle provoquée par la saumure de fermentation, ce qui peut accélérer la migration de ces dernières (**Romeo et al., 2012**).

Aussi, la mise en saumure et/ou le renouvellement des liquides de couverture sont considérés comme des facteurs inducteurs d'une réduction du contenu phénolique expliqués encore par le phénomène de diffusion (lutéoline 7-O-glucoside, hydroxytyrosol glucoside, (+)-catéchine, quercétine, acide caféique, acide *p*-coumarique) (**Brenes et de Castro, 1998; Blekas et al., 2002; Kiai et Hafidi, 2014**) qui est dépendant de la température de fermentation, de l'épaisseur de l'épicarpe, de la consistance, de la teneur en matière sèche (**Poiana et Romeo, 2006**) et en matière grasse de chaque variété, de la perméabilité de la pulpe, du diamètre du fruit, de la nature du composé et de son habilité à la diffusion (**Kiai et Hafidi, 2014**).

Selon **Landete et al., (2010)** la conversion, la production et la consommation de ces molécules simples polaires peuvent être influencées par la composition de la microflore endogène et l'utilisation des starters. Différentes enzymes ont été détectées lors de la fermentation des olives, citant: le β -glucosidase, les estérases, le phénol décarboxylase.

Afin de réduire ces pertes, des études récentes ont été entamées, citant la méthode d'imprégnation en conditions atmosphériques utilisant le sel (**Tamer et al., 2012**), la

pasteurisation des olives traitées non fermentées (Casado *et al.*, 2007), le développement de biofilm (Taamalli *et al.*, 2012), l'enrichissement des olives par les extraits de feuilles d'olivier (Lalas *et al.*, 2011), la conservation par assaisonnement (huiles essentielles du thym et du romarin) et l'utilisation d'additifs (sorbate) (Arroyo-López *et al.*, 2009).

La nature et la concentration des sels peuvent réduire ces pertes, à cause de leur action sur la consistance de la pulpe (chélation des ions calciques par les polysaccharides et les composés phénoliques pariétales) (Marsilio *et al.*, 2005; Sivakumar *et al.*, 2005; Romeo *et al.*, 2009) et sur la pression osmotique de la saumure, qui peut créer un équilibre des quantités entre la saumure et la pulpe (Poiana et Romeo, 2006).

II.1.2 Teneurs en *Ortho*-diphenols

Les teneurs en *ortho*-diphenols (Figure N° 18) marquent des variations similaires à celles des polyphénols totaux. Les teneurs limites à l'état frais sont attribuées à la variété *Bouchouk* avec une valeur minimale de 157,94 mg EAC/100g MS et une valeur maximale de 967,61mg EAC/100g MS pour la variété *Azzeradj de Seddouk*, alors que l'état élaboré marque des limites allant de 20,82mg EAC/100g MS à 481,67mg EAC/100g MS pour les cultivars respectifs, *Azzeradj de Seddouk* et *Sigoise*.

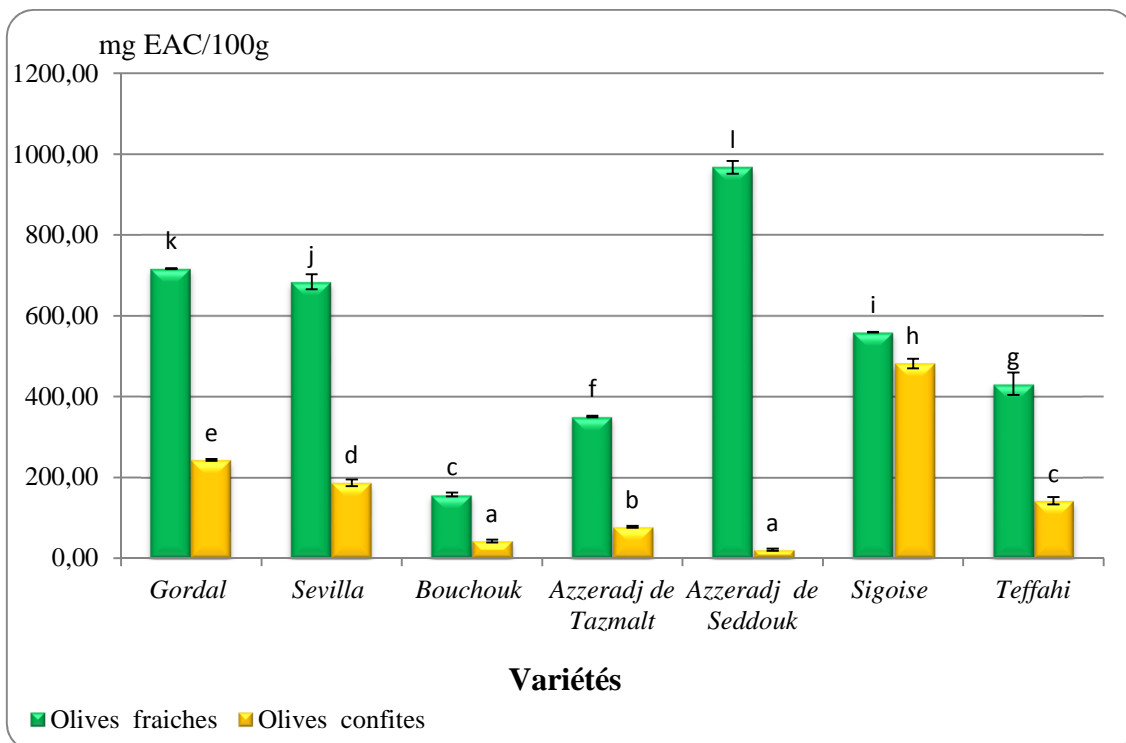


Figure N° 18: Teneurs en *ortho*-diphenols des différentes variétés d'olives vertes de table fraîches et confites. Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,05$.

Les *ortho*-diphenols montrent ainsi une corrélation linéaire ($r=0,955$) avec les polyphénols totaux, ceci explique l'existence d'une proportionnalité dans les fractions en *ortho*-diphenols envers les teneurs en polyphénols totaux et aussi la convenance des méthodes d'extraction et du dosage.

Le quotient [*Ortho*-diphenols/Polyphénols totaux] est moyennement appréciable, il évoque dans l'ordre croissant 25,77%; 26,16%; 28,99%; 33,47%; 35,21%; 39,91% et 46,01% pour les variétés d'olives fraîches énumérées comme suit; *Sigoise*, *Teffahi*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Gordal*, *Sevilla*, *Azzeradj de Seddouk* et *Bouchouk*.

Les olives confites de nos variétés présentent des quotients classés dans l'ordre croissant suivant : 15,04%; 17,21%; 21,66%; 25,64%; 25,84%; 29,87% et 44,61% , correspondant respectivement à *Bouchouk*, *Azzeradj de Seddouk*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Sevilla*, *Sigoise*, *Teffahi* et *Gordal*. Ces variations des quotients cités peuvent expliquer les pertes enregistrées après l'élaboration des olives, sauf pour la variété *Gordal* qui montre une élévation (11,14%) liée à la teneur initiale en polyphénols totaux, tandis que la *Sigoise* garde le même quotient, ceci confirme sa résistance au traitement.

Les résultats obtenus dévoilent également que la variété *Azzeradj de Seddouk* à l'état frais est la plus riche mais la plus pauvre à l'état confit, comparativement à la même variété de la localité de Tazmalt, qui enregistre une élévation significative de 20% après élaboration. Concernant l'état confit, les *ortho*-diphenols sont plus prépondérants chez la variété *Sigoise*, ce qui peut être attribué au volume faible de la drupe, qui fait augmenter le taux de matière sèche (**Issaoui et al., 2011**).

Le procédé technologique entraîne des pertes plus au moins importantes après élaboration, elles sont évaluées à 97,85%, 77,83%, 73,01%, 72,67%, 67,10%, 66,07% et 13,92% pour les variétés, *Azzeradj de Seddouk*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Bouchouk*, *Sevilla*, *Teffahi*, *Gordal* et *Sigoise* respectivement. La perte en ces molécules hydrophyles est confirmée par leur exsudation rapide dans les lessives alcalines et les saumures de fermentation (hydroxytyrosol, hydroxytyrosol 1-glucoside, hydroxytyrosol 4-glucoside, l'acide caféique) (**Parinos et al., 2007; Medina et al., 2008; Brenes et al., 2011**).

En outre, leur diffusion peut être irréversible à cause de leur oxydation en conditions alcaline (**Tamer et al., 2012**), via les sels de fer et de manganèse (**López et al., 2008; Kahouli, 2010; Uylaşer et Yıldız, 2013**), leur brunissement par polymérisation chimique (**Segovia-Bravo et al., 2009; Issaoui et al., 2011**) et leur biodégradation enzymatique via les

polyphénols oxydases (Romeo *et al.*, 2009) et les peroxydases (Piscopo *et al.*, 2014). Ces phénomènes sont accélérés par la rupture biologique ou mécanique du tissu végétal (Jiménez-Jiménez *et al.*, 2012).

L'ajout des sulfites (Issaoui *et al.*, 2011), l'immersion dans une solution d'acide phosphorique (pH de 3) ou d'acide ascorbique (100mM) (Segovia-Bravo *et al.*, 2010; Casado *et al.*, 2010), l'utilisation d'inhibiteur d'enzymes (Toscano *et al.*, 2003), la correction du pH, le refroidissement, la privation d'oxygène et le traitement thermique (Romeo *et al.*, 2009) peuvent être un bon remède pour minimiser ces pertes.

II.1.3 Teneurs en flavonoïdes

Les teneurs des extraits méthanoliques aqueux en flavonoïdes totaux sont représentées au niveau de la figure N° 19.

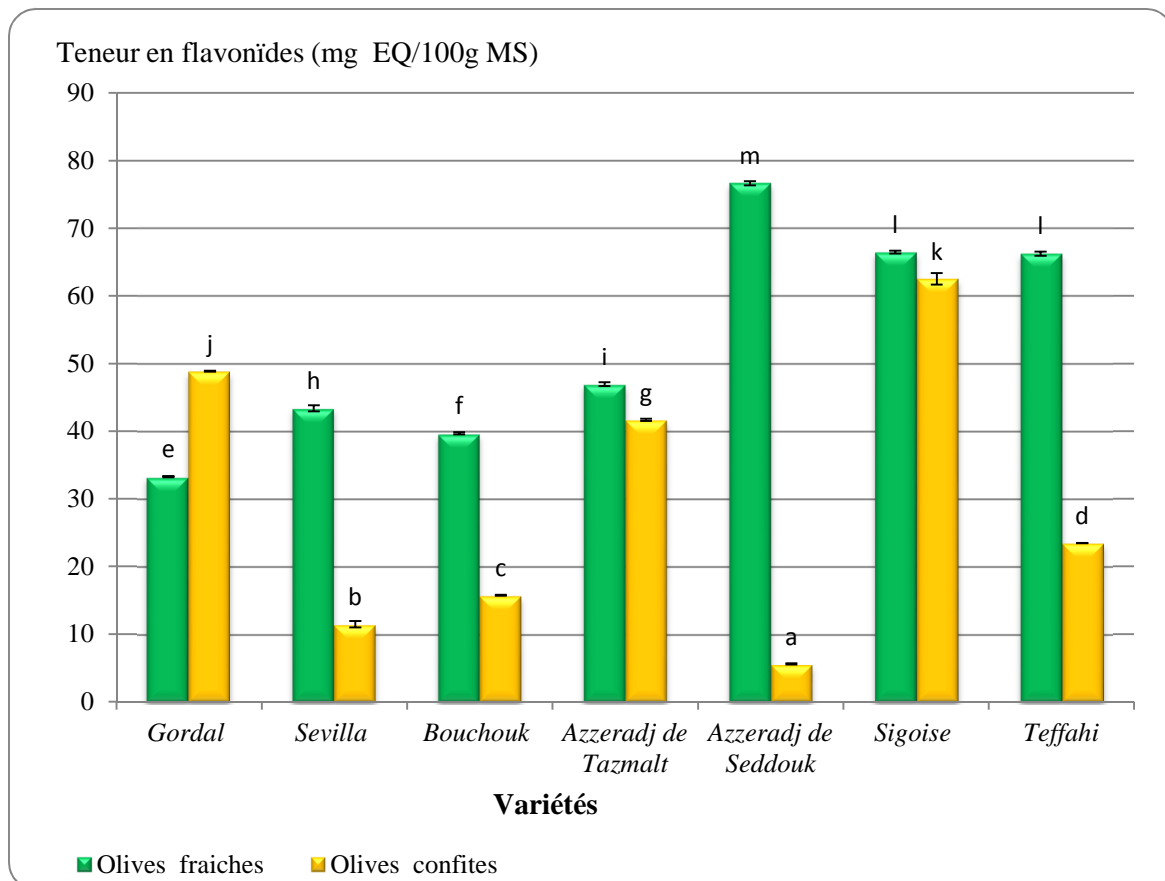


Figure N° 19: Teneurs en flavonoïdes des olives vertes de table (fraîches et confites).

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,05$.

Les échantillons étudiés présentent des différences significatives entre les variétés d'olives pour un même état et au sein de la même variété entre les deux états (frais et confit), sauf les extraits des olives fraîches des deux cultivars (*Sigoise* et *Teffahi*).

Concernant les olives fraîches, les teneurs en flavonoïdes varient entre 33,28mg EQ/100g MS et 76,65mg EQ/100g MS pour les deux variétés, *Gordal* et *Azzeradj de Seddouk* respectivement, alors que les olives confites nommées pour les mêmes variétés enregistrent des teneurs oscillant entre: 5,57 mg EQ/100g (*Azzeradj de Seddouk*) et 62,52mg EQ/100g (*Sigoise*). La part des flavonoïdes dans les polyphénols totaux des olives fraîches représentent pour les sept cultivars; 1,55% (*Gordal*), 2,23% (*Sevilla*), 3% (*Azzeradj de Seddouk*), 3,06% (*Sigoise*), 3,88% (*Azzeradj de Tazmalt*), 4% (*Teffahi*) et 11,56% (*Bouchouk*). Après l'élaboration, ces olives participent à des parts évaluées à 8,96%; 1,57%; 4,6%; 3,35%; 11,6%; 4,93% et 5,55% consécutivement pour les mêmes cultivars. Ces données sont en concordance avec les résultats de **Ryan et al. (1999)** et **Obied et al., (2008)** qui indiquent que les flavonoïdes ne constituent pas les composants majoritaires et uniques des polyphénols totaux.

Comparant les fractions partielles des deux dosages, on peut dire que les *ortho*-diphénols sont plus représentatifs dans les olives fraîches et confites que les flavonoïdes.

Les résultats sont en accord avec **Brahmi et al., (2014)** qui signalent l'effet de la variété sur les teneurs en flavonoïdes, ils ajoutent aussi que les cultivars développés à une altitude faible et à haute température, sont riches en flavonoïdes (au sud) mais pauvres dans le cas contraire (au nord). *Sigoise*, qui est une variété riche en flavonoïdes, conserve cette fraction après élaboration.

Le profil en flavonoïdes qui est influencé par les facteurs génétiques (variété), les conditions environnementales (ensoleillement), la maturité et le traitement post récolte, peuvent être utilisés comme indicateur de la matrice alimentaire (**Yao et al., 2004**). Ceci est appuyé par **Blekas et al., (2002)**, qui suggère que les teneurs en quercétine 3-O-glucoside (rutine), en lutéoline 7-O-glucoside, en lutéoline et en apigénine, qui sont les flavonoïdes majeurs des olives fraîches, varient aussi en fonctions de plusieurs facteurs tels que la saison, la pluviométrie, la localité et l'altitude (**Arslan et Özcan, 2011**).

Des similitudes statistiques dans les résultats sont observées entre les quantités retrouvées en polyphénols, en flavonoïdes et en *ortho*-diphénols des olives fraîches et confites à l'exception de la variété *Gordal* qui démontre, significativement, un bouleversement des teneurs en flavonoïdes entre l'état frais et l'état élaboré avec une élévation de 31,89%. Cette

dernière observation peut être expliquée par leurs rétentions plus au moins importante par la pulpe, leurs poids moléculaire élevé (prédominance de la forme glucosylée dans les olives fraîches), la porosité de l'épicarpe, l'assimilation par la microflore du biofilm et l'identité microbienne (**Rodríguez et al., 2009; Landete et al., 2010**).

En complément, une corrélation linéaire ($r=0,721$) a été observée entre les teneurs en polyphénols totaux et les flavonoïdes, indiquant le partage graduelle de ces derniers dans les extraits méthanolique aqueux, confirmant ainsi, la sensibilité des méthodes de l'extraction et de dosage.

Il ressort ainsi, que le procédé d'élaboration est à l'origine de pertes considérables en flavonoïdes, estimées à 92,73%; 73,57%; 64,58%; 60,33%; 11,27% et 5,93% pour les six variétés respectives; *Azzeradj de Seddouk, Sevilla, Teffahi, Bouchouk, Azzeradj de Tazmalt et Sigoise*, sauf pour le cultivar *Gordal* (gain de 31,89%).

Les pertes en flavonoïdes sont moyennement considérables comparativement à celles des *ortho*-diphenols, ceci peut être relié à leurs polarité, à leurs poids moléculaire et leurs état physique dans la pulpe (libres ou lié) (**Bastoni et al., 2001**). Nos résultats sont en accord avec ceux présentés par **Hurtado et al., (2009)** et **Kiai et Hafidi (2014)** qui dévoilent 60% de perte en flavonoïdes ((+)-catéchine, quercétine) pour les variétés Marocaines (*Ascolana, Sevillana, Languedoc Picholine*). D'après **Kiai et Hafidi (2014)**, la diffusion des flavonoïdes est dépendante des cultivars, elle est rapide au stade primaire de fermentation mais reste lente à la fin du procédé sans aucun équilibre, contrairement aux *ortho*-diphenols.

Selon **Sousa et al., (2006)**, le lavage répété peut baisser les teneurs en certains composés polaires tels que les glucosides phénoliques, qui peuvent s'exsuder dans les lessives, c'est le cas des olives de variété « *Alcaparra* » qui révèlent une richesse en lutéoline (91%) en dépit de l'apigénine-7-O-glucoside (1%). De l'autre coté, la variété '*Ascolana tenera*' fermentée par des starters, dévoilent une perte accrue en polyphénols totaux (90.5%) avec une disparition totale de la lutéoline 7-O-glucoside et de la rutine (**Marsilio et al., 2005**).

II.2 Evaluation de l'activité antioxydante des extraits phénoliques

La capacité antioxydante des olives fraîches et confites appartenant aux sept variétés, a été étudiée par différentes méthodes en estimant le pouvoir réducteur, le pouvoir antiradicalaire et la capacité d'inhibition de la décoloration du β -carotène, dans le but de déterminer l'effet du procédé d'élaboration par le style espagnol sur le potentiel antioxydant des olives vertes.

II.2.1 Pouvoir réducteur

II.2.1.1 Capacité réductrice au fer ferrique

L'aptitude à la réduction des différents extraits d'olives vertes (fraîches et confites) est mentionnée dans la figure N° 20. Il importe de souligner que les trois standards utilisés pour les équivalences, présentent des niveaux de signification identiques ($p < 0,05$) pour les échantillons.

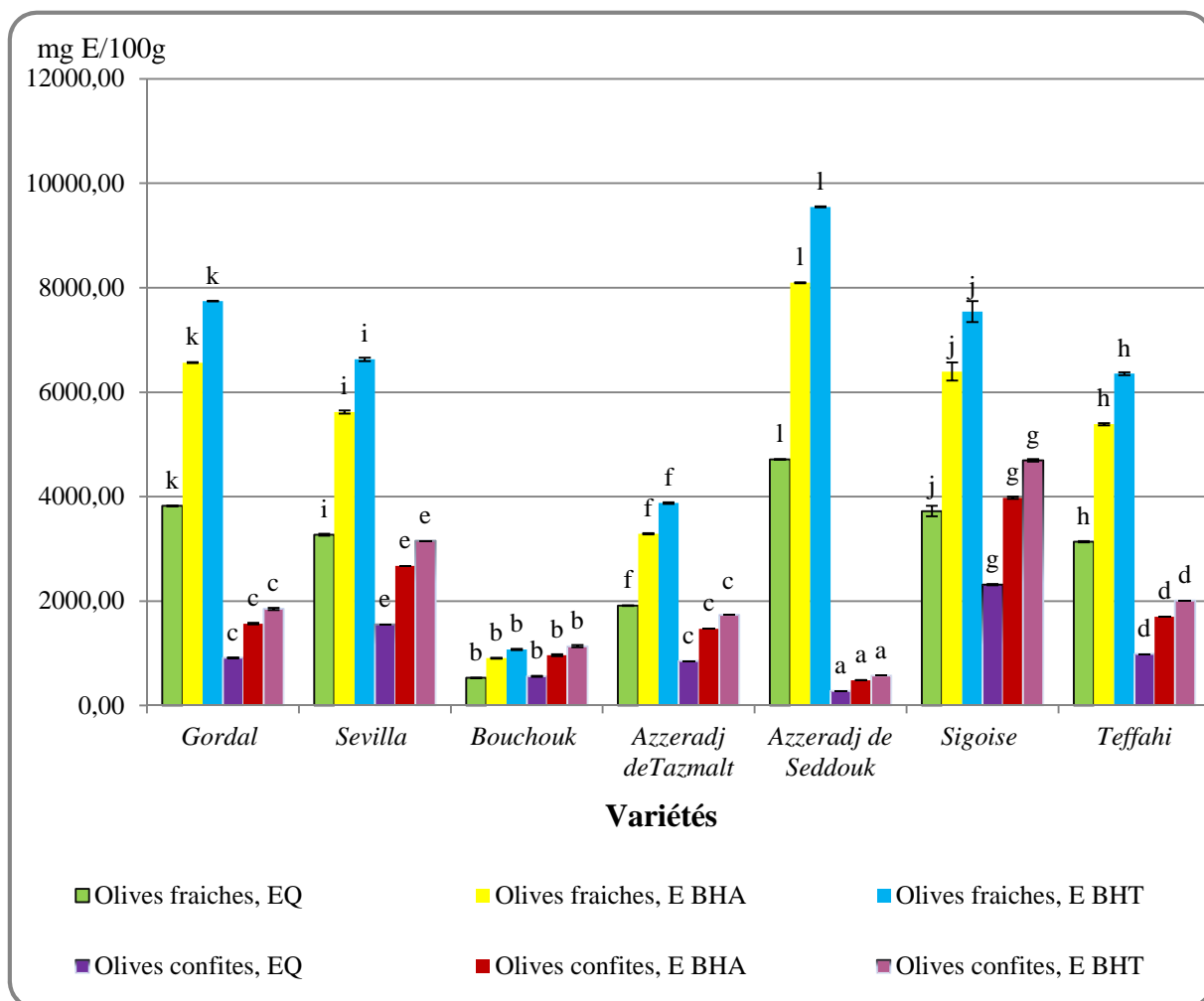


Figure N° 20: Capacité réductrice exercé par les extraits olives vertes de table (fraîches et confites) de sept cultivars.

Les lettres variées indiquent une différence significative à $p < 0,05$.

Une différence significative ($p < 0,05$) est observée entre tous les cultivars d'olives fraîches qui peuvent être regroupés comme suit:

- Capacité réductrice plus élevée; *Azzeradj de Seddouk* (4712,65 mg EQ/100g MS; 8094,87mg EBHA/100g MS; 9546,99mg EBHT/100g MS);
- Capacité réductrice élevée; *Gordal* (3822,45; 6565,77; 7743,60), *Sigoise* (3723,16; 6395,23; 7542,46), *Sevilla* (3271,46; 5619,35; 6627,40), *Teffahi* (3136,31; 5387,20; 6353,61); portées en mg EQ/100gMS ; mg EBHA/100g MS et en mg EBHT/100g MS respectivement pour chaque variété ;
- Activité réductrice assez intermédiaire; *Azzeradj de Tazmalt* (1914,13mg EQ/100g MS; 3287,88mg EBHA/100g MS; 3877,68mg EBHT/100g MS) ;
- Activité réductrice minimale; *Bouchouk* (529,49mg EQ/100g MS; 909,50mg EBHA/100g MS; 1072,66mg EBHT/100g MS).

Ayant étudié la capacité réductrice des olives vertes fraîches sur le fer ferrique, **Ziogas et al., (2010)** et **Fu et al., (2011)** ont montré que l'activité réductrice est fortement dépendante de la variété mais inversement dépendante de l'altitude des olives récoltées au stade vert contrairement à celles cueillies à l'état mature. Une corrélation positive significative ($r=0,862$) entre l'oleuropéine et la capacité réductrice a été signalée pour la variété *Conservolea* durant le stade vert, indiquant forcément l'intervention du nombre de groupements hydroxyles dans cette activité (**Tsantili et al., 2012**).

Nadour et al., (2012) annoncent que le cultivar peut influencer directement la capacité réductrice à cause de l'effet du profil phénolique.

Les olives confites marquent des variations significatives entre les variétés sauf entre les deux cultivars *Azzeradj de Tazmalt* et *Gordal*. A leurs tours, elles peuvent être classées comme suit:

- Activité réductrice plus élevée; *Sigoise* (2316,27mg EQ/100g MS; 3978,64mg EBHA/100g MS; 4692,36mg EBHT/100g MS) ;
- Activité réductrice élevée; *Sevilla* (1556,35mg EQ/100g MS; 2673,32mg EBHA/100g MS; 3152,88mg EBHT/100g MS);
- Activité réductrice assez intermédiaire; *Teffahi* (991,27; 1702,70; 2008,15), *Gordal*

(913,68; 1569,42; 1850,96), *Azzeradj de Tazmalt* (856,44; 1471,09; 1734,99); portées en mg EQ/100gMS; mg EBHA/100g MS et en mg EBHT/100g MS respectivement pour chaque variété ;

- Activité réductrice minimale; *Bouchouk* (561,35mg EQ/100g MS; 964,24mg EBHA/100g MS; 1137,21mg EBHT/100g MS) ;
- Activité réductrice très minimale; *Azzeradj de Seddouk* (283,36mg EQ/100g MS; 486,72mg EBHA/100g MS; 574,04mg EBHT/100g MS).

Le traitement au style espagnol contribue à un effet significatif sur l'habilité des extraits méthanolique à céder des électrons au fer ferrique, car des pertes variables en activité réductrice ont été signalées après élaboration uniquement pour les six variétés; *Azzeradj de Seddouk* (93,98%), *Gordal* (76,09%), *Teffahi* (68,39%), *Azzeradj de Tazmalt* (55,25%), *Sevilla* (52,42%) et *Sigoise* (37,78%), assignant encore différents facteurs de multiplication évalués à 16 fois et plus (*Azzeradj de Seddouk*), 4 fois (*Gordal*), 3 fois (*Teffahi*), 2 fois et plus (*Sevilla*, *Azzeradj de Tazmalt*) et une fois et plus (*Sigoise*), ces données sont en accord avec **Carlsen et al., (2010)**, qui confirment aussi l'influence du cultivar, de la saison, les techniques de culture, du procédé de fabrication, et des conditions de stockage sur la capacité réductrice des olives de table sur le fer ferrique.

Exceptionnellement, la variété *Bouchouk* conserve sa capacité réductrice après élaboration , ce qui peut être liée à sa préservation en d'autres composés phénoliques tels que les acides phénoliques car sa dissipation est plus remarquable pour les *ortho*-diphenols (73,01%) et les flavonoïdes (60,33%).

Comparant ces résultats aux différents dosages, on conclut que la variété *Azzeradj de Seddouk* perd 93,98% de sa capacité réductrice, équivalente à sa réduction en polyphénols totaux (95%), en flavonoïdes (92,72%) et en *ortho*-diphenols (97,89%) alors que la variété *Sigoise* ne perd que 37% de son activité suite à la conservation de ses antioxydants. Par ailleurs, la perte en capacité réductrice de la variété *Gordal* (76,09%) peut être liée essentiellement aux *ortho*-diphenols (66,07%) et/ou à sa perte en d'autres composés phénoliques (acides phénoliques) du fait que sa perte en polyphénols totaux est plus élevée (74,54%), contrairement aux flavonoïdes qui marquent un surplus de 31,89%. La variété *Azzeradj de Tazmalt* montre un comportement similaire à la variété *Gordal* car ses pertes en *ortho*-diphenols (77,83) et en polyphénols totaux (70,33%) sont plus importantes que celles des flavonoïdes (11,26%).

II Résultats et discussions

L'index du potentiel antioxydant (Potential Anti-Oxidant Index ou PAOXI) est défini comme étant la fraction unitaire des polyphénols totaux contribuant à une unité d'activité antioxydante d'un échantillon (**Sun et Tanumihardjo, 2007**). Le tableau N° 8 dénote les valeurs PAOXI des différents échantillons.

Tableau N° 8: Valeurs PAOXI des extraits relatives à la capacité réductrice au fer ferrique.

Variétés	<i>Gordal</i>	<i>Sevilla</i>	<i>Bouchouk</i>	<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	<i>Azzeradj de Seddouk</i>	<i>Sigoise</i>	<i>Teffahi</i>
Etat frais	0,5602 ^e	0,5937 ^f	0,6484 ^g	0,6323 ^g	0,5144 ^d	0,5839 ^{e,f}	0,5266 ^d
Etat confit	0,5966 ^f	0,4685 ^b	0,5050 ^{c,d}	0,4192 ^a	0,4268 ^a	0,8048 ^h	0,4800 ^{b,c}

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,000001$.

PAOXI = [polyphénols totaux/activité antioxydante], valeur propre (sans unité).

D'après ce paramètre, on peut sectionner les échantillons en fonction de leur participation au même degré du pouvoir réducteur, un PAOXI faible signifie une teneur faible en polyphénols totaux mais une meilleure qualité et une réactivité accrue des composants phénoliques. De ces résultats, on peut déduire que tous les échantillons sont très réactifs par leurs transfert d'électron aux ions Fe^{3+} , car leurs PAOXI sont inférieurs à 1.

Une variation dans les valeurs du PAOXI à travers la majorité des échantillons peut indiquer la contribution de différentes structures dans la réaction de transfert d'électrons aux ions Fe^{2+} ce qui peut impliquer encore les différences dans la réactivité des extraits dues à leurs profils phénoliques qui sont variables selon les cultivars. Cinq variétés traitées au style espagnol dévoilent des réactivités assez élevées par rapport à l'état frais, l'ordre obtenu est; *Azzeradj de Tazmalt* \approx *Azzeradj de Seddouk* > *Sevilla* > *Teffahi* > *Bouchouk*, ceci peut indiquer que le procédé n'a pas seulement un effet négatif sur la teneur en polyphénols totaux mais probablement, un effet positif sur le contenu. Pour ce dernier cas on peut citer la modification structurelle par libération de sites actifs emprisonnés suite à leurs liaisons avec le glucose, les acides organiques, et les constituants de la paroi (**Therios, 2009**).

En second cas, l'occurrence des réactivités proches entre certains échantillons, indique probablement, l'effet de la teneur sur la capacité réductrice et la présence des molécules identiques dans les extraits (olives fraîches; *Azzeradj de Tazmalt* et *Bouchouk*; *Teffahi* et *Azzeradj de Seddouk*) (olives confites; *Azzeradj de Tazmalt* et *Azzeradj de Seddouk*).

Particulièrement, les deux extraits d'olives fraîches variétés *Gordal* et *Sigoise*, ainsi que ceux des olives confites variétés *Teffahi* et *Gordal*, présentent des activités réductrices statistiquement, opposées à leurs teneurs en polyphénols totaux, ce ci peut être appuyé par l'augmentation légère (17,95% (*Gordal*); 7,82% (*Teffahi*)) de la réactivité via la diminution des valeurs PAOXI d'un facteur de 1,04 et 1,24 pour les deux premières variétés d'olives fraîches et confites contre les deux dernières variétés d'olives fraîches et confites, de façon respective.

Nos échantillons d'olives vertes confites peuvent avoir la même réactivité que celle de la variété *Azzeradj de Tazmalt* et cela en contribuant à des quantités de pulpe sèche évaluée à 7,11g; 6,02g; 5,58g; 5,72g et 5,09g pour les cultivars, *Gordal*, *Bouchouk*, *Sevilla*, *Teffahi* et *Azzeradj de seddouk* respectivement.

La mesure de cette activité peut cibler les échantillons pouvant avoir un effet inhibiteur sur la genèse des radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton (**Robards et al., 1999**), ainsi que la lipoxydation des matières grasses. **Amić et al., (2007)** signalent que la position des groupements hydroxyles (-OH) est prioritaire à leurs nombre, ainsi les formes glycosilés sont les piègeurs les plus faibles par rapport aux formes simples, la figure N° 21 illustre le mécanisme de transfert d'électrons par les C3-OH (ou C5-OH) de l'hydroxy-flavones dont la dernière forme est rendu stable suite au transfert d'atome d'hydrogène du C3-OH à la fonction 4-oxo (**Amić et al., 2007**).

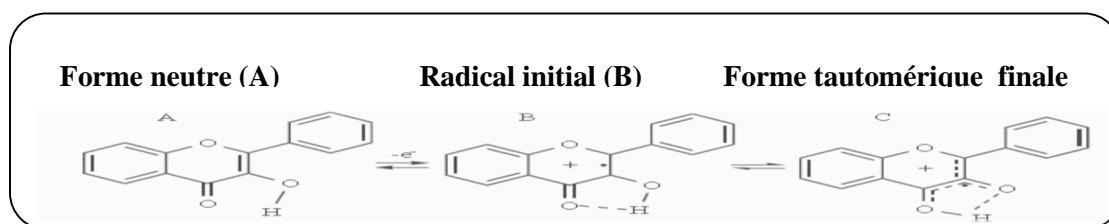


Figure N° 21: Illustration du mécanisme de transfert d'électron par les groupements C3-OH des hydroxy-flavones (**Amić et al., 2007**).

II.2.1.2 Réduction du phosphomolybdate

La figure N° 22 illustre les résultats obtenus sur la réduction du phosphomolybdate des extraits méthanolique d'olives vertes fraîches et confites appartenant aux sept cultivars.

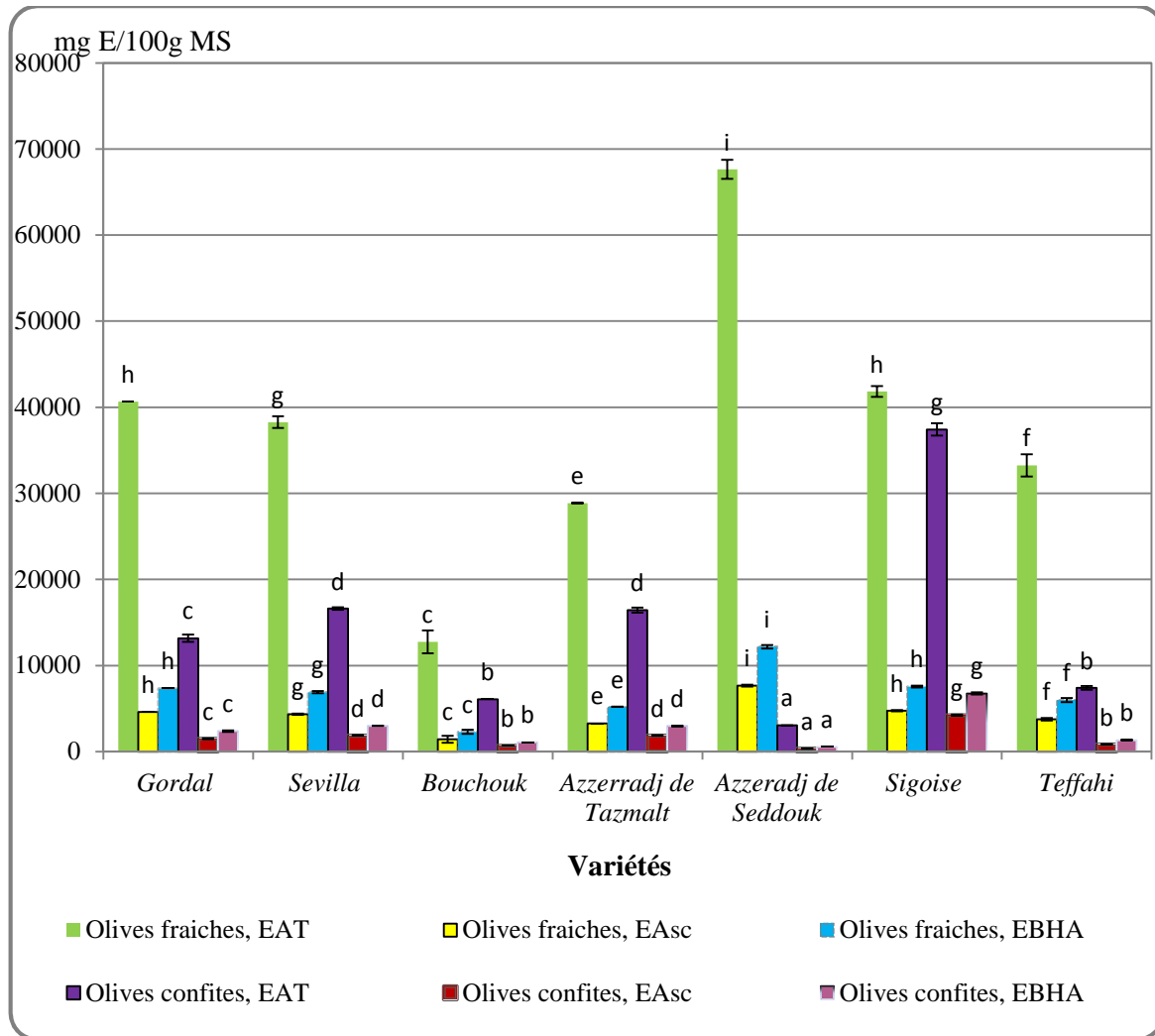


Figure N° 22: Activité antioxydante des extraits d’olives vertes de table mesurée par la méthode du phosphomolybdate.

Les lettres variées indiquent une différence significative à $p < 0,05$.

En premier ressort, on dénote que les olives fraîches de sept cultivars marquent des différences significatives, sauf pour la combinaison (*Sigoise, Gordal*) qui démontre des teneurs rapprochées en polyphénols totaux et contrebalancées pour les deux autres dosages. Les activités antioxydantes rapportées à la variété la plus puissante (*Azzeradj de Seddouk* (olives vertes fraîches); 67626,33mg EAT/100g MS; 7662,90mg EAsc/100g MS; 12187,54mg E BHA/100g MS) sont de 61,86%; 60,09%; 56,58%; 49,17%; 42,68% et 18,84% consécutivement pour les cultivars, *Sigoise, Gordal, Sevilla, Teffahi, Azzeradj de Tazmalt* et *Bouchouk*.

Rapportées à la variété la plus puissante (*Sigoise*, 37426,90mg EAT/100g MS; 4240,93mg EAsc/100g MS; 6745,03mg EBHA/100g MS), les six cultivars d'olives confites marquent de différents taux, ils sont estimés à 44,39%; 43,91%; 35,19%; 19,79%; 16,22% et 8,12% respectivement pour les variétés, *Sevilla*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Gordal*, *Teffahi*, *Bouchouk* et *Azzeradj de Seddouk*.

En complément, des variations significatives statistiques ont été relevées entre les états pour chaque variété ou entre les cultivars pour l'état élaboré, à l'exception de deux couples (*Azzeradj de Tazmalt*, *Sevilla*), (*Bouchouk*, *Teffahi*).

Les taux de perte en activité des olives confites par rapport aux olives fraîches sont ordonnés comme suit: 95,50%; 77,71%; 67,59%; 56,58%; 52,34%; 43,06% et 10,53% pour les cultivars suivants, *Azzeradj de Seddouk*, *Teffahi*, *Gordal*, *Sevilla*, *Bouchouk*, *Azzeradj de Tazmalt* et en dernier lieu *Sigoise*.

Comparant ces résultats aux différents dosages, on remarque que les deux variétés, *Bouchouk* et *Sevilla* signalent des pertes en capacité réductrice moins importantes par rapport leurs contenus en *ortho*-diphenols (73,01% ; 72,67%) et en flavonoïdes (60,33% ; 73,56%), ce qui peut être liées à leurs teneurs en d'autres composants tels que les acides phénoliques. Un autre cas, peut être soulevé entre la variété (*Sigoise*) (10,53% de pertes) et le cultivar (*Azzeradj de Seddouk*) (95,50% de perte), qui illustrent des pertes en activités antioxydantes concordantes à leurs pertes en ses trois dosages (polyphénols totaux, 14,17% et 95,01% ; flavonoïdes, 5,93% et 92,72%; *ortho*-diphenols, 13,92% et 97,85% pour les deux cultivars, respectivement).

Après l'élaboration, la variété *Gordal* qui signale un gain en flavonoïdes de 31,89%, montre une faible activité antioxydante qui note que 13171,39mg EAT/100g MS (ou 1492,48mg EAsc/100g MS; 2373,73mg EBHA/100g MS, avec 67,59% de perte de capacité réductrice) devant celle de la variété *Azzeradj de Tazmalt* qui est estimée à 16434,24mg EAT/100g MS (ou 1862,20mg E Asc/100g MS; 2961,76mg EBHA/100g MS, avec 43,06% de perte de capacité réductrice), ceci peut s'expliquer par sa perte en *ortho*-diphenols (66,07%) qui peuvent engendrer la baisse de son activité.

Autrement, les trois variétés d'olives vertes confites, *Sevilla*, *Gordal* et *Teffahi* qui sont significativement plus riches en polyphénols totaux (729,15mg EAG/100g; 545,06mg EAG/100g MS; 475,84mg EAG/100g MS, respectivement) que la variété *Azzeradj de*

Tazmalt (359,04mg EAG/100g MS), marquent des activités réductrices plus faibles que cette dernière, ce ci peut être confirmé par le calcul de leurs valeurs PAOXI (Tableau N° 9), qui dévoile une réactivité plus forte pour le cultivar nommée *Azzeradj de Tazmalt* (PAOXI=0,1928).

Autrement dit, la réactivité des olives vertes confites de la variété *Azzeradj de Tazmalt* est plus élevée d'un facteur de 1,89; 2,00 et 2,94 pour les trois cultivars respectifs, *Gordal*, *Sevilla* et *Teffahi*.

Tableau N° 9: Les valeurs PAOXI des extraits soumis à la capacité réductrice des ions molybdate.

Variétés	<i>Gordal</i>	<i>Sevilla</i>	<i>Bouchouk</i>	<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	<i>Azzeradj de Seddouk</i>	<i>Sigoise</i>	<i>Teffahi</i>
Etat frais	0,4649 ^h	0,4480 ^h	0,2403 ^b	0,3700 ^{d,e}	0,3165 ^c	0,4583 ^h	0,4390 ^h
Etat confit	0,3657 ^{d,e}	0,3873 ^{e,f}	0,4120 ^{f,g}	0,1928 ^a	0,3511 ^d	0,4397 ^{g,h}	0,5675 ⁱ

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,000001$.

D'une manière globale, tous les extraits ne nécessitent pas la moitié de la dose unitaire en polyphénols totaux pour accéder à l'unité d'activité réductrice des ions molybdate, sauf pour l'extrait d'olives confites variété *Teffahi*. Cette dernière enregistre aussi une faible activité réductrice statistiquement similaire à celle la variété *Bouchouk* (olives verte confites) qui ne possède que 283,43mg EAG/100g MS en polyphénols totaux (teneur inférieure à celle de la variété *Teffahi* qui est de 475,84 mg EAG/100g MS). Cette observation peut être appuyée encore par les valeurs PAOXI qui indiquent une contribution différente pour ces deux variétés à l'unité réductrice de ions Mo (V) présents dans un milieu à pH acide, ainsi la réactivité de la variété *Bouchouk* est supérieure d'un facteur de 1,37 à celle du cultivar *Teffahi*, ceci n'écarte pas son utilisation comme additif alimentaire à des doses minimales.

En revanche, l'équilibre des activités réductrices avec les teneurs en polyphénols totaux peut expliquer l'équivalence des réactivités pour certains échantillons, tels que les olives vertes fraîches, variétés *Gordal*, *Sevilla*, *Teffahi* et *Sigoise*.

Les cultivars d'olives vertes confites peuvent être rapportés à la meilleure réactivité de la variété *Azzeradj de Tazmalt*, tout en se référant à des quantités variables de pulpe sèche: 9,10g; 9,48g; 10,04g; 10,68g; 11,39g et 14,71g correspondantes aux différents cultivars; *Azzeradj de Seddouk*, *Gordal*, *Sevilla*, *Bouchouk*, *Sigoise* et *Teffahi*.

Particulièrement, ces deux tests de détermination de la capacité réductrice des extraits phénolique sur les deux ions Fe^{3+} et Mo (VI), peuvent contribuer à une meilleure corrélation car ils présentent des similitudes dans leurs profils d'activités réductrices.

II.2.2 Activité Scavenger contre le radical DPPH°

L'activité Scavenger est communément adaptée à l'évaluation de l'aptitude des extraits phénoliques à piéger les radicaux libres tels que le DPPH° (Brahmi *et al.*, 2013). La figure N° 23 illustre la capacité Scavenger contre de radical DPPH° des extraits de sept variétés d'olives vertes fraîches et confites.

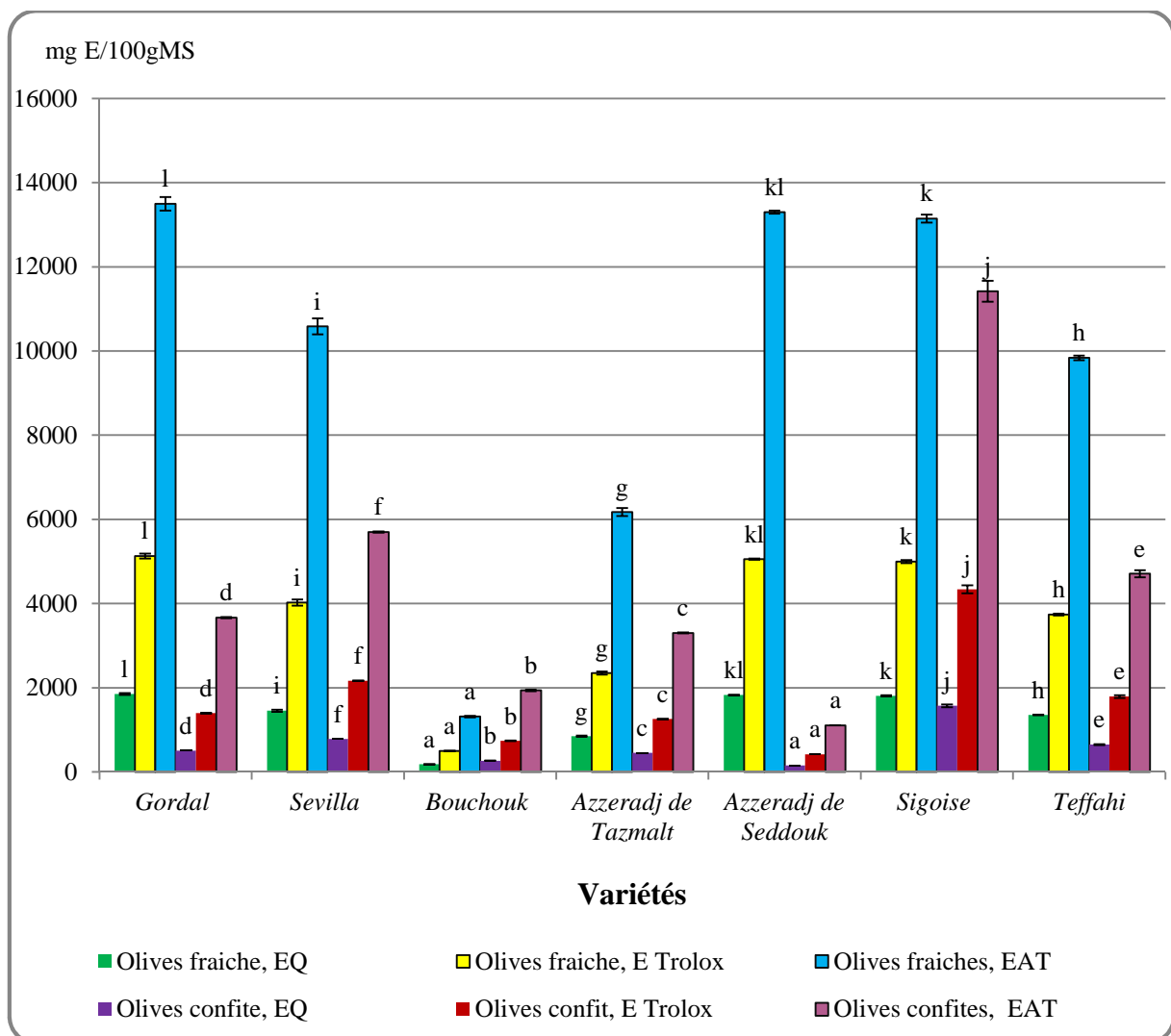


Figure N° 23: Activité Scavenger contre le radical DPPH° des extraits méthanolique aqueux des olives vertes (fraîches et confites).

Les lettres variées indiquent une différence significative à $p < 0,05$.

II Résultats et discussions

D'après ces résultats (figure N° 23) on déduit que les fortes activités sont attribuées aux olives fraîches de trois variétés; *Gordal* (1853,33mg EQ/100gMS; 5143,33mg E Trolox/100g MS; 13496,84mg EAT/100g MS), *Azzeradj de Seddouk* (1826,49 mg EQ/100gMS; 5054,19mg E Trolox/100g MS; 13301,39mg EAT/100g MS), et *Sigoise* (1805,53 mg EQ/100gMS; 4996,17mg E Trolox/100g MS; 13148,70 mg EAT/100g MS). Tous les extraits d'olives fraîches marquent des différences significatives, sauf entre *Gordal* et *Azzeradj de Seddouk* et entre *Azzeradj de Seddouk* et *Sigoise*.

Les extraits d'olives vertes confites, montrent significativement de fortes activités Scavenger pour les deux variétés, *Sigoise* (1568,55mg EQ/100g MS; 4340,41mg E Trolox/100g MS; 11422,91mg EAT/100g MS) et *Sevilla* (782,78mg EQ/100g MS; 2166,08mg E Trolox/100g MS; 2166,08mg EAT/100g MS), les autres variétés présentent une baisse d'activité Scavenger d'un facteur de 10,35 (*Azzeradj de Seddouk*); 5,89 (*Bouchouk*); 3,46 (*Azzeradj de Tazmalt*); 3,11 (*Gordal*); 2,42 (*Teffahi*) et 2,00 (*Sevilla*) par rapport à la variété *Sigoise* qui est la plus puissante. L'extrait du cultivar *Teffahi* dévoile une élévation légère de son activité à 22,13% contre la variété *Gordal* qui signale des teneurs en composés phénoliques assez élevées (12,69% de différence), ceci peut s'expliquer par le profil phénolique qui dépend fortement du cultivar.

La perte en polyphénols, après élaboration des olives, entraîne une diminution d'activité Scavenger uniquement pour les six variétés (*Azzeradj de Seddouk* (91,71%), *Gordal* (72,82%), *Teffahi* (52,12%), *Azzeradj de Tazmalt* (46,54%), *Sevilla* (46,15%) et *Sigoise* (13,12%)), alors que le cultivar *Bouchouk* marque un gain assez considérable de 32,24%, de cette observation on peut noter que l'effet antioxydant est dépendant non seulement de la quantité en polyphénols mais de la nature des composés (**Manllah, 2012**), dont certaines structures (formes oléosidique) sont plus réactives que d'autres (molécules ayant subies une réaction d'O-méthylation tels que (oleuropéine aglycone, (+)-1-acétoxy-pinorésinol) (**Carrasco-Pancorbo et al., 2005**). Nos résultats sont en accord avec ceux montrés par **Sahan et al., (2013)**, qui dénotent une forte diminution de l'activité Scavenger de l'extrait phénolique de la variété *Gemlik* suite au procédé style espagnol.

La représentation graphique $\%InDPPH^{\circ}=f(C \text{ (mg/ml)})$ incite une relation non seulement dose-dépendante mais qui dévoile une linéarité à presque parfaite ($0,933 \leq r \leq 0,997$) pour tous les échantillons (Annexe N° 2, Tableau (a)). Cette proportionnalité entre les deux paramètres, est plus forte comparativement aux olives vertes confites de la variété *Gemlik*

($r=0,86$) (Sahan *et al.*, 2013), ainsi qu'aux olives fraîches d'origine Grec ($r=0,49$) (Dourtoglou *et al.*, 2006).

Le potentiel Scavenger est inversement proportionnel à la valeur EC_{50} déduite à partir de la régression linéaire de la pente reliant le pourcentage de l'activité antioxydante et la concentration d'extrait (Qusti *et al.*, 2010), le tableau N° 10 affecte la valeur de ce paramètre pour chaque échantillon analysé.

Tableau N° 10: Valeurs EC_{50} des extraits d'olives vertes (fraîches et confites) testés à l'activité Scavenger du radical DPPH°.

Variétés	EC_{50} (mg/ml)	
	Etat frais	Etat confit
<i>Gordal</i>	0,3511*	0,9624*
<i>Sevilla</i>	0,2967*	0,6721*
<i>Bouchouk</i>	2,6366*	3,1083*
<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	0,6508*	1,2157*
<i>Azzeradj de Seddouk</i>	0,2702*	3,4801*
<i>Sigoise</i>	0,3164*	0,3860*
<i>Teffahi</i>	0,3987*	1,0119*

*; Corrélation linéaire significative à $p < 0,05$.

L'ordre du potentiel antiradicalaire obtenue est: *Azzeradj de Seddouk* > *Sevilla* > *Sigoise* > *Gordal* > *Teffahi* > *Bouchouk* pour l'état frais, alors que les extraits d'olives appartenant à l'état confit dénote un ordre très différent, il est donné comme suit: *Sigoise* > *Sevilla* > *Gordal* > *Teffahi* > *Azzeradj de Tazmalt* > *Bouchouk* > *Azzeradj de Seddouk*.

De nos résultats, on déduit que la variété *Azzeradj de Seddouk* marque les valeurs limites, ses olives fraîches et celles des deux cultivars (*Sevilla* et *Sigoise*), dénotent un potentiel plus élevé comparativement aux olives fraîches variétés *Sariulak* de la région Turque 'Alanya' (0,3200mg/ml) (Arslan et Özcan, 2011). Par ailleurs, l'extrait méthanolique à 80% d'olives fraîches variété *Sigoise*, récoltées à la région de Tlemcen présente un EC_{50} (0,1484mg/ml) (Ilias *et al.*, 2011) inférieur de deux fois à celui de nos olives vertes fraîches de même variété, ceci peut s'expliquer par la composition inégales reliées aux milieux géographiques (Bastoni *et al.*, 2001; Vinha *et al.*, 2005).

Les extraits de nos olives confites, variété *Sigoise* enregistrent un potentiel plus proche de celui des variétés Portugaise, nommées 'Alcaparra' ($EC_{50}=0,3400$ mg/ml) (Sousa *et*

al., 2008) mais supérieur à ceux obtenus pour les olives variétés, *Santillana* (0,4600mg/ml), *Cobrançosa* (0,4800mg/ml) et *Madural* (0,6400mg/ml) (Malheiro, 2010), alors que celui du cultivar *Negrinha de Freixo* (1,16mg/ml) de même origine (Malheiro, 2010) est inférieur à ceux des olives confites variétés, *Sevilla*, *Gordal* et *Teffahi*, ceci peu être attribué à l'effet de leurs teneurs en polyphénols totaux ou à la présence dans nos extraits de structures très puissantes tels que l'hydroxytyrosol (Brahmi *et al.*, 2013), le désacétoxy-oleuropéine aglycone, l'oleuropéine aglycone, le (+)-pinorésinol, le ligstroside aglycone, l'acide élénolique et le tyrosol (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2005).

Nos données confirment l'effet néfaste du procédé technologique sur le potentiel Scavenger, plus fortement sur les six variétés, alors que le cultivar *Sigoise* confirme encore sa supériorité en conservant sa capacité antioxydante.

Approximativement, les autres variétés étudiées, peuvent avoir la même capacité antiradicalaire que celle des olives confites variété *Sigoise* et cela en apportant des quantités équivalentes à 0,023mg; 0,034mg; 0,035mg; 0,042mg; 0,108mg; 0,122mg de pulpe sèche d'olive verte confite des variétés, *Sevilla*, *Gordal*, *Teffahi*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Bouchouk* et *Azzeradj de Seddouk*.

L'habilité des polyphénols à la réaction dépend des propriétés redox et de la résonance paramagnétique de l'énergie de la liaison -OH (Cerretani et Bendini, 2010), elle est fortement liée à la position et au nombre de groupements hydroxyles qu'aux groupements carboxyles (Hayes *et al.*, 2011). Un second hydroxyle à la position *ortho* stabilise le radical phénoxy par une liaison hydrogène intramoléculaire (Cerretani et Bendini, 2010). Aussi, l'accessibilité stérique (Roche *et al.*, 2005; Gülçin, 2012 ; Apak *et al.*, 2013), la nature et la polarité du milieu réactionnel, diffère selon le type du radical phénoxy, sa force, sa nature électrophile, et sa diffusion (Galano *et al.*, 2012).

L'ordre d'activité Scavenger de certains composés phénoliques d'olives vertes est donné comme suit; acide caféique>hydroxytyrosol>acide chlorogénique>oleuropéine>acide férulique>acide *p*-coumarique>tyrosol (Velkov, 2007).

II.2.3 Activité Scavenger contre le radical hydroxyle (Essai à la phénanthroline)

La figure N° 24 illustre les activités Scavenger contre le radical hydroxyle pour les différents extraits des variétés d'olives vertes fraîches et confites.

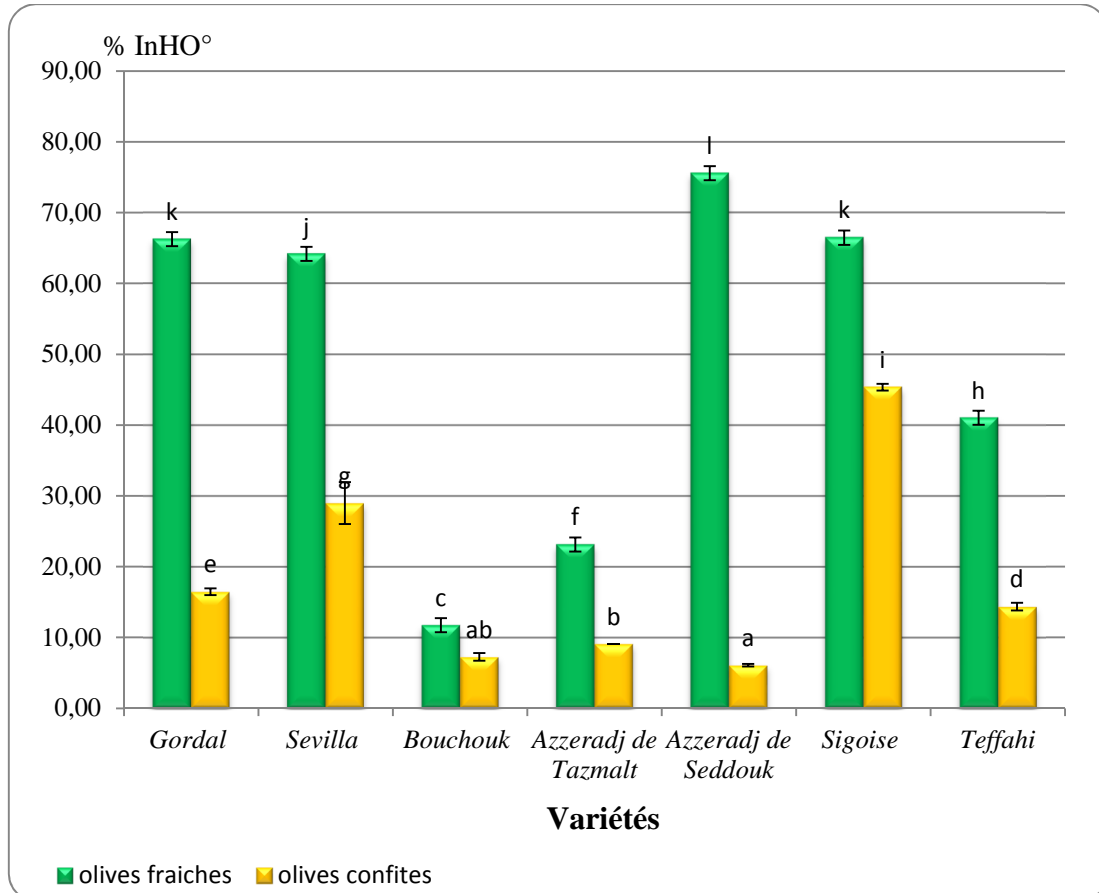


Figure N° 24: Activité Scavenger contre le radical hydroxyle des différents extraits d'olives vertes de table (fraîches et confites).

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,05$.

À l'issue de ces résultats, on peut classer nos variétés d'olives fraîches en trois catégories:

- ✓ Activité Scavenger très élevée: *Azzeradj de Seddouk* (75,59%);
- ✓ Activité Scavenger élevée: *Gordal* (66,27%), *Sigoise* (66,47%), *Sevilla* (64,19%);
- ✓ Activité intermédiaire: *Teffahi* (41,05%);
- ✓ Activité faible: *Azzeradj de Tazmalt* (23,14%) et *Bouchouk* (11,74%).

De ces données, découle une variation significative entre les cultivars sauf pour les deux variétés *Gordal* et *Sigoise*. Affrontés aux standards, le premier groupe est moins actif

enregistrant des écarts de 19,05% et de 34,84% avec le Trolox et l'ascorbate (annexe N°2, (m)), respectivement. D'après **Ziogas et al., (2010)**, la capacité antioxydante contre le radical hydroxyle, peut être affectée par les effets environnementaux et génétiques des olives.

Nos variétés (*Sigoise*, *Sevilla*, *Gordal*, *Azzeradj de Seddouk*) sont légèrement moins actives contre ce radical comparativement aux fruits de différents génotypes américains dont les plus potentiels sont *Brilliant Rose* (82,5%) et *Jewel* (82,8%), alors que l'autre, nommé *Delightful* (38%) (**Wang et Fordham, 2007**) montre une faiblesse devant la variété *Teffahi*, cette variation peut être due au milieu géographique et au cultivar.

Les olives vertes confites peuvent être classées comme suit:

- ✓ Activité Scavenger intermédiaire: *Sigoise* (45,35%);
- ✓ Activité Scavenger faible: *Sevilla* (28,97%), *Gordal* (16,47%), *Teffahi* (14,36%);
- ✓ Très faible activité Scavenger: *Azzeradj de Tazmalt* (9,12%) et *Bouchouk* (7,26%) et *Azzeradj de Seddouk* (6,08%).

Les extraits appartenant aux olives confites montrent des différences significatives entre les cultivars, exception faite pour l'extrait de la variété *Bouchouk* qui présente une activité statistiquement similaire à celle des deux extraits *Azzeradj de Tazmalt* et *Azzeradj de Seddouk*.

À la même concentration d'extrait phénolique brut (3,968mg/ml), la perte en activité des extraits d'olives confites est de 31,77%; 38,13%; 54,87%; 60,58%; 65,02%; 75,15% et 91,95% respectivement des variétés *Sigoise*, *Bouchouk*, *Sevilla*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Teffahi*, *Gordal* et *Azzeradj de Seddouk*. Les trois variétés *Teffahi*, *Azzeradj de Seddouk* et *Sevilla* subissent des pertes d'activité Scavenger concordantes avec les pertes enregistrées pour les polyphénols totaux, alors que les deux cultivars, *Sigoise* et *Bouchouk* perdent une activité équivalente au double de leurs pertes en polyphénols totaux (14,17% et 17,42% respectivement).

Les extraits d'olives confites de la variété *Gordal* qui présentent un gain en flavonoïdes, enregistrent une grande perte d'activité Scavenger (75,15%), qui peut être liée à sa perte en *ortho*-diphénols et probablement en d'autres composés phénoliques (acides phénoliques) ou non phénoliques (acides terpéniques). Ceci est observé aussi pour la variété *Azzeradj de Tazmalt* qui perd plus de polyphénols totaux (70,33%) et d'*ortho*-diphénols (77,83%) que de flavonoïdes (11,26%).

L'activité Scavenger des flavonoïdes contre ce radical augmente avec le nombre de groupement hydroxyle substitués sur le cycle B (Robards *et al.*, 1999), mais la disponibilité du site de déprotonation joue un rôle primaire dans le transfert d'atome d'hydrogène (4-OH pour les quercétine, apigénine, lutéoline et la catéchine) (Martins *et al.*, 2004).

Dans leur globalité, ces résultats confirment encore, l'existence d'une différence significative entre les variétés d'olives et/ou entre leurs états respectifs, exception faite pour les olives fraîches des variétés *Sigoise* et *Gordal* qui montrent des activités antioxydantes plus proches.

Ce test donne une réponse linéaire ($0,95 \leq r \leq 0,99$) entre la capacité Scavenger et la concentration de l'extrait (Annexe N° 2, tableau (b)) signifiant ($p < 0,05$) ainsi l'existence d'un effet additif des composés phénoliques sur l'activité Scavenger des échantillons testés contre la propagation de la réaction de Fenton dans un milieu à pH physiologique. Autrement, on peut dire que les composés phénoliques présents dans les extraits participent à cette activité avec un pourcentage allant de 96,83% (*Teffahi*) à 99,91% (*Sigoise*) pour l'état frais et de 95,95% (*Sevilla*) à 99,88% (*Azzeradj de Seddouk*) pour l'état confit. A leurs tours, les deux standards analysés enregistrent des coefficients de corrélation de 0,99 et 0,98 pour le Trolox et l'ascorbate respectivement. Le tableau N° 11 illustre les valeurs EC₅₀ relatives à chaque variété pour les deux états ainsi qu'aux standards.

Tableau N° 11: Les valeurs EC₅₀ des extraits d'olives vertes de table, du Trolox et de l'ascorbate relatives à l'activité Scavenger contre le radical hydroxyle.

Variétés	EC ₅₀ (mg/ml)	
	Etat frais	Etat confit
<i>Gordal</i>	3,160*	8,245*
<i>Sevilla</i>	3,386*	6,020*
<i>Bouchouk</i>	10,819*	28,278*
<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	4,323*	27,486*
<i>Azzeradj de Seddouk</i>	2,272*	21,009*
<i>Sigoise</i>	3,491*	4,395*
<i>Teffahi</i>	3,162*	11,047*
Standards		
Trolox	0,506*	
Ascorbate	0,321*	

*; Corrélation linéaire significative à $p < 0,05$.

Nos échantillons, ainsi que les deux standards dévoilent différents niveaux du potentiel antiradicalaire. L'ordre obtenu pour l'état frais est; *Bouchouk* < *Azzeradj de*

Tazmalt<*Sigoise*<*Sevilla*<*Teffahi*<*Gordal*, tandis que l'état confit marque l'ordre suivant; *Bouchouk*< *Azzeradj de Tazmalt*< *Azzeradj de Seddouk*< *Teffahi*< *Gordal*< *Sevilla*<*Sigoise*. Les deux standards enregistrent une supériorité nette à tous les échantillons (Trolox<ascorbate). Il ressort que le cultivar *Sigoise* prend la primauté contre les autres cultivars analysés après l'élaboration des olives vertes.

Nos olives vertes confites peuvent contribuer à une capacité antiradicalaire équivalente à celle des olives vertes confites, variété *Sigoise*, et cela en multipliant l'apport de cette dernière (153,84mg MS) par un facteur évalué à 1,37; 1,87; 2,51; 4,78; 6,25 et 6,43 pour les variétés respectives; *Sevilla*, *Gordal*, *Teffahi*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Azzeradj de Seddouk* et *Bouchouk*.

Par ailleurs, les extraits d'olives fraîches variétés des *Azzeradj de Seddouk*, *Gordal*, *Sevilla*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Teffahi* et *Sigoise* peuvent être introduits aux aliments comme conservateur antioxydant, du fait de leurs puissantes activités contre la genèse du radical hydroxyle comparativement à celle des microcapsules d' α -Tocophérol ($EC_{50}=6,7\text{mg/ml}$) (**Rodríguez et al., 2012**).

L'enthalpie de dissociation de la liaison -OH qui est inversement proportionnelle à la capacité de transfert de l'atome d'hydrogène (**Laguerre et al., 2007**), est largement utilisée comme un indice de l'activité Scavenger contre le radical hydroxyle dont il présente des corrélations fortes avec la distribution du spin impaire (**Cheng et al., 2002**).

II.2.4 Activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène

La figure N° 25 présente le pourcentage de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les extraits d'olives fraîches et confites à une concentration de 3,5714mg/ml. Les activités des standards (BHA, α -Tocophérol) analysés par ce test donnent des pourcentages statistiquement significatifs (98,25% et 81,59% respectivement) (Annexe N° 2, (n)).

Des différences significatives à $p<0,05$, ont été observées entre tous les extraits d'olives vertes à l'état frais. Les parts des activités Scavenger des extraits d'olives vertes fraîches par rapport au BHA sont ordonnées comme suit; 95,21%; 91,65%; 86,12%; 69,28%; 21,36%; 16,11% et 10,87% pour les variétés, *Sevilla*, *Gordal*, *Azzeradj de Seddouk*, *Sigoise*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Teffahi* et *Bouchouk* respectivement.

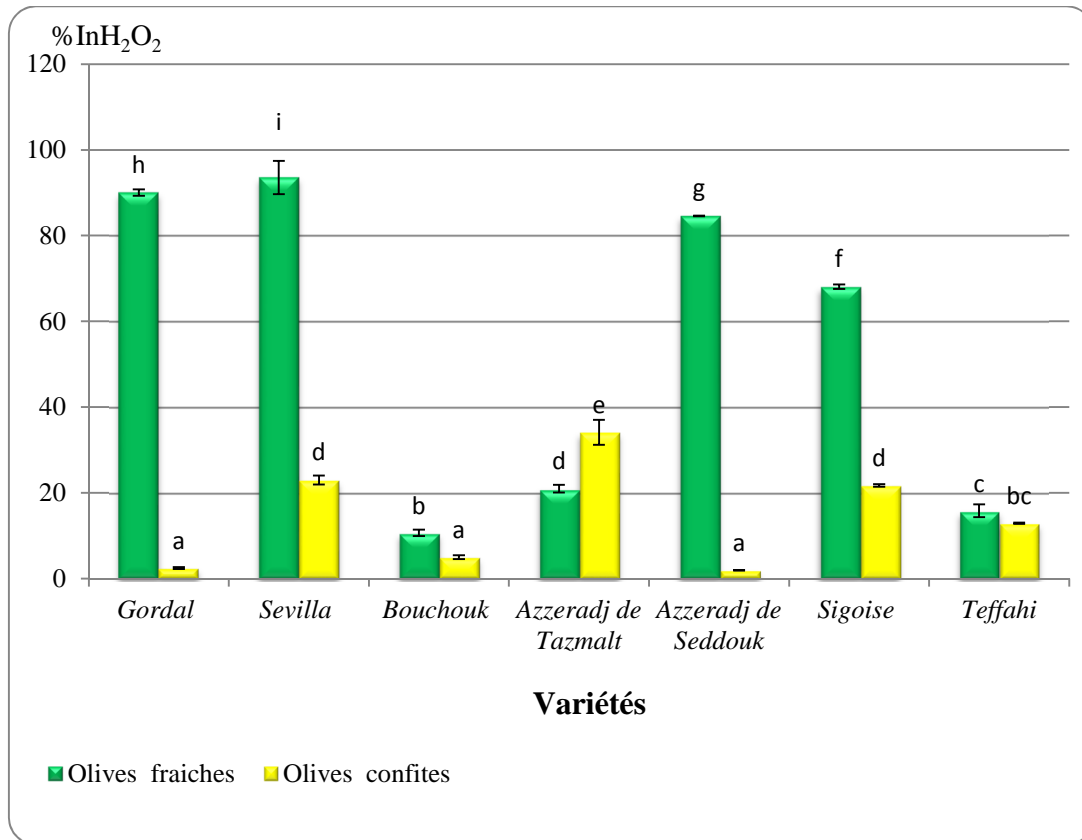


Figure N° 25: Activité Scavenger de sept variétés d’olives vertes de table (fraîches et confites) contre le peroxyde d’hydrogène.

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,05$.

Les olives vertes de la variété *Chemlal* (0,25mg/ml) récoltés de la région de Kabylie (**Nadour et al., 2012**) enregistrent une activité similaire à celle des deux variétés d’olives fraîches (*Sevilla*, 93,55% et *Gordal*, 90,05%) mais à une concentration de 3,57mg/ml, ceci serait lié e à la présence d’autres structures faiblement actives, au phénomène de saturation, à la pureté de l’extrait phénolique ou probablement à la sensibilité de la méthode.

Les extraits d’olives confites illustrent des parts plus faibles (par rapport au BHA) pour ces deux groupes de variétés, statistiquement différents entre elles;

Groupe N°1; *Azzeradj de Seddouk* (1,97%), *Bouchouk* (5,06%), *Gordal* (2,53%),
 Groupe N°2; *Sevilla* (23,43%), *Sigoise* (22,12%) et avec les variétés restantes, *Teffahi* (13,12%) et *Azzeradj de Tazmalt* (34,72%). Parmi les sept cultivars, cette dernière présente une activité antioxydante assez intermédiaire et supérieure à ses olives vertes fraîches.

Ces olives vertes peuvent être classées dans l’ordre suivant; *Sevilla* > *Gordal* > *Azzeradj de Seddouk* > *Sigoise* > *Azzeradj de Tazmalt* > *Teffahi* pour l’état frais, tandis que l’état confit

l'ordre est; *Azzeradj de Tazmalt*>*Sevilla*>*Sigoise*>*Teffahi*>*Bouchouk*>*Gordal*>*Azzeradj de Seddouk*.

Les pourcentages de perte d'activité Scavenger sont estimés à 97,71%; 97,23%; 75,39%; 68,07% et 53,44% pour les cultivars, *Azzeradj de Seddouk*, *Gordal*, *Sevilla*, *Sigoise* et *Bouchouk*, alors que la variété *Teffahi* enregistre statistiquement, la même activité Scavenger après traitement. Le cultivar *Azzeradj de Tazmalt* gagne un taux de 38,46% après l'élaboration de ses olives fraîches, ceci peut être relié à la restructuration et à la naissance de nouvelles molécules réactives, à la nature des flavonoïdes existants dans l'extrait (88,7% de préservation) ou à la présence d'autres antioxydants phénoliques tels que les tannins ou les acides phénoliques. La capacité Scavenger de ces derniers est corrélée positivement avec le nombre de groupements hydroxyles portés sur le cycle aromatique, l'ordre obtenu pour certaines molécules est: acide gallique>acide caféique (53% à 15µg/ml)>acide protocatechique>acide chlorogénique (**Sroka et Cisowski, 2003; Kiliç et Yeşiloğlu, 2013**).

Confrontant les teneurs en composés phénoliques des extraits aux activités Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène, on peut conclure d'autres hétérogénéités;

-La perte de la capacité Scavenger de la variété *Gordal* est plus forte, elle est équivalente à 9 fois la perte en polyphénols totaux et 12 fois la perte en *ortho*-diphenols, ce qui peut suggérer une action antagoniste des composés phénoliques des extraits.

-L'activité Scavenger des extraits d'olives vertes variété *Teffahi* qui ne présente aucune perte, est solidement loin des pertes enregistrées après le procédé (71,19% en polyphénols, 64,58% en flavonoïdes et 67,10% en *ortho*-diphenols), ceci peut être relié à la présence d'autres molécules phénoliques ou l'apparition de structures actives après le traitement.

-Après élaboration, la variété *Sigoise* qui est la plus conservatrice en ces composés phénoliques, note une faible activité Scavenger, statistiquement similaire à celle de la variété *Sevilla*, ceci peut être expliqué par l'effet antagoniste des biophénols présents dans l'extrait brut.

Une autre fois, ces magnitudes peuvent être dues au procédé, à la nature du radical, aux déterminants génétiques et structuraux. Elles nous guident à compléter que l'activité Scavenger contre le H₂O₂ de certains olives vertes confites (*Bouchouk*, *Azzeradj de Seddouk*, *Gordal*) est pratiquement nulle, sa révélation nécessite l'augmentation de la concentration d'extrait.

Selon cette méthode, les valeurs PAOXI des extraits sont illustrées dans le tableau ci dessous.

Tableau N° 12: Les valeurs PAOXI relatives à l'activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène.

Variétés	<i>Gordal</i>	<i>Sevilla</i>	<i>Bouchouk</i>	<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	<i>Azzeradj de Seddouk</i>	<i>Sigoise</i>	<i>Teffahi</i>
Etat frais	0,2378 ^{a,b}	0,2079 ^a	0,3230 ^b	0,5775 ^c	0,2864 ^b	0,3190 ^b	1,0526 ^c
Etat confit	2,2099 ^f	0,3174 ^b	0,5746 ^c	0,1060 ^a	0,6261 ^c	0,8579 ^d	0,3691 ^b

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,000001$.

Parmi les cultivars d'olives vertes confites, la variété *Azzeradj de Tazmalt* qui présente des teneurs faibles en composés phénoliques, marque une forte réactivité particulièrement par rapport aux trois cultivars (*Sevilla*, *Teffahi* et *Sigoise*) qui ont des activités faibles mais des teneurs élevées en polyphénols. Cette observation peut être attribuée au contenu qualitatif et quantitatif des extraits méthanoliques en polyphénols qui, à travers le transfert d'électrons à ce précurseur de radicaux hydroxyles provoque sa neutralisation en molécules d'eau dans un milieu à pH physiologique (Ebrahimzadeh *et al.*, 2010).

Ce paramètre confirme la faible activité Scavenger des olives vertes confites de la variété *Gordal* (riches en flavonoïdes), qui enregistre une réactivité très minime de ses composés phénoliques, nécessitant ainsi, la contribution de plus de deux fractions polyphénoliques à l'unité d'activité Scavenger contrairement aux autres variétés.

Des différences dans la réactivité peuvent être dues à un antagonisme, c'est le cas de l'extrait riche de la variété *Gordal* (PAOXI de 2,29) contre l'extrait de la variété *Azzeradj de Tazmalt* (0,106) qui peut impliquer un synergisme.

II.2.5 Test de blanchiment au β -carotène (Test de décoloration au β -carotène)

La cinétique de décoloration du β -carotène en présence de nos extraits phénoliques et de trois standards (BHA, BHT, α -Tocophérol) ainsi que les pourcentages d'inhibition de l'oxydation de cette provitamine par les extraits sont représentés au niveau la figure N° 26 et la figure N° 27, respectivement (le pourcentage d'inhibition des standards sont figurés dans l'annexe N°2, (o)).

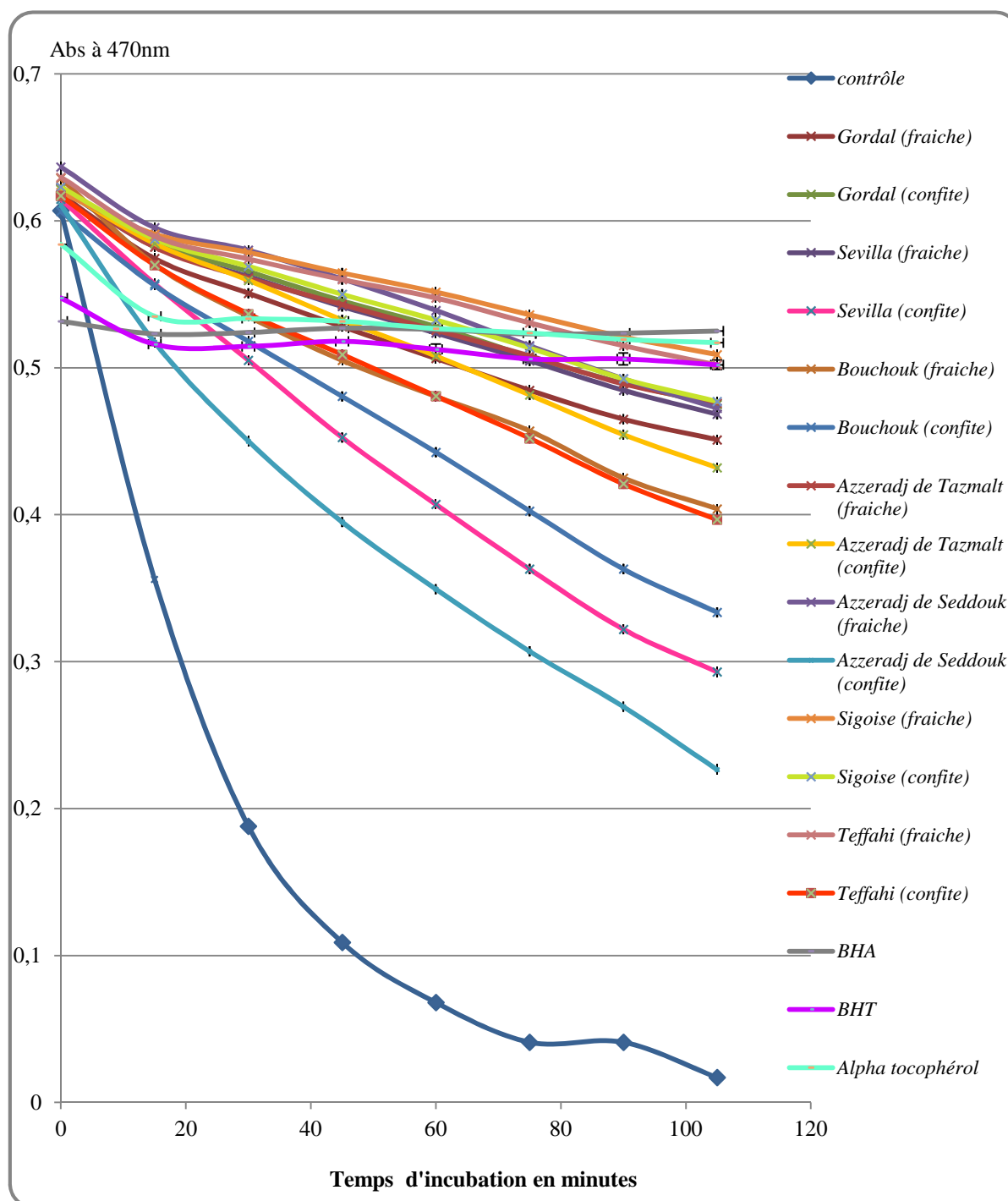


Figure N° 26: Cinétique de décoloration du β -carotène en présence des extraits phénoliques des olives vertes de table (fraîches et confites) et de trois standards (BHA, BHT, α -Tocophérol).

D'après la figure de la cinétique de décoloration du β -carotène, on remarque que les extraits d'olives vertes fraîches et confites exercent un effet protectif contre l'oxydation de

l'acide linoléique et du β -carotène de façon plus au moins graduelle, en comparaison à celle du contrôle qui démontre une chute considérable atteignant une décoloration complète au bout de 75min où l'absorbance du mélange correspondant devient stable (Abs=0,041).

Les standards (BHA, BHT et α -Tocophérol), forment une allure différente à celles des échantillons dont ils marquent une stabilité de l'absorbance tout le long de la période d'incubation, ceci suggère que ces derniers sont plus puissants que nos extraits phénoliques et cela à la même concentration étudiée (7,14mg/ml).

Le quotient de vitesse (en %) de décoloration du β -carotène (Q) évalué après 75min d'incubation, reflète, pour les extraits d'olives fraîches, les pourcentages suivants: 11,85% (*Bouchouk*), 9,02% (*Gordal*), 7,89% (*Azzeradj de Seddouk*), 7,77% (*Sevilla*), 7,57% (*Azzeradj de Tazmalt*), 6,36% (*Teffahi*), 5,36% (*Sigoise*). A leurs tours, les extraits d'olives confites pointent les pourcentages ci-après: 25,63% (*Azzeradj de Seddouk*), 19,57% (*Sevilla*), 15,35% (*Bouchouk*), 11,56% (*Teffahi*), 9,47% (*Azzeradj de Tazmalt*), 7,53% (*Gordal*) et 7,18% (*Sigoise*), tandis que les trois standards enregistrent 8,14% (α -Tocophérol), 6,59% (BHT) et 1,28% (BHA) de décoloration.

Classées dans l'ordre croissant, les valeurs (1-Q) qui peuvent représenter l'efficacité protectrice des extraits d'olives fraîches, contre l'oxydation du β -carotène et de l'acide linoléique, sont 88,15% (*Bouchouk*), 90,98% (*Gordal*), 92,11% (*Azzeradj de Seddouk*), 92,23% (*Sevilla*), 92,43% (*Azzeradj de Tazmalt*), 93,64% (*Teffahi*) et 94,64% (*Sigoise*), alors que les extraits d'olives confites enregistrent 74,37% (*Azzeradj de Seddouk*), 80,43% (*Sevilla*), 84,65% (*Bouchouk*), 88,44% (*Teffahi*), 90,53% (*Azzeradj de Tazmalt*), 92,47% (*Gordal*) et 92,82% (*Sigoise*).

Une baisse très légère de l'efficacité protectrice a été observée pour les deux cultivars *Azzeradj de Seddouk* (17,74%) et *Sevilla* (11,8%), alors que les autres variétés signalent une conservation totale de leurs activités après l'élaboration, particulièrement la variété *Sigoise*.

Comparés aux standards, tous les extraits d'olives vertes fraîches présentent des taux inférieurs à celui du BHA (98,72%) mais certains d'entre eux (olives fraîches variétés, *Sigoise* et *Teffahi*) marquent une efficacité protectrice proche à celle du BHT (93,41%) et légèrement supérieurs à l' α -Tocophérol (91,86%) (Sauf pour les extraits d'olives vertes fraîches des cultivars, *Bouchouk* et *Gordal*).

Une autre fois, les standards (BHA, BHT) enregistrent une supériorité légère par rapport aux extraits d'olives vertes confites, sauf pour les extraits de deux cultivars (*Gordal*, *Sigoise*) qui sont légèrement actifs que l' α -Tocophérol. L'élévation de l'activité peut être due

à la structure des composés phénoliques (qui portent au moins deux groupements hydroxyles) à leurs interactions et à leurs accessibilités (essentiellement les flavonoïdes) (**Laguerre et al., 2007; Han et al., 2012**).

D'une manière générale, les extraits bruts étudiés à la dose de 7,14mg/ml illustrent que les pourcentages d'inhibition de la peroxydation lipidique sont supérieurs à 60% pour les extraits bruts d'olives vertes fraîches et supérieurs à 30% pour les extraits bruts d'olives vertes confites, aussi, ils indiquent que les composés phénoliques des olives vertes s'adaptent bien et agissent fortement en milieu lipophile ce qui est probablement relatif à leurs coefficients de partage.

Les résultats des pourcentages d'inhibition de la décoloration du β -carotène (figure N° 27), montrent des valeurs proches entre les variétés pour l'état frais (*Gordal* (71,69%), *Sevilla* (73,95%) *Azzeradj de Tazmalt* (75,08%), *Azzeradj de Seddouk* (72,17%), *Teffahi* (78,36%), *Sigoise* (81,29%) contrairement à l'état élaboré qui signale des différences significatives ($p < 0,05$) entre les variétés. Les extraits de trois cultivars, *Gordal*, *Azzeradj de Tazmalt* et *Sigoise* ne présentent aucune différences significatives entre les deux états (frais et confit), pour chacune d'elles respectivement.

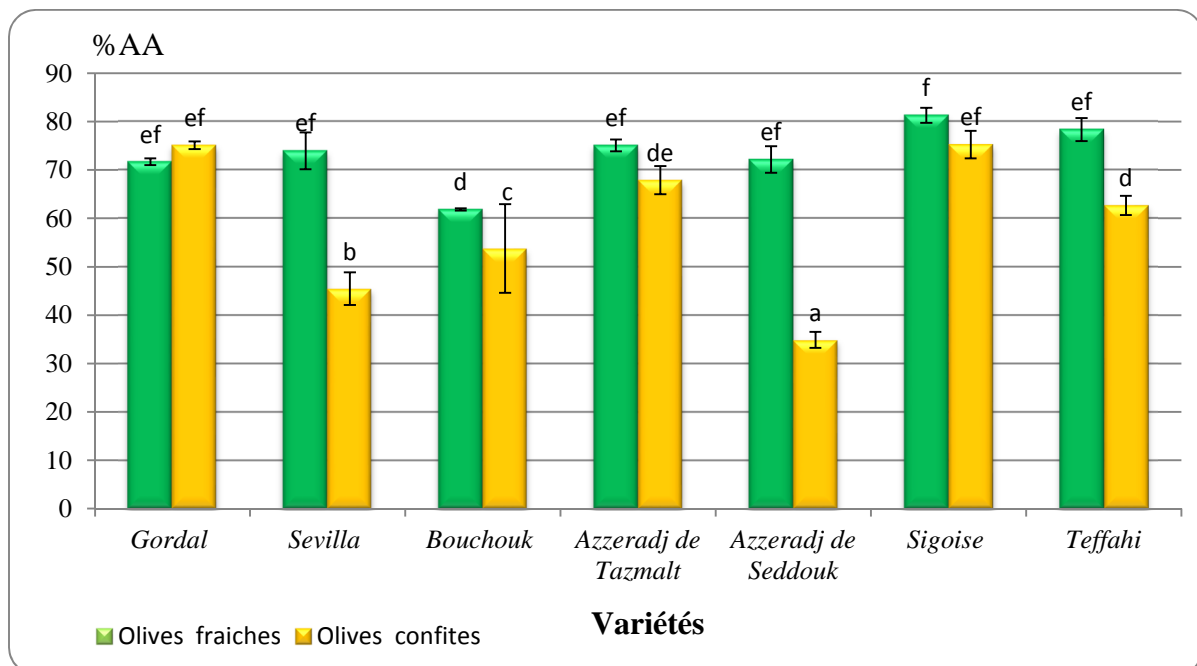


Figure N° 27: Pourcentages d'inhibition de la décoloration du β -carotène exercés par les extraits d'olives vertes de table (fraîches et confites).

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,05$.

Comparés aux données de la littérature, nos extraits phénoliques d'olives fraîches, sont aussi puissants que ceux étudiés par **Alu'datt et al., (2013)** (67%), mais, ils notent des activités légèrement faibles par rapport à d'autres cultivars Algériens d'olives noires fraîches, nommées *Khanfes* (94,45%), *Chemlali* (96,75%), *Farhi* (94,82%) et *Beskri* (87,3%), ce cas est similaire à celui de la même variété (*Bouchouk*) récoltée à la wilaya de Sétif (**Manllah, 2012**), qui montre un écart de 35,41% avec nos olives vertes fraîches (61,86%). Les causes qui peuvent être attribuées à cette hétérogénéité des résultats sont plusieurs, on peut citer la concentration d'extrait adoptée (**Moure et al., 2001**), la variété, le stade de maturité qui définit la teneur en composés phénoliques, l'effet du milieu géographique, du climat, des techniques de culture et du patrimoine génétique (**Alagna et al., 2012**).

D'après **Alu'datt et al., (2013)**, la délipidation de l'extrait entraîne une diminution de la capacité d'inhibition de la décoloration du β -carotène, alors que l'hydrolyse basique de l'extrait délipidé ou l'hydrolyse acide de l'extrait gras provoque le contraire.

Les extraits phénoliques d'olives vertes confites enregistrent les taux suivants: 75,25% (*Sigoise*), 75,14% (*Gordal*), 67,90% (*Azzeradj de Tazmalt*), 62,65% (*Teffahi*), 53,75% (*Bouchouk*), 45,48% (*Sevilla*) et 34,88% (*Azzeradj de Seddouk*).

Considerant l'effet du procédé sur cette activité, on trouve que les pertes sont distribuées d'une manière hétérogène : *Azzeradj de Seddouk* (51,66%), *Sevilla* (38,5%), *Teffahi* (20,04%), *Bouchouk* (13,01%), *Azzeradj de Tazmalt* (9,56%) et *Sigoise* (7,43%), ces deux dernières variétés gardent la totalité de leurs activités après le traitement. Exclusivement, la variété *Gordal* illustre le même pourcentage d'inhibition après l'élaboration de ses olives fraîches, ce qui peut être associé au gain enregistré en flavonoïdes.

Les pertes sont largement éloignées de celles enregistrées pour les polyphénols totaux (sauf pour les variétés, *Sigoise* et *Bouchouk*), les *ortho*-diphenols et les flavonoïdes (sauf pour les cultivars, *Azzeradj de Tazmalt* et *Sigoise*). L'action synergique des extraits mineurs (olives confites variétés, *Azzeradj de Seddouk* et *Bouchouk*) et l'occurrence d'autres molécules polaires restructurées lors du procédé; citant la forme dialdéhyde de l'acide élénolique lié à l'hydroxytyrosol et hydroxytyrosol-acétate, qui présentent une énergie de transfert similaire à celle de l' α -Tocophérol et de l'hydroxytyrosol, peuvent expliquer cette augmentation dans l'activité antioxydante (**Baldioli et al., 1996; Li et al., 2007**).

Une hausse de l'activité inhibitrice a été estimée pour les extraits d'olives vertes confites des variétés, *Gordal*, *Azzeradj de Tazmalt*, *Teffahi*, *Bouchouk* à 39,47%; 33,03%; 27,41% et 15,39% par rapport à la variété *Sevilla* qui présente des teneurs élevées en

polyphénols totaux et en *ortho*-diphénols mais qui est pauvre en flavonoïdes. Ce cas peut être appuyé par le calcul du PAOXI (Tableau N° 13) qui dévoile l'augmentation de la fraction polyphénolique contribuant à l'unité d'activité antioxydante pour la variété *Sevilla* contrairement aux quatre premières variétés.

Tableau N° 13: Les valeurs PAOXI des extraits relatives à l'activité d'inhibition de la décoloration du β -carotène.

Variétés	<i>Gordal</i>	<i>Sevilla</i>	<i>Bouchouk</i>	<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	<i>Azzeradj de Seddouk</i>	<i>Sigoise</i>	<i>Teffahi</i>
Etat frais	0,2987 ^f	0,2633 ^e	0,0554 ^{a,b}	0,1612 ^c	0,3364 ^g	0,2672 ^e	0,2109 ^d
Etat confit	0,0725 ^b	0,1613 ^c	0,0543 ^{a,b}	0,0529 ^b	0,0347 ^a	0,2480 ^e	0,0760 ^b

Les lettres variées illustrent une différence significative à $p < 0,05$.

D'autre part, la richesse de ces premières variétés en flavonoïdes qui peuvent exercer une synergie positive avec le β -carotène (rutine, quercétine) (**Laguerre et al., 2007; Han et al., 2012**), peut expliquer leurs réactivité. Ces composés phénoliques, qui contiennent de multiples groupes hydroxyles, ont une activité supérieure à celles des acides phénoliques car le degré d'insaturation et le caractère lipophile du système (émulsion au β -carotène) peut influencer sur leurs cinétiques et les mécanismes de réduction des radicaux peroxydes (**Robards et al., 1999**). L'ordre du potentiel de certains flavonoïdes est donné comme suit lutéoline > quercétine > rutine > catéchine (**Moure et al., 2001**).

Nikolic (2007) a prouvé la présence d'une corrélation linéaire entre la capacité antioxydante et les propriétés chimiques des antioxydants phénoliques (énergies de l'orbital moléculaire et l'enthalpie de dissociation de la liaison -OH), qui est relative à la réduction de la charge d'atome d'hydrogène, sans interaction avec les radicaux peroxydes (ROO°) (**Nikolic, 2007**).

Particulièrement, tous les extraits d'olives vertes confites divulguent nettement une concordance entre les teneurs en flavonoïdes et les capacités d'inhibition de l'oxydation du β -carotène, ce qui peut entraîner une meilleure corrélation et contribuer par la suite à leur adoption comme des briseurs de chaînes contre la lipoxydation des huiles et des corps gras alimentaires.

De la totalité de nos résultats obtenus, on peut déduire que les extraits d'olives confites des trois cultivars (*Teffahi*, *Azzeradj de Seddouk* et *Gordal*) et aussi ceux d'olives fraîches et confites des deux variétés *Azzeradj de Tazmalt* et *Bouchouk*, ont des activités plus fortes en

milieu émulsionné contrairement à celles exercées en milieu aqueux, ceci peut être expliqué par le phénomène du ‘paradoxe polaire’ caractérisé par l’interaction coopérative et l’accumulation des antioxydants à l’interface huile-eau, protégeant ainsi contre la peroxydation (Madrona *et al.*, 2009; Fernández-Bolaños *et al.*, 2012; Santana-Méridas *et al.*, 2012).

II.3 Corrélation entre les capacités antioxydantes et les teneurs en composés phénoliques des échantillons

Le tableau N° 14 illustre les coefficients de corrélation (r) déduits des courbes reliant l’activité antioxydante (CRF, ASDPPH° (EC₅₀), ASHO° (EC₅₀), IDBC, ASH₂O₂, CRM) à la teneur des échantillons en différents composés phénoliques (polyphénols totaux, flavonoïdes, *ortho*-diphenols) (Annexe N° 2, (p)).

Tableau N° 14: Coefficients de corrélation entre l’activité antioxydante et la teneur en composés phénoliques des échantillons d’olives vertes de table.

Activités antioxydantes	CRF	ASDPPH° (EC ₅₀)	ASHO° (EC ₅₀)	ASH ₂ O ₂	CRM	IDBC
Teneurs						
Polyphénols totaux (mg EAG/100g MS)	0,97449*	-0,7723*	-0,7629*	0,74932*	0,90592*	0,68045*
Flavonoïdes (mg EQ/100g MS)	0,68656*	-0,6501*	-0,5705*	0,40475ns	0,78420*	0,86293*
<i>Ortho</i> -diphenols (mg EAC/100g MS)	0,96036*	-0,7192*	-0,7470*	0,85291*	0,96434*	0,61974*

*; corrélation linéaire significative à $p < 0,05$. ns: corrélation linéaire non significative à $p < 0,05$.

Ces résultats montrent que les activités antioxydantes dans leurs totalités, sont dues essentiellement à la teneur en polyphénols totaux des différents extraits, plus particulièrement envers la capacité réductrice au fer ferrique ($r=0,974$) et la capacité réductrice aux ions molybdate ($r=0,905$) dont une certaine proportionnalité est observée, ce qui est en accord avec les conclusions de Sahan *et al.*, (2013).

Dans cette étude, tous les EC₅₀ (ASDPPH°, ASHO°) des extraits dévoilent une relation linéaire inversement proportionnelle aux teneurs des composés phénoliques

(polyphénols, flavonoïdes, *ortho*-diphenols), ce qui déduit une liaison entre les valeurs les plus fortes avec les teneurs les plus faibles.

La relation entre la teneur en polyphénols totaux des échantillons et les valeurs EC_{50} de l'activité Scavenger contre le DPPH°, dévoile une corrélation négative et linéaire qui est statistiquement significative ($r=-0,772$, $r^2=0,596$) et proche à celle évoquée par **Sousa *et al.*, (2008)** ($r^2=0,573$), par **Piscopo *et al.*, (2014)** ($r=0,769$) pour les olives vertes séchées et par **Malheiro, (2010)** ($r^2=0,617$) pour les olives vertes Portugaises.

D'autre part, une corrélation plus intense est notée entre la teneur en polyphénols totaux et la capacité réductrice au fer ferrique ($r^2=0,949$) comparativement à celle déduite par **Sousa *et al.*, (2008)** ($r^2=0,639$), ce qui peut être relié aux caractéristiques variétales, à l'origine et à la méthode d'extraction qui peuvent influencer la composition de l'extrait et la nature des composés phénoliques.

Les polyphénols totaux de nos olives vertes (fraîches et confites) participent fortement à la protection du β -carotène ($r=0,680$, $r^2=0,463$) comparativement aux olives fraîches d'origine Turque ($r=0,360$) (**Baiano *et al.*, 2009**), mais elle est faible devant les olives noires du même pays ($r^2=0,828$) (**Sezai, 2009**), ceci peut être lié à l'influence des cultivars, du milieu géographique, du procédé technologique et du stade de maturité sur la composition qualitative et quantitative en antioxydants (**Obied *et al.*, 2008**).

La corrélation entre l'activité Scavenger du radical hydroxyle et les teneurs en polyphénols totaux de nos extraits est plus forte ($|r|=0,7629$) comparativement à celle des olives sauvages qui marquent un coefficient de corrélation de 0,273 (**Góis Diogo, 2013**), ceci peut élucider les variations énormes des pratiques culturelles et les méthodes adaptées à la culture de l'olivier.

Parmi les biophénols, les *ortho*-diphenols des échantillons d'olives confites des sept cultivars, participent efficacement à l'activité antioxydante d'un pourcentage de 96,43%, 96,03%, 85,29%, 74,70% et 71,92% pour CRM, CRF, ASH_2O_2 , $ASHO^\circ$, $ASDPPH^\circ$ respectivement, à l'exception de celui du test de décoloration du β -carotène qui est moyennement élevé (61,97%). La coopération des flavonoïdes à la capacité d'inhibition de la décoloration du β -carotène est statistiquement, plus remarquable (86,29%), elle peut être due à leurs actions synergiques établie en milieu émulsionné. Il est à citer que la présence d'un *O*-hydroxyle dans le cycle B (quercétine, lutéoline), diminue l'énergie de dissociation de la liaison -OH par conséquent, facilite le transfert d'atome d'hydrogène aux radicaux peroxydes (**Li *et al.*, 2007**).

L'activité antioxydante des flavonoïdes contre le H₂O₂, montre une corrélation non significative ($r=0,404$), qui peut être attribuée à leur faible réactivité ou au taux faible de participation des échantillons dont seulement 4 échantillons/ un total de 14 extraits ont des activités élevées (olives fraîches variétés *Gordal*, *Sevilla*, *Azzeradj de Seddouk*, *Sigoise*). Ceci peut être expliqué aussi par:

- les teneurs très éloignées entre les échantillons et/ou l'existence des différences tangibles dans la composition phénolique des extraits qui sont affectés aux différents génotypes (**Terpinc et al., 2012**);

- l'altération de la structure et la disponibilité des groupements hydroxyles;

- la complexité de la cinétique réactionnelle (**Terpinc et al., 2012**);

- l'intervention des mécanismes de coopération (olives fraîches variété *Bouchouk*) et d'antagonisme (olives vertes confites variété *Azzeradj de Tazmalt*) pour les extraits possédant la même teneur en polyphénols mais enregistrant des capacités statistiquement différentes (**Djeridane et al., 2006**; **Terpinc et al., 2012**); Ce dernier cas est observé à travers tous les tests appliqués.

Par ailleurs, ces faibles proportionnalités peuvent être appuyées par le partage des échantillons qui produit un coefficient de corrélation hautement significatif pour l'état frais, qui est évalué à 0,814 et 0,910 pour l'activité Scavenger contre le H₂O₂ et le radical HO° respectivement, alors que les olives confites marquent un coefficient de 0,361 et 0,627 consécutivement pour les deux test, engendrant ainsi à la perte de la corrélation d'un facteur de 2,25 (ASH₂O₂) et 1,35 (ASHO°), ce qui peut expliquer l'effet néfaste du procédé technologique.

Cette méthode est approximative, elle peut être utilisée pour déduire la puissance d'activité pour les variétés analysées. La meilleure méthode d'investigation de la capacité antioxydante est celle possédant une corrélation plus forte (**Gorinstein et al., 2003**), d'après le tableau ci-dessus, on peut conclure que la capacité réductrice du fer ferrique ($r=0,974$), peut servir comme indicateur significatif et représentatif du potentiel antioxydant de nos olives avec la participation forte des *ortho*-diphénols (96,03%) et assez élevée pour les flavonoïdes (68,04%). Ce cas est similaire à celui des olives '*Alcaparra*' étudiées par **Sousa et al., (2006)**.

II.4 Corrélation entre les activités antioxydantes des échantillons

L'analyse seulement d'une activité antioxydante ne permet pas de refléter exactement, l'habilité des antioxydants in vitro dans les milieux homogène ou hétérogènes (**Hayes et al., 2011**), pour cela différents tests ou indicateurs de criblage d'antioxydants sont utilisés.

- Activité antiradicalaire contre les radicaux DPPH°, HO° et le test à la décoloration du β-carotène, qui impliquent un transfert d'atome d'hydrogène,
- CRF, CRM, ASH₂O₂ impliquant un transfert l'électron singulier. Le tableau N° 15 illustre le coefficient de corrélation obtenu entre les différentes activités. La matrice de corrélation est illustrée au niveau de l'annexe N°2 (q).

Tableau N° 15: Coefficients de corrélation entre les activités antioxydantes des extraits phénoliques de sept variétés d'olives vertes de table (fraîches et confites).

Activités antioxydantes	ASDPH° (EC ₅₀)	CRF	ASHO° (EC ₅₀)	CRM	ASH ₂ O ₂
ASDPH° (EC ₅₀)	1				
CRF	-0,7592653*	1			
ASHO° (EC ₅₀)	0,77028597*	-0,72806878*	1		
CRM	-0,72608582*	0,95453762*	-0,68807361*	1	
ASH ₂ O ₂	-0,59358331*	0,84194608*	-0,48188783 ^{ns}	0,7948312*	1
IDBC	-0,74550417*	0,61866119*	-0,5647311*	0,63898066*	0,44247124 ^{ns}

*; Corrélation linéaire significative à $p < 0,00001$. ns : corrélation linéaire non significative à $p < 0,00001$.

L'existence d'une corrélation entre les différents essais, indique que les différents échantillons d'olives vertes (fraîches et confites), impliquent probablement fort, des mécanismes et des caractéristiques réactionnelles multiples (**Hayes et al., 2011**) pour une composition qualitative proche, malgré l'effet de la variété et/ou du procédé sur la quantités des composés phénoliques présents dans les extraits.

Ces résultats dévoilent la participation et la concordance des composés phénoliques envers différents radicaux (oxydants (Fe³⁺, Mo (VI)), DPPH°, HO°, H₂O₂) dans le milieu aqueux aussi bien que le milieu organique, dont la plus forte combinaison enregistré est celle reliant CRM à CRF ($r=0,954$), alors que l'association entre les deux milieux (émulsionné et aqueux), produit une meilleure corrélation (négative) entre l'activité Scavenger contre le radical DPPH° (EC₅₀) et l'inhibition de la décoloration du β-carotène ($|r|=0,745$), $p < 0,00001$).

La corrélation la plus puissante est observée pour le couple (CRF, CRM) ($r=0,973$), ceci renseigne que la réactivité des antioxydants phénoliques qui présentent probablement le même mécanisme d'action (**Alothman et al., 2009**), est particulièrement orienté vers ces deux activités. Autrement, la capacité réductrice au fer ferrique montre des corrélations significativement fortes par rapport au test du phosphomolybdate comparativement aux autres corrélations, ceci confirme l'utilisation de ce premier dans la détermination de l'activité antioxydante des olives et l'habilité de tous les composés phénoliques au transfert d'électron.

L'existence d'une relation linéaire faible pour les deux couples (ASDPPH°, ASH₂O₂) et (ASHO°, IDBC), suggère que certains composés phénoliques et/ou non phénoliques, ont l'habilité à réagir fortement avec l'un des radicaux et non pas avec les autres (**Fu et al., 2011**), et que leur comportement et leur polarité peuvent être affectés dans le milieu émulsionné (**Terpinc et al., 2012**), aussi, l'absence d'une corrélation significative pour les deux combinaisons (ASHO°, ASH₂O₂) et (IDBC, ASH₂O₂) peut être reliée à la faible participation des flavonoïdes pour la neutralisation du peroxyde d'hydrogène ($r=0,404$) ou à la perte des molécules actives suite au procédé d'élaboration.

D'une autre façon, la contribution des composés phénoliques de chaque échantillon aux activités Scavenger des deux couples (ASH₂O₂, ASDPPH°) et (ASHO°, IDBC) est faible, elle est estimée pour ces derniers à (44,48%, 45,84%) et (38,42%, 43,08%) et cela pour les deux activités énumérées respectivement.

Ces déterminations de l'activité antioxydante sont des estimations apparentes car des composés non phénoliques peuvent participer à l'action synergique ou additive de l'extrait méthanolique (**Babbar et al., 2011**).

Les valeurs de l'Index Relatif de Capacité Antioxydante (RACI), qui représentent les scores moyens des activités antioxydantes de chaque échantillon, sont calculées selon la méthode de **Sun et Tanumihardjo, (2007)** (Annexe N° 3, (a)), elles sont illustrées dans la figure N° 28.

Le RACI est validé comme une référence pour ranger les échantillons selon leurs potentiel antioxydant qui découle de la combinaison de toutes les méthodes utilisées, car il rend la comparaison plus fiable des données qui doivent suivre une distribution normale.

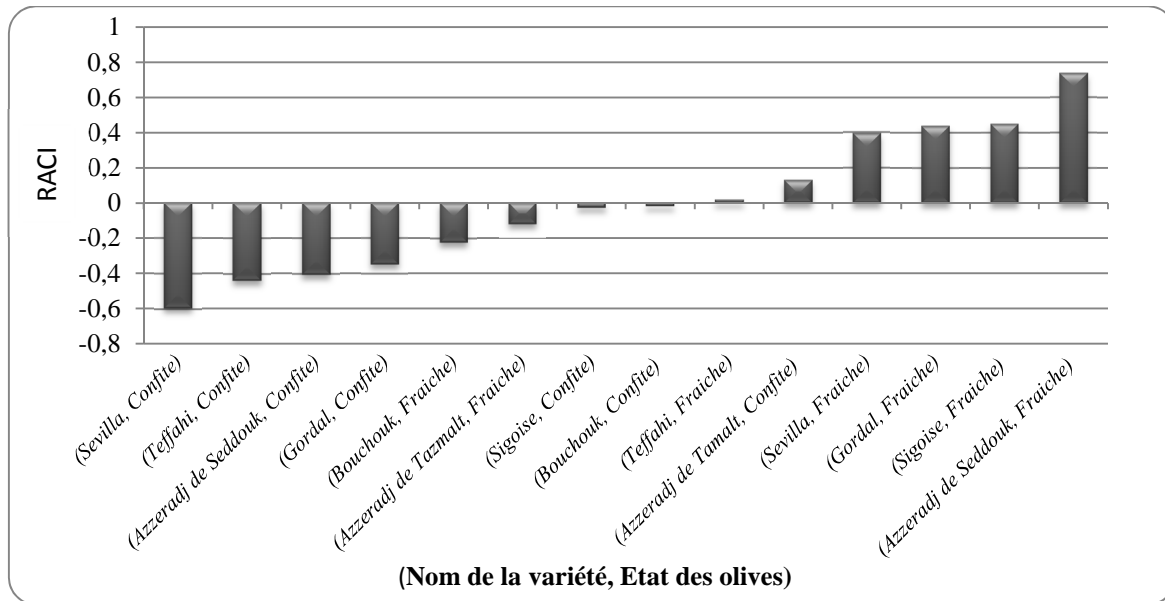


Figure N° 28: Représentation graphique des valeurs RACI pour les différents échantillons des olives vertes de table (fraîches et confites).

De cette figure on peut affirmer que l'extrait des olives vertes fraîches de la variété *Azzeradj de Seddouk* marque la supériorité dans sa contribution à la totalité des tests, mentionnant un RACI de +0,737 alors que l'extrait des olives vertes confites, variété *Sevilla*, ayant le tiers de la teneur en polyphénols totaux, représente la plus faible valeur RACI (-0,594). L'ordre de classification peut être donné comme suit: [(*Sevilla*, confite), -0,594] < [(*Teffahi*, confite), -0,436] < [(*Azzeradj de Seddouk*, confite), -0,403] < [(*Gordal*, confite), -0,347] < [(*Bouchouk*, fraîche), -0,221] < [(*Azzeradj de Tazmalt*, fraîche), -0,118] < [(*Sigoise*, confite), 0,026] < [(*Bouchouk*, confite), -0,018] < [(*Teffahi*, fraîche), 0,018] < [(*Azzeradj de Tazmalt*, confite), 0,129] < [(*Sevilla*, fraîche), 0,394] < [(*Gordal*, fraîche), 0,438] < [(*Sigoise*, fraîche), 0,449] < [(*Azzeradj de Seddouk*, fraîche), 0,737].

Parmi les extraits des olives vertes élaborées, seule la variété *Azzeradj de Tazmalt*, enregistre une valeur positive sur sa contribution à la capacité totale des activités antioxydantes, ceci peut être élucidé par la diversité de ses composés phénoliques, qui diffèrent par leurs structures, leurs quantités et leurs réactivités.

Cette relation de proportionnalité ne compromet pas nécessairement l'activité *in vivo* dans les milieux biologiques (**Hayes et al., 2011**) mais les six derniers échantillons n'échappent pas à être considérés comme des antioxydants puissants dans les milieux acido-basiques, hétérogènes ou homogènes, envers différents cibles de radicaux libres.

CONCLUSION

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A l'issue des résultats de la caractérisation quantitative, l'olive à travers ses composés phénoliques, constitue une source prometteuse en molécules bioactives bénéfiques à la santé humaine. Le procédé technologique des olives vertes contribue significativement à la perte en ces composés d'une manière plus ou moins importante et qui dépend de la variété.

D'après les données énumérées, la variété *Sigoise* subit les pertes plus faibles en polyphénols (14,17%), en flavonoïdes (5,93%) et en *ortho*-diphenols (13,92%), contre le cultivar *Azzeradj de Seddouk* qui accuse les pertes les plus importantes (95,01%, 97,85% et 97,85% respectivement). Les autres variétés dévoilent des pertes assez élevées allant de 62,74% à 74,54% pour les polyphénols totaux, de 66,07% à 77,83% pour les *ortho*-diphenols et de 60,33% à 73,57% pour les flavonoïdes, exception faite pour les deux variétés, *Bouchouk* et *Azzeradj de Tazmalt* qui ne perdent que 17,43% en polyphénols et 11,27% en flavonoïdes respectivement.

L'étude de l'activité antioxydante des extraits phénoliques en milieu aqueux illustre des activités antioxydantes variables en fonction des variétés et des états frais et confit;

En premier, la capacité réductrice des ions Fe^{2+} est beaucoup plus importante chez la variété *Sigoise*. Le procédé d'élaboration n'affecte pas la capacité réductrice de la variété *Bouchouk* qui présente une activité faible. Une réactivité (baisse du PAXOI) plus remarquable est notée pour les olives confites des deux variétés *Teffahi* et *Azzeradj de Tazmalt* par rapport au cultivar *Gordal* qui renferme des teneurs en composés phénoliques plus élevées comparativement aux deux variétés citées.

En second lieu, la capacité réductrice aux ions Mo (VI) démontre des pertes variables pour les différentes variétés. Les meilleures activités antioxydantes sont enregistrées pour la variété *Azzeradj de Seddouk* (état frais) et *Sigoise* (état confit). Le traitement au Style espagnol, entraîne une élévation de la réactivité de la variété *Azzeradj de Tazmalt* sur la réduction des ions molybdate d'un facteur de 1,89 plus élevé par rapport au cultivar *Gordal*.

Tous les cultivars subissent des pertes considérables en activité Scavenger contre le radical DPPH° à l'exception de la variété *Bouchouk* qui enregistre une augmentation de 32,24%. Les olives confites de la variété *Sigoise* qui ne perd que 13,12% de sa capacité antioxydante (taux similaire à celui de la perte en polyphénols totaux), marque la supériorité devant toutes les autres variétés dont son potentiel antioxydant (EC_{50}) reste inchangeable après le traitement ($EC_{50}=0,316$ (état frais), $EC_{50}=0,386$ (état élaboré)).

Le test à l'activité Scavenger contre le radical hydroxyle, a dévoilé des effets très significatifs entre les variétés et leurs états respectifs. La meilleure capacité antiradicalaire a été enregistrée pour le cultivar *Sigoise* (olives confites) qui préserve 68% après son élaboration, ceci est confirmé par la détermination d'EC₅₀ qui dénote un potentiel plus fort (4,39) comparativement aux autres cultivars d'olives vertes confites.

Le procédé technologique influe fortement sur l'activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène à l'exception de l'extrait d'olives confites de la variété *Azzeradj de Tazmalt* qui détient le grand pourcentage (34,11%), ainsi une élévation sensible de son activité Scavenger a été détectée (38,46%) par rapport à l'état frais. Cette variété montre une réactivité accrue comparativement aux autres cultivars d'olives confites, particulièrement contre la variété *Gordal* qui exige plus de 20 fractions polyphénoliques pour contribuer à la même réactivité.

Concernant la capacité antioxydante en milieu émulsionné (inhibition de la décoloration du β -carotène), tous les extraits montrent une conservation totale de leurs potentiel protecteur après 75min d'incubation. Les grands écarts enregistrés entre les deux états sont pour les deux variétés *Azzeradj de Seddouk* (17,7%) et *Sevilla* (11,8%). Les deux variétés, *Sigoise* et *Gordal*, révèlent des efficacités protectrices presque similaires à celles du BHA et du BHT mais légèrement supérieure à celle de l' α -tocophérol. Les variétés d'olives fraîches dévoilent des pourcentages d'inhibition de la décoloration presque similaires, contrairement à l'état confit qui engendre des différences significatives entre les variétés. L'élaboration de trois cultivars (*Gordal*, *Azzeradj de Tazmalt* et *Sigoise*) n'influe pas significativement sur cette activité ce qui peut être due à leurs contenus en flavonoïdes. Tous les échantillons montrent des activités inhibitrices très différentes de celles en milieu aqueux, ce qui peut être lié à leurs teneurs en flavonoïdes qui sont de forts synergistes ou au phénomène du paradoxe polaire.

Les corrélations étudiées signalent la participation accrue des polyphénols totaux au pouvoir réducteur ($r=0,974$) et au test du phosphomolybdate ($r=0,9059$), alors que les flavonoïdes contribuent fortement à l'inhibition de décoloration du β -carotène contrairement au *ortho*-diphenols qu'ils l'ont pour le deuxième essai.

La relation appliquée entre les capacités antioxydantes, résume que le pouvoir réducteur peut être utilisé comme un indicateur du potentiel antioxydant de nos olives vertes.

Enfin, le calcul du RACI qui relie toutes les activités antioxydantes, fait ressortir la classification des olives vertes fraîches variété *Azzeradj de Seddouk* en premier rang.

En définitif, le principal avantage des méthodes utilisées pour la mesure de la capacité antioxydante est qu'elles mesurent la disparition du substrat et non pas la formation d'une multitude de produits d'oxydation, ce qui ne permet pas de renseigner sur l'état d'oxydation de manière directe et non biaisée.

Perspectives

Cette étude peut être complétée par différentes approches, dont il ya lieu de;

- Cibler les étapes engendrant des pertes en composés phénoliques, et évaluer leurs taux depuis la récolte à la fin du traitement,
- Minimiser les pertes en ces substances bioactives par une optimisation efficace du procédé technologique ou l'apport d'une nouvelle méthode d'élaboration,
- Caractériser par des techniques plus performantes (HPLC, GC-MS, RMN) tous les composés phénoliques existants dans l'extrait et leurs prévalence, détecter d'éventuelle relation d'antioxydation avec les autres composants d'olives vertes (vitamine E, β -carotène, acide oléique, polyols, ascorbate, terpènes, anthocyanes, tannins,..) pour se rapprocher de l'activité réelle,
- Découvrir les modifications structurelles apportées par le procédé espagnol (alcalinisation, fermentation, stockage) et sélectionner les molécules réactives.
- Découvrir par des tests in vivo, leurs perméabilités cellulaires, leurs capacités de coordination et leurs résistances aux enzymes de dégradation,
- Analyser in vivo et déduire la présence de métabolites secondaires à effet pro-oxydant, mutagène ou tératogène, ainsi que leurs voies d'élimination possibles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Ajila, C.-M., & Brar, S.-K., (2012). Chapter 16: Role of Dietary Antioxidants in Cancer, In: Nutrition, Diet and Cancer, Shankar, S. et Srivastava, R.K. (Eds.), *Springer Science & Business Media B.V.* pp. 384-404.

Alagna, F., Mariotti, R., Panara, F., Caporali, S., Urbani, S., Veneziani, G., Esposto, S., Taticchi, A., Rosati, A., Rao, R., Perrotta, G., Servili, M. & Baldoni, L. (2012). Olive phenolic compounds: Metabolic and transcriptional profiling during fruit development. *BMC Plant Biology*, 12, 1-19.

Alais, C., Linden, G. & Miclo, L., (2008). Cours: Biochimie alimentaire, 6ème édition de l'abregé, Dunod, Paris. pp. 67-126.

Al-Jaber, N.-A., Awaad, A.-S. & Moses, J.-E. (2011). Review on some antioxidant plants growing in Arab world. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 293–307.

Alothman, M., Bhat, A. & Karim, A.A. (2009). Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. *Food Chemistry*, 115, 785–788.

Alu'datt, M.-H., Rababah, T., Ereifej, K. & Alli, A. (2013). Distribution, antioxidant and characterisation of phenolic compounds in soybeans flaxseed and olives. *Food Chemistry*, 139, 93–99.

Alves, M., Gonçalves, T. & Quintas, C. (2012). Microbial quality and yeast population dynamics in cracked green table olives' fermentations. *Food Control*, 23, 363-368.

Amić, D., Davidović-Amić, D., Bešlo, D., Rastija, V., Lučić, B. & Trinajstić, N. (2007). SAR and QSAR of the Antioxidant Activity of Flavonoids. *Current Medicinal Chemistry*, 14, 827-845.

Amiot, M.-J., Friet, A. & Macheix, J. (1986). Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 34, 823–826.

Apak, R., Güçlü, K., Demirata, B., Özyürek, M., Esin Çelik, S., Bektaşoğlu, B., Berker, K.-I. & Özyurt, D. (2007). Review: Comparative Evaluation of Various Total Antioxidant Capacity Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. *Molecules*, 12, 1496-1547.

Apak, R., Gorinstein, S., Böhm, V., Schaich, M.K., Özyürek, M. & Güçlü, K. (2013). Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). *Pure Applied chemistry*, 85, 957–998.

Aponte, M., Ventorino, V., Blaiotta, G., Volpe, G., Farina, V., Avellone, G., Lanza, C.M. & Moschetti, G. (2010). Study of green Sicilian table olive fermentations through microbiological, chemical and sensory analyses. *Food Microbiology*, 27, 162–170.

Argenson, C. & Laurent, A. (2008). Les Bonnes Pratiques d'Hygiène pour l'élaboration des Olives de France. 1ère version (Afidol). pp. 29.

Arroyo-López, F.-N., Bautista-Gallego, J., Durán-Quintana, M.-C. & Garrido-Fernández, G. (2008). Effects of ascorbic acid, sodium metabisulfite and sodium chloride on freshness retention and microbial growth during the storage of Manzanilla-Aloreña cracked table olives. *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie*, 41, 551–560.

Arroyo-López, F.-N., Bautista-Gallego, J., Segovia-Bravo, K.-A., García-García, P., Durán-Quintana, M.-C., Romero, C., Rodríguez-Gómez, F. & Garrido-Fernández, A. (2009). Instability profile of fresh packed “seasoned” Manzanilla-Aloreña table olives. *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie - Food Science and Technology*, 42, 1629–1639.

Arroyo-López, F.N., Bautista-Gallego, J., Rodríguez-Gómez, F. & Garrido-Fernández, A. (2010). Predictive microbiology and table olives. In: Current Research Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, Méndez-Vilas A. (Ed.), pp 1453.

Arslan, D. & Özcan, M.-M. (2011). Phenolic profile and antioxidant activity of olive fruits of the Turkish variety “Sarulak” from different locations. *Grasas y Aceites*, 62, 453-461.

Aruoma, O.I. (2003). Review: Methodological considerations for characterizing potential antioxidant actions of bioactive components in plant foods. *Mutation Research* 523-324, 9–20.

5

Babbar, N., Oberoi, H.-S., Uppal, D.-S. & Patil, R.-T. (2011). Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. *Food Research International*, 44, 391–396.

Baiano, A., Gambacorta, G., Terracone, C., Previtali M.-A. & La Notte, E. (2009). Characteristics of drupes, phenolic content and antioxidant capacity of Italian olive fruits. *Journal of Food Lipids*, 16, 209-226.

Balatsouras, G., Tsibri, A., Dalles, T. & Doutsias, G. (1983). Effects of Fermentation and Its Control on the Sensory Characteristics of Conservolea Variety Green Olives. *Applied and Environmental Microbiology*, 46, 68-74.

Balatsouras, G. (1997). Chapitre 8: méthodes d'élaboration des olives de table. In : Encyclopédie de l'olivier, conseil oléicole international (Ed.). Edition COI. pp. 297-341.

Baldioli, M., Servili, M., Perretti, G. & Montedoro, G.F. (1996). Antioxidant Activity of Tocopherols and Phenolic Compounds of Virgin Olive Oil. *Journal of American Oil Chemistry and Society*, 73, 1589-1593.

Bari, A., Martin, A., Boulouha, B., Gonzalez-Andujar, J.-L., Barrano D., Ayad G. & Padulosi S. (2003). Use of fractals and moments to describe olive cultivars. *Journal of Agriculture Science*, 141, 63-71.

Bastoni, L., Bianco, A., Piccionni, F. & Ucella, N. (2001). Biophenolic profil in olives by nuclear magnetic resonance. *Food Chemistry*, 73, 145-151.

Bautista-Gallego, J., Arroyo López, F.-N., Romero, G.V., Rodríguez-Gómez, F., García García, P. & Garrido Fernández, A. (2011a). Chloride salt mixtures affect Gordal cv. green Spanish-style table olive fermentation. *Food Microbiology*, 28, 1316-25.

Bautista-Gallego, J., Arroyo-López, F.-N., López-López, A. & Garrido-Fernández, A. (2011b). Effect of chloride salt mixtures on selected attributes and mineral content of fermented cracked Aloreña olives. *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie - Food Science and Technology*, 44, 120-129.

Bekhouche, F. (2006). Bactéries lactiques du lait cru de vache et Microorganismes pectinolytiques des olives noires et vertes: Isolement et Identification biochimique, évaluation et Optimisation de la production d'enzyme polygalacturonase. Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine. pp. 2-116.

Belitz, H.-D., Grosch, W. & Schieberle, P. (2009). Chapter 17: Vegetables and Vegetable Products. Edition Food Chemistry & Springer. pp. 770- 806.

Bendini, A., Bonoli, M., Cerretani, L., Biguzzi, B., Lercker, G., & Toschi, T. G. (2003). Liquid-liquid and solid-phase extractions of phenols from virgin olive oil and their separation by chromatographic and electrophoretic methods. *Journal of Chromatography A*, 985, 425-433.

Ben Othman, N., Roblain, D., Thonart, P. & Hamdi, M. (2008). Tunisian table olive phenolic compounds and their antioxidant capacity. *Journal of Food Science*, 73, C235-40.

Ben Othman, N., Roblain, D., Chammen, N., Thonart, P. & Hamdi, M. (2009). Antioxidant phenolic compounds loss during the fermentation of Chétoui olives. *Food Chemistry*, 116, 662-669.

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

Blekas, G., Vassilakis, C., Harizanis, C., Tsimidou, M., Boskou, D.-G. (2002). Biophenols in table olives. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 3688-92.

Borzillo, A., Iannotta, N. & Ucella, N. (2000). Oinotria table olives: quality evaluation during ripening and processing by biomolecular components. *European Food Research and Technology*, 212, 113-121.

Boskou, G., Fotini, N., Salta, Chrysostomou, S., Mylona, A., Chiou, A. & Andrikopoulos, N.K. (2006). Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. *Food Chemistry*, 94, 558-564.

Bourgeois, C. (2003). Les vitamines dans les industries agroalimentaires. Edition Tec & Doc, Lavoisier. pp. 132, 140.

- Brahmi, F., Mechri, B., Dhibi, M. & Hammami, M. (2013).** Variations in phenolic compounds and antiradical scavenging activity of *Olea europaea* leaves and fruits extracts collected in two different seasons. *Industrial Crops and Products*, 49, 256–264.
- Brahmi, F., Mechri, B., Dhibi, M. & Hammami, M. (2014).** Variation in antioxidant activity and phenolic content in different organs of two Tunisian cultivars of *Olea europaea* L. *Acta Physiologiae Plantarum*, 36, 169–178.
- Branger, A., Richer, M.M. & Roustel, S. (2007a).** Alimentation et processus technologique. Ed Educagri.Dijon. pp. 204.
- Branger, A., Richer, M.M. & Roustel, S. (2007b).** Microbiologie et alimentation. Edition Educagri. pp. 234.
- Brenes, M., Rejano, L., Garcia, P., Sanchez, A.-H. & Garrido, A. (1995).** Biochemical changes in phenolic compounds during Spanish-style green olive processing. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 43, 2702-2706.
- Brenes, M. & de Castro, A. (1998).** Transformation of oleuropein and its hydrolysis products during Spanish-style green olive processing. *Journal of Science Food and Agriculture*, 77, 353-358.
- Brenes, M., García A., De los Santos, B., Medina, E., Romero, C., de Castro, A. & Romero, F. (2011).** Olive glutaraldehyde-like compounds against plant pathogenic bacteria and fungi. *Food Chemistry*, 125, 1262–1266.
- Briante, R., La Cara, F., Febbraio, F., Patumi, M., Nucci, R. (2002).** Bioactive derivatives from oleuropein by a biotransformation on *Olea europaea* leaf extracts. *Journal of Biotechnology*, 93, 109–119.
- Bruneton, J. (1999).** Pharmacognosy phytochemistry medicinale plants. 2ème édition Lavoisier interept. pp. 142-603.
- Bruneton. (2002).** Phytothérapie, les données de l'évaluation. Edition Tec&Doc, Lavoisier EM inter. pp. 174, 175.
- Bukhari, S.-M., Simic, N., Latif, H.-L., Siddiqui, & Ahmad, V.-U. (2013).** Determination of Antioxidant Activity of Crambe Cordifolia. *World Applied Sciences Journal*, 22, 1561-1565.

Г

- Cai, Y., Luob, Q., Sunc, M. & Corke, H. (2004).** Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. *Life Sciences*, 74, 2157–2184.
- Caplice, E. & Fitzgerald, G.-F. (1999).** Food fermentations: Role of microorganisms in food production and preservation. *International Journal of Food Microbiology*, 50, 131–149.
- Carlsen, M.-H., Halvorsen, B.-L., Holte, K., Bøhn, S.-K., Dragland, S., Sampson, L., Willey, K., Senoo, H., Umezono, Y., Sanada, C., Barikmo, I., Berhe, N., Willett, W.-C., Phillips, K.-M., Jacobs, D.-R. & Blomhoff, R. (2010).** The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutrition Journal*, 9, 1-11.

Références bibliographiques

- Carmona, J., de Castro, A. & Navarro, R. (2011).** Proceso tradicional de aderezo de aceitunas verdes de mesa, racionalización del cocido. *Grasas Y Aceites*, 62, 375-382.
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Del Carlo, M., Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnone, D. & Fernández-Gutiérrez, A. (2005).** Evaluation of the Antioxidant Capacity of Individual Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 8918-8925.
- Casado, F.J., Sánchez, A.-H., Rejano, L. et Montaña A. (2007).** Estudio de nuevos procedimientos de elaboración de aceitunas verdes tratadas con álcali, no fermentadas, conservadas mediante tratamientos térmicos. *Grasas y Aceites*, 58, 275-282.
- Casado, J.F, Higinio, Sánchez, A., Rejano L., de Castro, A. & Montaña, A. (2010).** Stability of sorbic and ascorbic acids in packed green table olives during long-term storage as affected by different packing conditions, and its influence on quality parameters. *Food Chemistry*, 122, 812–818.
- Catier, O. & Roux, D. (2007).** Botanique pharmacognosie, collection porphyre cahier du préparateur en pharmacie. Ed Wolters Kluwer, France. pp. 8.
- Cerretani, L. & Bendini, A. (2010).** Chapter 67: Rapid Assays to Evaluate the Antioxidant Capacity of Phenols in Virgin Olive Oil. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, Preedy V.R. & Watson R.R. (Eds.). ISBN: 978-0-12-374420-3. pp. 625-635.
- Chanchal, D. & Swarnlata, S. (2009).** Herbal Photoprotective Formulations and their evaluation. *The Open Natural Products Journal*, 2, 71-76.
- Charoenprasert, S. & Mitchell, A., (2012).** Factors influencing phenolic compounds in table olives (*Olea europaea*). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 60, 7081-7095.
- Cheng, Z., Ren, J., Li, Y., Chang, W. & Chen, Z. (2002).** Study on the multiple mechanisms underlying the reaction between hydroxyl radical and phenolic compounds by qualitative structure and activity relationship. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10, 4067-4073.
- Chouchene, A. (2010).** Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Thèse de doctorat à l'Ecole Nationale d'ingénieurs de Monastier et de l'Université de Haute-Alsace en Génie Energétique-Génie des Procédés. pp.7.
- CODEX STAN 66-1981.** Norme CODEX pour les olives de table. pp 1-21.
- COI, (2013).** MARKET NEWSLETTER, No 76 – Octobre 2013, production d'olives de table. pp.1-6.
- Conde, C., Delrot, S. & Gerós, H. (2008).** Physiological, biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening. *Journal of Plant Physiology*, 165, 1545-62.

Coni, E., Di Benedetto, R., Di Pasquale, M., Masella, R., Modesto, D., Modesti, D., Mattei, R. & Carlini, E.-A. (2000). Protective Effect of Oleuropein, an Olive Oil Biophenol, on Low Density Lipoprotein Oxidizability in Rabbits. *Lipids*, 35, 45-54.

Đ

Dacosta yves. (1999). Les amines biogènes dans les aliments. Édition dacosta yves, Paris. pp.32-188.

De Bellis, P., Valerio, F., Sisto, A., Lonigro, S.-L., Lavermicocca, P. (2010). Probiotic table olives: Microbial populations adhering on olive surface in fermentation sets inoculated with the probiotic strain *Lactobacillus paracasei* IMPC2.1 in an industrial plant. *International Journal of Food Microbiology*, 140, 6–13.

de Castro, A. & Brenes, M. (2001). Fermentation of washing waters of Spanish-style green olive processing. *Process Biochemistry*, 36, 797–802.

DeJong, S. & Lanari, M.-C. (2009). Extracts of olive polyphenols improve lipid stability in cooked beef and pork: Contribution of individual phenolics to the antioxidant activity of the extract. *Food Chemistry*, 116, 892–897.

De La Puerta, R., Ruiz Gutierrez, V. & Hout, J.-R.S. (1999). Inhibition of Leukocyte 5-Lipoxygenase by Phenolics from Virgin Olive Oil. *Biochemical Pharmacology*, 57, 445–449.

Di Cagno, R., Coda, R., De Angelis, M. & Gobbetti, M. (2013). Review: Exploitation of vegetables and fruits through lactic acid fermentation. *Food Microbiology*, 33, 1-10.

Djeridane, A., Yousfi, M., Nadjemi, B., Boutassouna, D., Stocher, P., & Vidal, N. (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 97, 654–660.

Domínguez-Manzano, J., Olmo-Ruiz, C., Bautista-Gallego, J., Arroyo-López, F.N., Garrido-Fernández, A. & Jiménez-Díaz, R. (2012). Biofilm formation on abiotic and biotic surfaces during Spanish style green table olive fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 157, 230–238.

Dourtoglou, V.G., Mamalos, A. & Makris, D.P. (2006). Storage of olives (*Olea europaea*) under CO₂ atmosphere: Effect on anthocyanins, phenolics, sensory attributes and in vitro antioxidant properties. *Food Chemistry*, 99, 342–349.

Dubray, M. (2010). Guide des contre indications des principales plantes médicinales. Ed Lucien Souny. pp. 212.

Durlu-Özkaya, D. & Özkaya, M.-T. (2011). Oleuropein using as an Additive for Feed and Products used for Humans. *Journal of Food Processing & Technology*, 2, 1-7.

£

Ebrahimzadeh, M.-A., Nabavi, S.-M., Nabavi, S.-F., Bahramian, F. & Bekhradnia, A.-R. (2010). Antioxidant and free radical scavenging activity of *H.Officinalis* L.VAR. *Angustifolius*, *V.Odorata*, *B.hyrcana*, and *C.speciosum*. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23, 29-34.

El-Ghaish, S., Ahmadova, A., Hadji- Sfaxi, I., El Mecherfi, K.-E., Bazukyan, I., Choiset, Y., Rabesona, H., Sitohy, M., Popov, Y.-G., Kuliev, A.-A., Mozzi F., Chobert, J.-M. & Haertlé T. (2011). Potential use of lactic acid bacteria for reduction of allergenicity and for longer conservation of fermented foods. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 509-516.

El Hazzat, N., Iraqi, R., Bouya, D. & Bouseta, A. (2012). Evolution des composés odorants clés au cours de la maturation de l'olive et du procédé de fermentation. In: "Microbial Biotechnology for Development", Microbiona (Eds.). Second Edition of the International Congress. pp. 88.

Esti, M., Cinquanta, L. & La Notte, E. (1998). Phenolic Compounds in Different Olive Varieties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 32-35.

F

Fabiani, R., Sepporta M.-V., Rosignoli, P., De Bartolomeo, A., Crescimanno, M. & Morozzi, G. (2012). Anti-proliferative and pro-apoptotic activities of hydroxytyrosol on different tumour cells: The role of extracellular production of hydrogen peroxide. *European Journal of Nutrition*, 51, 455-464.

Fendri, I., Chamkha, M., Bouaziz, M., Labat, M., Sayadi, S. & Abdelkafi, S. (2013). Olive fermentation brine: Biotechnological potentialities and valorisation. *Environmental Technology*, 34, 181-193.

Fernández-Bolaños, J.-G., López, Ó., López-García, M.-Á. & Marset, A. (2012). Biological Properties of Hydroxytyrosol and Its Derivatives. In: Olive Oil - Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions, Dimitrios Boskou (Ed.), InTech. ISBN: 978-953-307-921-9. pp. 375-395.

Fernandez-Orozco, R., Roca, M., Gandul-Rojas, B. & Gallardo-Guerrero, L. (2011). DPPH-scavenging capacity of chloroplastic pigments and phenolic compounds of olive fruits (cv. Arbequina) during ripening. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 858-864.

Fouin, J. & Sarfari, C. (2002). Le guide de l'huile d'olive. Edition du Rouergue. pp. 1-95.

Fu, L., Xu, B.-T., Xu, X.-R., Gan, R.-Y., Zhang, Y., Xia, E.-Q. & Li, H.-B. (2011). Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. *Food Chemistry*, 29, 345-350.

G

Galanakis, C.M. (2011). Olive fruit dietary fiber: components, recovery and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 175-184.

Galano, A., Alvares-Idaboy, J.R., Francisco-Márquez, M. & Medina, M.E. (2012). A quantum chemical study on the free radical scavenging activity of tyrosol and hydroxytyrosol. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131, 1-12.

Garber, C.-C. & Miller, R.-C. (1983). Revisions of the 1963 Semidine HCl Standard Method for Inorganic Phosphorus. *Clinical Chemistry*, 29, 184-168.

- García-García, P., Brenes-Balbuena, M., Hornero-Mandez, D., Garcia-Borrego, A. & Garido Fernandez, A. (2000).** Content of biogenic amines in table olives. *Journal of Food Protection*, 63, 111-6.
- García-Parrilla, M.C., Cantos, E., Troncoso, A.M., (2009).** Analysis of melatonin in foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22, 177-183.
- Garrido Fernández, A., Fernandez Diez, M.-J. & Adams, M.-R. (1997).** Table Olives. Production and processing, Chapman & Hall, London, UK. pp.10-30.
- Ghanbari, R., Anwar, F., Alkharfy, K.-M., Gilani, A.-H. & Saari, N. (2012).** Valuable Nutrients and Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea L.*). A Review *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 3291-3340.
- Ghoul, M. & Chebil, L. (2012).** Enzymatic polymerisation of phenolic compounds by oxidoreductases, *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*, 36-38.
- Góis Diogo, J.-S. (2013).** Valorization of wild olives (*Olea europaea var. sylvestris*) as potential source of functional ingredients. Thèse de Master, Université LISBOA, 73p.
- Gökmen, V., Serpena, A. & Foglia, V. (2009).** Direct measurement of the total antioxidant capacity of foods: the 'QUENCHER' approach. *Trends in Food Science & Technology*, 20, 278-288.
- Gorinstein, S., Martin-Belloso, O., Katricha, E., Lojek, A., Číž, M., Gligelmo-Miguel, N., Haruenkit, R., Park, Y.-S., Jung, S.-T. & Trakhtenberg, S. (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 Nutritional Biochemistry*, 14,154–159.
- Goulas, V., Charisiadis, P., Gerothanassis, I.-P. & Manganaris, G.-A. (2012).** Classification, Biotransformation and Antioxidant Activity of Olive Fruit Biophenols: A Review. *Current Bioactive Compounds*, 8, 232-239.
- Graille, J. (2003).** Lipides et corps gras alimentaires. Ed Tech & Doc Lavoisier. pp. 28-447.
- Grounta, A., Nychas, G.-J.E. & Panagou, E.-Z. (2013).** Survival of food-borne pathogens on natural black table olives after post-processing contamination. *International Journal of Food Microbiology*, 161, 197–202.
- Gülçin, İ. (2012).** Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*, 86, 345–391.



Han, R.-M., Zhang, J.-P. & Skibsted, L.-H. (2012). Reaction Dynamics of Flavonoids and Carotenoids as Antioxidants. *Molecules*, 17, 2140-2160.

Hayes, J.E., Allen, P., Brunton, N., O'Grady, M.N. & Kerry, J.P. (2011). Phenolic composition and in vitro antioxidant capacity of four commercial phytochemical products: Olive leaf extract (*Olea europaea L.*), lutein, sesamol and ellagic acid. *Food Chemistry*, 126, 948–955.

Hemalatha, A., Girija, K., Parthiban, C., Saranya, C. & Anantharaman, P. (2013). Antioxidant properties and total phenolic content of a marine diatom, *Navicula clavata* and green microalgae, *Chlorella marina* and *Dunaliella salina*. *Advances in Applied Science Research*, 4, 151-157.

Holzappel, W. (1997). Use of starter cultures in fermentation on a household scale. *Food Control*, 8, 241-258.

Huang, P.-L., Huang, P.-L. & Lee-Huang, S. (2010). Oleuropein and Related Compounds Reduce Atherosclerosis. *The Open Conference Proceedings Journal*, 1, 81-86.

Hurtado, A., Reguant, C., Bordons, A. & Rozès, N. (2009). Influence of fruit ripeness and salt concentration on the microbial processing of Arbequina table olives. *Food Microbiology*, 26, 827–833.

J

Idrissi, I.J., Rahmani, M. & Souizi, A.A. (2004). Essais de désamérisation biologique des olives de table à échelle industrielle. *Olivae*, 101, 34-37.

Ilias, F., Kholkhal, W., Gaouar, N., Bekhechi, C. & Bekkara, F.-A. (2011). Antioxidant potential of olive (*Olea europaea* L.) from Algeria. *Journal of Natural Product and Plant Resources*, 1, 29-35.

Issaoui, M., Dabbou, S., Mechri, B., Nakbi, A., Chehab, H. & Hammami, M. (2011). Fatty acid profile, sugar composition, and antioxidant compounds of table olives as affected by different treatments. *European Food Research and Technology*, 232, 867-876.

L

Jäger, S., Trojan, H., Kopp, T., Laszczyk, M.-N. & Scheffler, A. (2009). Pentacyclic Triterpene Distribution in Various Plants – Rich Sources for a New Group of Multi-Potent Plant Extracts. *Molecules*, 14, 2016-2031.

Jimenez-Diaz, R., Rios-Sanchez, R.-M., Desmazeaud, M., Ruiz-Barba, J.L. & Piard, J.-C. (1993). Plantaricins S and T, Two New Bacteriocins Produced by *Lactobacillus plantarum* LPCO10 Isolated from a Green Olive Fermentation. *Applied and environmental Microbiology*, 59, 1416-1424.

Jiménez-Jiménez, F., Castro-García, S., Blanco-Roldán, G.-L., Aguera-Vega, J. & Gil-Ribes, J.-A. (2012). Non-destructive determination of impact bruising on table olives using VisNIR spectroscopy. *Biosystems Engineering*, 113, 371-378.

Journal officiel de la République Algérienne N° 65 (J.O.R.A. N° 65) Du 16 octobre 2007. Accord international de 2005 sur l'huile d'olive et les olives de table. pp.21.

K

Kahouli, I. (2010). Effets antioxydant d'extraits de plantes (*Laurus nobilis* L., *Rosmarinus officinalis*, *Origanum majorana*, *Olea Europea* L.) dans l'huile de Canola chauffée. Thèse de doctorat, Université Laval – Quebec, pp.32-46.

Karleskind, A., Wolff, J. & Guthmann, J.-F. (1992). Manuel des corps gras. (Tome 1). Edition Tec & Doc. pp. 222.

Kiai, H. & Hafidi, A. (2014). Chemical composition changes in four green olive cultivars during spontaneous fermentation. *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie- Food Science and Technology*, 57, 663-670.

Kilcast, D. (2004). Texture in food: solid foods. Volume 2, Edition CRC & Wood Head Publishing LTD. ISBN 1 85573 724 8. pp. 419 -477.

Kiliç, I. & Yeşiloğlu, Y. (2013). Spectroscopic studies on the antioxidant activity of p-coumaric acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 719–724.

Kohyama, N., Nagata, T., Fujimoto, S. (1997). Inhibition of arachidonate lipoxygenase activities by 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethanol, a phenolic compound from olives. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61, 347–350.

Kopsidas, G.-C. (1991). A regression analysis on the green olives debittering. *Grasas y Aceites*, 42, 401-403.

Kountouri, A.M., Mylona, A., Kaliora, A.C., Andrikopoulos, N.K. (2007). Bioavailability of the phenolic compounds of the fruits (drupes) of *Olea europaea* (olives): Impact on plasma antioxidant status in humans. *Phytomedicine*, 14, 659–667.

Krishnaiah, D., Sarbatly R. & Nithyanandam, R. (2011). A review of the antioxidant potential of medicinal plant Species. *Food and bioproducts processing*, 89, 217–233.

Kurkin, V.-A. (2003). Phenylpropanoids from medicinal plants: distribution, classification, structural analysis and biological activity. *Chemistry of Natural Compounds*, 39, 87-110.

ℒ

Laguerre, M., López-Giraldo, L.-J., Lecomte, J., Pina, M. & Villeneuve, P. (2007). Outils d'évaluation in vitro de la capacité antioxydante. *OCL*, 14, 278-292.

Lalas, S., Athanasiadis, V., Gortzi, O., Bounitsi, M., Giovanoudis, I., Tsaknis, J. & Bogiatzis, F. (2011). Enrichment of table olives with polyphenols extracted from olive leaves. *Food Chemistry*, 127, 1521–1525.

Landete, J.-M., Curiel, J.-A., Rodríguez, H., de las Rivas, B. & Muñoz, R. (2008). Study of the inhibitory activity of phenolic compounds found in olive products and their degradation by *Lactobacillus plantarum* strains. *Food Chemistry*, 107, 320-326.

Landete, J.M., Rodríguez, H., Curiel, J.A., de las Rivas, B., de Felipe F.L. & Muñoz, R. (2010). Degradation of Phenolic Compounds Found in Olive Products by *Lactobacillus plantarum* Strains. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, Preedy V.R. et Watson R.R. (Eds.). ISBN: 978-0-12-374420-3. pp. 387-396.

Lanza, B. (2012). Chapter 16: Nutritional and Sensory Quality of Table Olives. In: *Olive Germplasm – The Olive Cultivation, Table Olive and Olive Oil Industry in Italy*, Lanza B. (Ed.), édition In Tech. pp. 343-368.

Lavermicocca, P., Valerio, F., Lisa Lonigro, S., De Angelis, M., Morelli, L., Luisa Callegari, M., Rizzello, C.-G. & Visconti, A. (2005). Study of Adhesion and Survival of

Lactobacilli and Bifidobacteria on Table Olives with the Aim of Formulating a New Probiotic Food. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 4233–4240.

Lavermicocca, P. (2006). Highlights on new food research. *Digestive and Liver Disease*, 38, S295–S299.

Leal-Sánchez, M.-V., Jiménez-Díaz, R., Maldonado-Barragán, A., Garrido-Fernández, A. & Ruiz-Barba, J.-L. (2002). Optimization of Bacteriocin Production by Batch Fermentation of *Lactobacillus plantarum* LPCO10. *Applied and Environmental Microbiology*, 68, 4465–4471.

Leroy, F. & De Vuyst, L. (2004). Lactic acid bacteria as functional starter cultures for the food fermentation industry. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 67–78.

Li, M.-J., Liu, L., Fu, Y. & Guo, Q.-X. (2007). Accurate bond dissociation enthalpies of popular antioxidants predicted by the ONIOM-G3B3 method. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 815, 1–9.

López, A., Montaña, A. & Garrido, A. (2005a). Provitamin A carotenoids in table olives according to processing styles, cultivars, and commercial presentations. *European Food Research Technology*, 221, 406–411.

López, A., Montaña, A. & Garrido, A. (2005b). Evaluation of Vitamin E by HPLC in a Variety of Olive-Based Foodstuffs. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82, 129–133.

López, A., García, P. & Garrido, A. (2008). Multivariate characterization of table olives according to their mineral nutrient composition. *Food Chemistry*, 106, 369–378.

López-López, A., Jiménez-Araujo, A., García-García, P. & Garrido-Fernández, A. (2007). Multivariate analysis for the evaluation of fiber, sugars, and organic acids in commercial presentations of table olives. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 10803–10811.

López-López, A., Montaña, A., Cortés-Delgado, A. & Garrido-Fernández, A. (2008). Survey of Vitamin B6 Content in Commercial Presentations of Table Olives. *Plant Foods for Human Nutrition*, 63, 87–91.

López-López, A., Cortés-Delgado, A. & Garrido-Fernández, A. (2011). Chemometric characterisation of the fats released during the conditioning processes of table olives. *Food Chemistry*, 126, 1620–1628.

Lotito, S.-B. & Frei, B. (2006). Consumption of flavonoid-rich foods and increased plasma antioxidant capacity in humans: Cause, consequence, or epiphenomenon?. *Free Radical Biology & Medicine*, 41, 1727–1746.

Luque de Castro, M.-D. & Japón-Luján, R. (2006). State-of-the-art and trends in the analysis of oleuropein and derivatives. *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 501–510.



Madrona, M., Pereira-Caro, G., Mateos, R., Rodríguez, G., Trujillo, M., Fernández-Bolaños, J. & Espartero, J.-L. (2009). Synthesis of Hydroxytyrosyl Alkyl Ethers from Olive Oil Waste Waters. *Molecules*, 14, 1762-1772.

Maestro-Durán, R., Leon Cabello, R. & Ruiz Gutierrez, V. (1994). Compuestos fenólicos del olivo (*Olea Europaea*). *Grasas y Aceites*, 45, 265-269.

Mafrak, A. (2003). Radiolyse Gamma des flavonoïdes. Etude de leurs réactivités avec les radicaux issus des alcools : formation de dépsides. Thèse de doctorat, Université de LIMOGES. pp.175.

Maldonado, A., Zurietz, C.A., Wuilloud, R.G., Bageta, C.R., Terreni, J. & Sánchez, M.J. (2011). A simple model of the diffusion phenomena taking place during the debittering process of green table olives. *Grasas y Aceites*, 62, 39-48.

Malheiro, R.-M. (2010). Influência da cultivar nas características físico-químicas, sensoriais e biológicas de azeitonas verdes descaroçadas. Thèse de Master, Escola Superior Agrária de Bragança. pp.1-120.

Malheiro, R., Sousa, A., Casal, S., Bento, A., Pereira, J.-A. (2011). Cultivar effect on the phenolic composition and antioxidant potential of stoned table olives. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 450–457.

Manllah, H. (2012). Activités antioxydante et anticoagulante des polyphénols de la pulpe d'olive *Olea europaea* L. Mémoire de Magister, Université de Sétif, 132p.

Marc, F., Davin, A., Deglène-Benbrahim, L., Ferrand, C., Baccaunaud, M. & Fritsch, P. (2004). Méthodes d'évaluation du potentiel antioxydant dans les aliments. *Médecine Sciences*, 20, 458-463.

Marsilio, V., Lanza, B. & Pozzi, N. (1996). Process in table olives debittering: degradation in vitro of oleuropein and its derivatives by *Lactobacillus plantarum*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 593-597.

Marsilio, V., Seghetti, L., Iannucci, E., Russi, F., Lanza, B. & Felicioni, M. (2005). Use of a lactic acid bacteria starter culture during green olive (*Olea europaea* L. cv Ascolana tenera) processing. *Journal of Science Food and Agriculture*, 85, 1084–1090.

Marsilio, V., Russi, F., Iannucci, E. & Sabatini, N. (2008). Effects of alkali neutralization with CO₂ on fermentation, chemical parameters and sensory characteristics in Spanish-style green olives (*Olea europaea* L.). *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie*, 41, 796–802.

Martinellia, F., Basile, B., Morellid, G., d'Andriad, R. & Tonuttia, P. (2012). Effects of irrigation on fruit ripening behavior and metabolic changes in olive. *Scientia Horticulturae*, 144, 201–207.

Martins, H.F.P., Leal, J.P. & Fernandez, M.T. (2004). Toward the Prediction of the Activity of Antioxidants: Experimental and Theoretical Study of the Gas-Phase Acidities of Flavonoids. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15, 848-861.

- Mazzuca, S., Spadafora, A., Innocenti, A.-M. & di Citofi, L. (2006).** Cell and tissue localization of β -glucosidase during the ripening of olive fruit (*Olea europaea*) by in situ activity assay. *Plant Science*, 171, 726–733.
- McDonald, S., Prenzler, P.D., Antolovich, M. & Robards, K. (2001).** Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts. *Food Chemistry*, 73, 73-84.
- Medina, E., Brenes, M., Romero, C., García, A. & de Castro, A. (2007).** Main Antimicrobial Compounds in Table Olives. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 9817–9823.
- Medina, E., Romero, C., de Castro, A., Brenes, M. & García, A. (2008).** Inhibitors of lactic acid fermentation in spanish-style green olive brines. *Food Chemistry*, 110, 932-937.
- Medina, M., de Castro, A., Romero, C., Ramírez, E. & Brenes, M. (2013).** Effect of antimicrobial compounds from olive products on microorganisms related to health, food and agriculture. Microbial pathogens and strategies for combating them: Science, Technology and Education (A. Méndez-Vilas, Ed.), édition FORMATEX. pp. 1087-1094.
- Menz, G. & Vriesekoop, F. (2010).** Physical and chemical changes during the maturation of Gordal Sevillana Olives (*Olea europea L.*, cv. Gordal sevilla). *Journal of Agriculture & Food Chemistry*, 58, 4934–4938.
- Molyneux, P. (2003).** The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Originale article Polymer Chemistry*, 211-219.
- Mombiela, F. (2012).** The Mediterranean diet for sustainable regional development. Mediterra CIHEAM & Presses de Sciences PO. Paris. ISBN 978-2-7246-1248-6. pp. 266-278.
- Montaño, A., Sanchez, A.-H. & De Castro, A. (2000).** Changes in the Amino Acid Composition of Green Olive Brine due to Fermentation by Pure Culture of Bacteria. *Journal of Food Science*, 65, 1022-1027.
- Montaño, A., Sánchez, A.-H., Casado, F.-J., de Castro, A. & Rejano, L. (2003).** Chemical profile of industrially fermented green olives of different varieties. *Food Chemistry*, 82, 297–302.
- Montaño, A., Javier Casado, F., de Castro, A., Sánchez A.H. & Rejano, L. (2005).** Influence of processing, storage time, and pasteurisation upon the tocopherol and amino acid contents of treated green table olives. *European Food Research Technologie*, 220, 255–260.
- Morales-Sillero, A., Fernández-Cabanás, V.-M., Casanova, L., Jiménez, M.-R., Suárez, M.-P. & Rallo, P. (2010).** Feasibility of NIR spectroscopy for non-destructive characterization of table olive traits. *Journal of Food Engineering*, 107, 99–106.
- Mosca, M., Diantom, A., Lopez, F., Ambrosome, L. & Ceglie, A. (2012).** Impact of antioxidants dispersion on the stability and oxidation of water-in olive oil-emulsions. *European Food Research Technologie*, springer, 1-2.
- Mourad, K. & Nour-Eddine, K. (2006).** Microbiological study of naturally fermented Algerian green olives: isolation and identification of lactic acid bacteria and yeasts along with the effects of brine solutions obtained at the end of olive fermentation on *Lactobacillus plantarum* growth. *Grasas y Aceites*, 57, 292-300.

Moure, A., Cruz, J.-M., Franco, D., Domínguez, J.-M., Sineiro, J., Domínguez, H. & Núñez, M.-J. & Parajó, J.-C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72, 145-171.

ℵ

Nadour, M., Michaud, P. & Moulti-Mati, F. (2012). Antioxidant Activities of Polyphenols Extracted from Olive (*Olea europaea*) of Chamlal Variety. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167, pp.1802–1810.

Nanos, G.-D., Kiritsakis, A.-K. & Sfakiotakis, E.-M. (2002). Preprocessing storage conditions for green '*Conservolea*' and '*Chondrolia*' table olives. *Postharvest Biology and Technology*, 25, 109-115.

Ndhlala, A.R., Moyo, M. & Staden, G.V. (2010). Review, Natural Antioxidants: Fascinating or Mythical Biomolecules. *Molecules*, 15, 6905-6930.

Nikolic, M.K. (2007). Mechanistic studies of phenolic antioxidants in reaction with nitrogen- and oxygen-centered radicals. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 818, 141–150.

Nsimba, R.Y., Kikuzaki, H. & Konishi, Y. (2008). Antioxidant activity of various extracts and fractions of *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus* spp. Seeds. *Food Chemistry*, 106, 760–766.

Nur Alam, M., Bristi, N.J. & Rafiquzzaman, M. (2013). Review on in vivo and in vitro methods evaluation of antioxidant activity. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 21, 143–152.

○

Obied, H.-K., Paul, D., Prenzler, P.-D., Ryan D., Servili, M., Taticchi, A., Espostob, S. et Robards, K. (2008). Biosynthesis and biotransformations of phenol-conjugated oleosidic secoiridoids from *Olea europaea* L. *Natural Product Reports*, 25, 1167–1179.

Obied, H.-K., Prenzler, P.D., Omar, S.H., Ismael, R., Servili, M., Esposto, S., Taticchi, A., Selvaggini, R. & Urbani, S. (2012). Chapter 6: Pharmacology of Olive Biophénols. In: *Advances in Molecular Toxicology*, Elsevier B.V. Volume 6. ISSN 1872-0854. pp. 196-218.

Oliveras López, M.-J., Innocenti, M., Ieri, F., Giaccherini, C., Romani, A. & Mulinacci, N. (2008). HPLC/DAD/ESI/MS detection of lignans from Spanish and Italian *Olea europaea* L. fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 62-70.

Omar, S.-H. (2010a). Cardioprotective and neuroprotective roles of oleuropéine in olive. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 18, 111–121.

Omar, S.-H. (2010b). Oleuropéine in olive and its pharmacological effects. *Scientia Pharmaceutica*, 78,133-154.

Owen, R.W., Haubner, R., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B., & Bartsch, H., (2003). Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes. *Food and Chemical Toxicology*, 41,703–717.



- Paiva-Martins, F., Gordon, M.-H. & Gameiro, P. (2003).** Activity and location of olive oil phenolic antioxidants in liposomes. *Chemistry and Physics of Lipids*, 124, 23–36.
- Parinos, C.-S., Stalikas, C.-D., Giannopoulos, T.S. & Pilidis, G.-A. (2007).** Chemical and physicochemical profile of wastewaters produced from the different stages of Spanish green olive processing. *Journal of Hazardous Material*, 145, 339-343.
- Patumi, M., d'Andria, R., Marsilio, V., Fontanazza, G., Morelli, G. & Lanza, B. (2002).** Olive and olive oil quality after intensive monocone olive growing (*Olea europaea L.*, cv. *Kalamata*) in different irrigation regimes. *Food Chemistry*, 77, 27–34.
- Pereira, J.-A., Pereira, A.-P.G., Ferreira, I.-C. F. R., Valenta, P., Andrade, P.-B., Seabra, R., Estevinho, L. & Bento, A. (2006).** Table Olives from Portugal: Phenolic Compounds, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8425-8431.
- Pereira, A.P., Pereira J.A., Bento, A. & Estevinho M.L. (2008).** Microbiological characterization of table olives commercialized in Portugal in respect to safety aspects. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2895–2902.
- Pereira-Caro, G., Madrona, A., Bravo, L., Espartero, J.-L., Alcudia, F., Cert, A. & Mateos, A. (2009).** Antioxidant activity evaluation of alkyl hydroxytyrosyl ethers, a new class of hydroxytyrosol derivatives. *Food Chemistry*, 115, 86–91.
- Peres, C.-M., Peres, C., Hernández-Mendoza, A., Xavier Malcata, F. (2012).** Review on fermented plant materials as carriers and sources of potentially probiotic lactic acid bacteria with an emphasis on table olives. *Trends in Food Science & Technology*, 26, 31-42.
- Perona, JS., Cabello-Moruna, R. & Ruiz-Gutierrez, V. (2006).** The role of virgin olive oil components in the modulation of endothelial function. Review: current topics. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 17, 429-445.
- Perry, A., Rasmussen, H. & Johnson, E.J. (2009).** Xanthophylls (lutein, zeaxanthin) content in fruits, vegetables and corn and egg products. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22, 9-15.
- Piscopo, A., De Bruno, A., Zappia, A. & Poiana, M. (2014).** Antioxidant activity of dried green olives (*Carolea* cv.). *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie- Food Science and Technology*, 58, 49–54.
- Poiana, M. & Romeo, F.V. (2006).** Changes in chemical and microbiological parameters of some varieties of Sicily olives during natural fermentation. *Grasas y Aceites*, 57, 402-408.
- Prescott, Harley, Klein, Wiley, Sherwood & Woolverton, (2010).** MICROBIOLOGIE. 3^{ème} ED De Boeck, pp. 1045.
- Prieto, P., Pineda, M. & Aguilar, M. (1999).** Spectrophotometric quantitation of complex: specific application to the determination of vit E. *Analytical Biochemistry*, 209, 337–341.
- Prieto, M.A., Rodríguez-Amado, I., Vázquez, J.A. & Murado, M.A. (2012).** β -Carotene Assay Revisited. Application To Characterize and Quantify Antioxidant and Prooxidant Activities in a Microplate. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 60, 8983-8993.



Qusti, S.Y., Abo-khatwa, A.N. & Bin Lahwa, M.A. (2010). Screening of antioxidant activity and phenolic content of selected food items cited in the Holly Quran. *European Journal of Biological Sciences*, 2, 40-51.



Randazzo, C.L., Fava, G., Tomaselli, F., Romeo, F.V., Pennino, G., Vitello, E. & Caggia, C. (2011). Effect of kaolin and copper based products and of starter cultures on green table olive fermentation. *Food Microbiology*, 28, 910-919.

Rice-Evans, C.- A., Miller, N.-J. & Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2, 152-159.

Robards, k., Prenzler, P.-D., Tucker, G., Swatsitang, P. & Glover, W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401-436.

Roche, M., Dufour, C., Mora, N. & Dangles, O. (2005). Antioxidant activity of olive phenols: Mechanistic investigation and characterization of oxidation products by mass spectrometry. *Organic Biomolecular Chemistry*, 3, 423-430.

Rodríguez, H., Curiel J.A., Landete, J.M., de las Rivas, B., de Felipe, F.L., Gómez-Cordovés, C., Mancheño, J.M. & Muñoz, R. (2009). Review Food phenolics and lactic acid bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, 132, 79–90.

Rodríguez, E., Mariutti, L.R.B., Faria, A.F. & Mercadante, A.F. (2012). Microcapsules containing antioxidant molecules as scavengers of reactive oxygen and nitrogen species. *Food Chemistry*, 134, 704–711.

Romeo, F.-V., De Luca, S., Piscopo, A., Perri, E. & Poiana, M. (2009). Effects of post-fermentation processing on the stabilisation of naturally fermented green table olives (cv Nocellara etnea). *Food Chemistry*, 116, 873–878.

Romeo, F.V., Piscopoa, A., Mincionea, A. & Poiana, M. (2012). Quality evaluation of different typical table olive preparations (cv Nocellara del Belice). *Grasas Y Aceites*, 63, 19-25.

Romero, C., Brenes, M., Garcia, P. & Garrido, A. (2002). Hydroxytyrosol 4-a-D glucoside, an important phenolic compound in olive fruits and derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3835–3839.

Romero, C., Brenes, M., Yousfi, K., Garcia, P., Garcia, A. & Garrido, A. (2004). Effect of cultivar and processing method on the contents of polyphenols in table olives. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 479-484.

Romero, C., García, A., Medina, E., Ruíz-Méndez, M.-V., de Castro, A. & Brenes, M. (2010). Triterpenic acids in table olives. *Food Chemistry*, 118, 670–674.

Roux, J.-L. (1994). Conserver les aliments, comparaison des méthodes et des technologies. Ed Tec & Doc, Lavoisier. pp. 173-179.

Russel, J. & Culter, C. (2004). L'encyclopédie mondiale des arbres. Ed Hachette pratique. pp. 25-43.

Ryan, D. & Robards K. (1998). Phenolic compounds in olives. *Analyst*, 123, 31R–44R.

Ryan, D., Robards, K., Prenzler, P., Jardine, D., Herlt, T. & Antolovich, M., (1999). Liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection of phenolic compounds from *Olea europaea*. *Journal of Chromatography A*, 855, 529–537.



Sahan, Y. (2010). Some Metals in Table Olives. In: Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention, Section I: Metals, Electrolytes and Other Components, Elsevier Inc. ISBN: 978-0-12-374420-3. pp. 299-306.

Sahan, Y., Cansev, A. & Gulen, H. (2013). Effect of Processing Techniques on Antioxidative Enzyme Activities, Antioxidant Capacity, Phenolic Compounds, and Fatty Acids of Table Olives. *Food Science & Biotechnology*, 22, 613-620.

Saija, A., Trombetta, D., Tomaino, A., Lo Cascio, R., Princi, P., Uccella, N., Bonina, F. & Castelli, F. (1998). 'In vitro' evaluation of the antioxidant activity and biomembrane interaction of the plant phenols oleuropein and hydroxytyrosol. *International Journal of Pharmaceutics*, 166, 123–133.

Sakouhi, F., Harrabi, S., Absalon, C., Sbei, K., Boukhchina, S. & Kallel, H. (2008). α -Tocopherol and fatty acids contents of some Tunisian table olives (*Olea europaea L.*): Changes in their composition during ripening and processing. *Food Chemistry*, 108, 833–839.

Sánchez, A.-H., Rejano, L., Montaña, A. & de Castro, A. (2001). Utilization at high pH of starter cultures of lactobacilli for Spanish style green olive fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 67, 115-122.

Santana-Méridas, O., González-Coloma, A. & Sánchez-Vioque, R. (2012). Agricultural residues as a source of bioactive natural products. *Phytochemistry Review*, Springer, 20p.

Sarni-Manchado, P. & Cheynier V. (2006). Les polyphénols en agroalimentaire. Edition Tec & Doc, Lavoisier, Paris, pp. 37-386.

Segovia-Bravo, K.-A., Jarén-Galán, M., García-García, P. & Garrido-Fernández, A. (2009). Browning reactions in olives: Mechanism and polyphenols involved. *Food Chemistry*, 114, 1380-1385.

Segovia-Bravo, K.-A., Jarén-Galán, M., García-García, P. & Garrido-Fernández, A. (2010). Treatments to inhibit the browning reactions in model solutions of olive fruit extracts. *Food Chemistry*, 123, 741–746.

- Servili, M., Selvaggina, R., Esposito, S., Taticchia, A., Montedoro, G.-F. & 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.
- Serrano, J., Goñi, I. & Saura-Calixto, F. (2007).** Food antioxidant capacity determined by chemical methods may underestimate the physiological antioxidant capacity. *Food Research International*, 40, 15–21.
- Sezai, E. (2009).** Black Table Olives from Northeastern Region of Turkey: The Composition and Nutritive Value. *Pharmacognosy Magazine*, 5, 183-188.
- Siddiq, M., Ahmed, J, Gloria Lobo, M. & Ozadali F. (2012).** Tropical and sub tropical fruits: post harvest, physiologie, processing and packaging. Edition John Wiley & Sons.Inc. ISBN 978-08138-1142-0. pp. 37-503.
- Silva, S., Gomes, L., Leitão, F., Coelho, A.-V. & Vilas Boas, L. (2006).** Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of *Olea europaea L.* Fruits and Leaves. *Food Science and Technology International*, 12, 385–396.
- Sivakumar, G., Bati, C.B. & Uccella, N. (2005).** HPLC-MS screening of the antioxidant profile of Italian olive cultivars. *Chemistry of Natural Compounds*, 41, 588-591.
- Soni, M.G., Burdock, G.-A., Christian, M.-S., Bitler, C.-M. & Crea, R. (2006).** Safety assessment of aqueous olive pulp extract as an antioxidant or antimicrobial agent in foods. *Food and Chemical Toxicology*, 44, 903–915.
- Sousa, A., Ferreira, I.C.F.R., Calheta, R., Andrade, P.B., Vlentão, P., Seabra, R., Estevinho, L., Bento, A. & Pereira, J.A. (2006).** Phenolics and antimicrobial activity of traditional stoned table olives “Alcaparra”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14, 8533-8538.
- Sousa, A., Ferreira, I.C.F.R., Barros, L., Bento, A. & Pereira, J.-A. (2008).** Effect of solvent and extraction temperatures on the antioxidant potential of traditional stoned table olives “alcaparras”. *Lebensmittel-Wissenschaft-Technologie*, 41, 739–745.
- Sousa, A., Casal, S., Bento, A., Malheiro, R., Oliveira, M.B.P.P. & Pereira, J.A. (2011).** Chemical characterization of “Alcaparra” stoned table olives from Northeast Portugal. *Molecules*, 16, 9025-9040.
- Spatafora, C. & Tringali, C. (2012).** Valorization of Vegetable Waste: Identification of Bioactive Compounds and Their Chemo-Enzymatic Optimization. *The Open Agriculture Journal*, 6, 9-16.
- Sroka, Z. & Cisowski, W. (2003).** Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 753–758.
- Sun, T. & Tanumihardjo, S.A. (2007).** An Integrated Approach to Evaluate Food Antioxidant Capacity. *Journal of Food Science*, 72, R159-R165.

J

Taamalli, A., Arráez-Román, D., Zarrouk, M., Valverde J. & Segura-Carretero, A. (2012). The occurrence and bioactivity of polyphenols I Tunisian olive products and by-products: A Review. *Journal of Food Science*, 77, r83-r92.

Tamer, C.E., İncedayı, B., Yildiz, B., & Çopur, Ö.U. (2012). The use of vacuum impregnation for the debittering green olives. *Food and Bioprocess Technology. An International Journal*, Springer Science & Business Media (communication), 5p.

Terpinc, P., Čeh, B., Ulriha, N.-P. & Abramovič, H. (2012). Studies of the correlation between antioxidant properties and the total phenolic content of different oil cake extracts. *Industrial Crops and Products*, 39, 210–217.

Therios, I. (2009). Olives, crop production science in horticulture 18. Edition CABI. ISBN 978-1-84593-458-3. pp. 27-278.

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.

Tiriky, Y. & Bourgeois, C.M. (1999). Technologie des légumes. Edition Tec & Doc. pp. 424-426.

Torres de Pinedo, A., Peñalver, P., Pérez-Victoria, I., Rondón, D. & Morales, J.-C. (2007). Synthesis of new phenolic fatty acid esters and their evaluation as lipophilic antioxidants in an oil matrix. *Food Chemistry*, 105, 657–665.

Toscano, G., Colarieti, M.-L. & Greco, G. (2003). Oxidative polymerisation of phenols by a phenol oxidase from green olives. *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 47–54.

Tsantili, E., Kafkaletou, M., Roussos, P.A. & Christopoulos, M.V. (2012). Phenolic compounds, maturation and quality in fresh green olives for table use during exposure at 20°C after preharvest ReTain treatment. *Scientia Horticulturae*, 140, 26–32.

Tuck, K.-L. & Hayball, P.-J. (2002). Major phenolic compounds in olive oil: Metabolism and health effects. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 13, 636-644.

Tuna, S. & Akpınar-Bayızit, A. (2009). The Use of β -Glucosidase Enzyme in Black Table Olives Fermentation. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 37, 182-189.

Tuscher, E.; Anton, R. & Lobstein, A. (2005). Plantes aromatiques, épices aromates, condiments et huiles essentiels. Edition Tec & Doc, Lavoisier. pp 335-360.

U

Ucella, N. (2001). Olive biophenols: novel ethnic and technological approach. *Trends in Food Science & Technology*, 11, 328-339.

Ünala, K. & Nergiz, C. (2003). The effect of table olive preparing methods and storage on the composition and nutritive value of olives. *Grasas y Aceites*, 54, 71-76.

Uylaşer, V. & Yıldız, G. (2013). Fatty Acid Profile and Mineral Content of Commercial Table Olives from Turkey. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 41, 518-523.

T

Velkov, Z.A., Kolev, M.K. & Tadjer, A.V. (2007). Modeling and statistical analysis of DPPH Scavenging activity of phenolics. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 72, 1461–1471.

Vercauteren, J., Chéze C. & Triaud, J. (1998). Polyphenols 96, Bordeaux (France) 1996. Inra éditio, les colloques. pp.21.

Vinha, A.-F., Ferreres, F., Silva, B.-M., Valentão, P., Gonçalves, A., Pereira, J.-A., Oliveira, M.-B., Seabra, R.-M. & Andrade, P.-B. (2005). Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): Influences of cultivar and geographical origin. *Food Chemistry*, 89, 561–568.

Visioli, F., Bellosta, S. & Galli, C. (1998). Oleuropein, the bitter principale of olives, enhances nitric oxide production by mousse macrophages. *Life Sciences*, 62, 541-546.

Visioli, F., Caruso, D., Galli, C., Viappiani, S., Galli, G. & Sala, A. (2000). Olive Oils Rich in Natural Catecholic Phenols Decrease Isoprostane Excretion in Humans. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 278, 797–799.

Visioli, F. & Galli, C. (2001). Antiatherogenic components of olive oil. *Current Atherosclerosis Reports*, 3, 64-7.

W

Wang, S.-Y. & Fordham, I.-M. (2007). Differences in Chemical Composition and Antioxidant Capacity Among Different Genotypes of Autumn Olive (*Elaeagnus umbellata* Thunb.). *Food Technology & Biotechnology*, 45, 402–409.

Weidenbörner, M. (2001). Encyclopedia of food mycotoxins. Ed Springer. pp. 2-200

Y

Yao, L.-H., Jiang, Y.-M., Shi, J., Tomás-Barberán, F.-A, Datta, N., Singanusong, R. & Chen, S.S. (2004). Flavonoids in Food and Their Health Benefits. *Plant Foods for Human Nutrition*, 59, 113–122.

Z

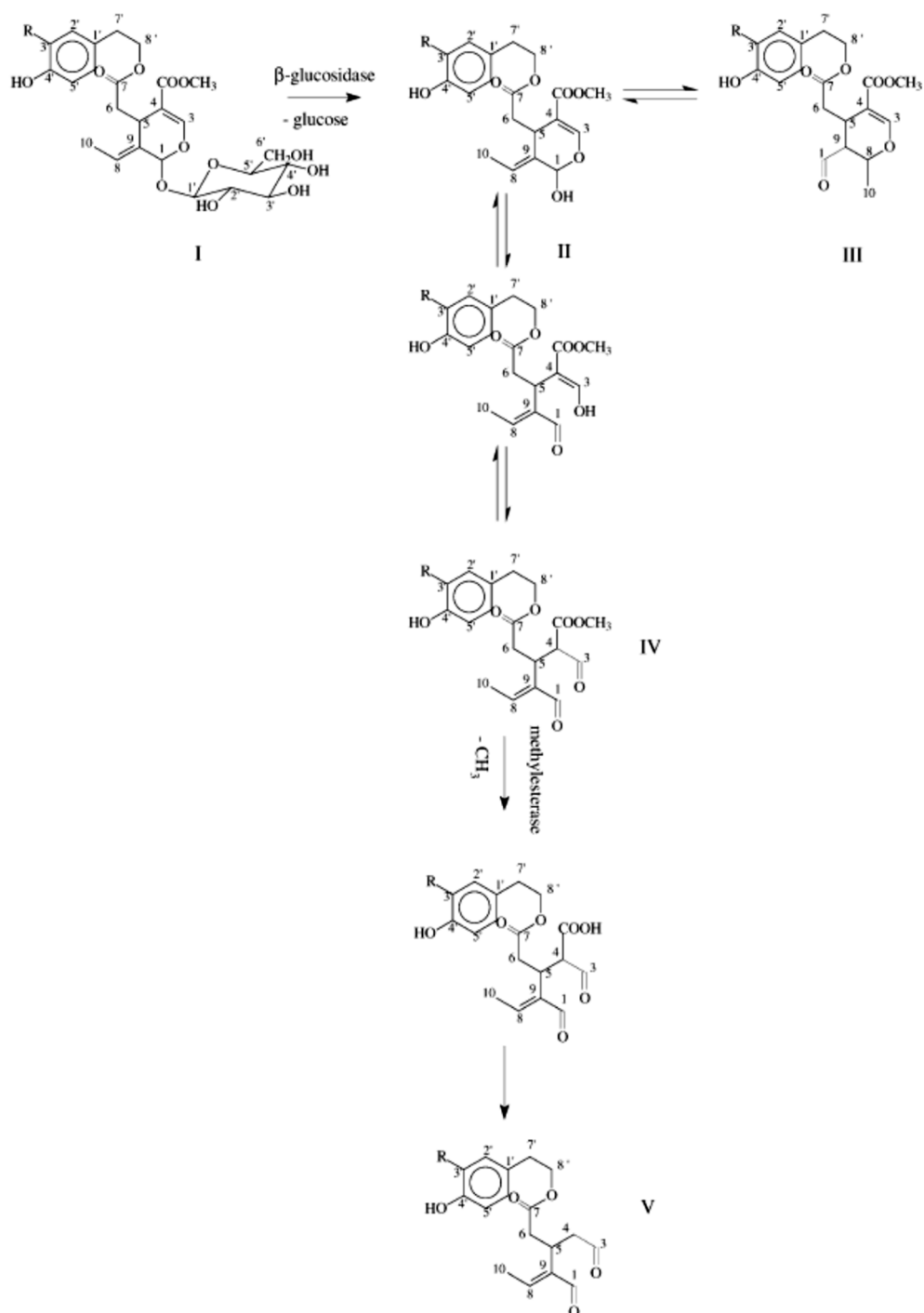
Zaid, H., Silbermann, M., Ben-Arye, E. & Saad, B. (2011). Review Article: Greco-Arab and Islamic Herbal-Derived Anticancer Modalities: From Tradition to Molecular Mechanisms. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012, 1-13.

Zhan, Y., Hong-Dong, C., & Yao, Y.-J. (2006). Antioxydant activities of aqueous extract from cultivated fruit-bodies of *Cordycepsmilitaris* (L.) Link *in vitro*. *Journal of Integrative Plant Biology*, 48, 1365- 1370.

Ziogas, V., Tanou, G., Molassiotis, A., Diamantidis, G. & Vasilakakis, M. (2010). Antioxidant and free radical-scavenging activities of phenolic extracts of olive fruits. *Food Chemistry*, 120, 1097–1103.

ANNEXES

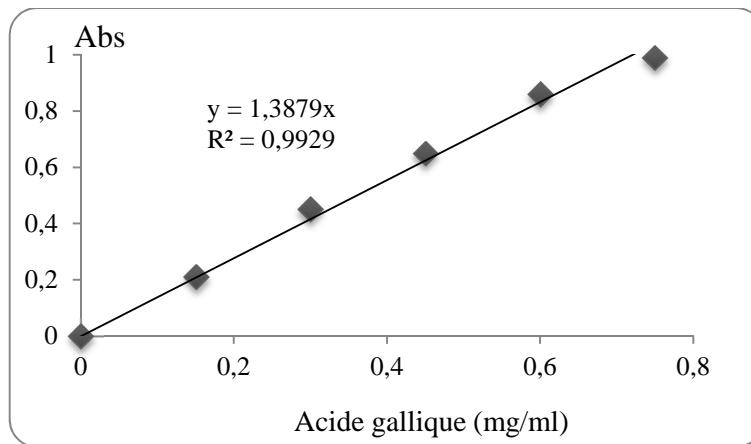
Annexe N° 1



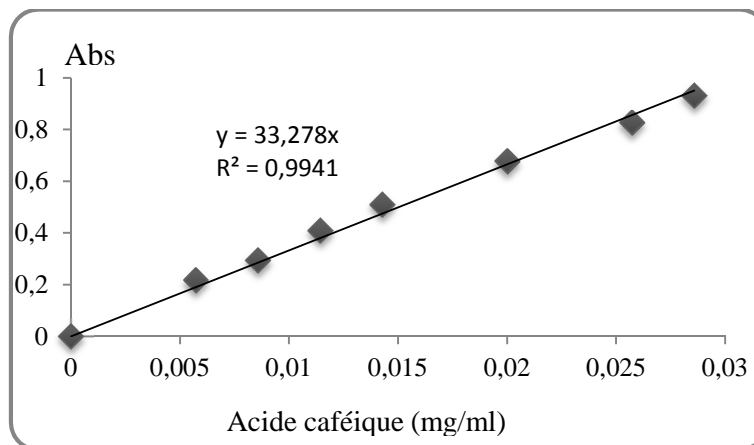
I, II, III, IV, V : produits de dégradation de l'oleuropéine.

(A) Mécanisme proposé pour la formation des formes dialdéhydes à partir des secoiridoïdes glycosidiques (Servili *et al.*, 2004).

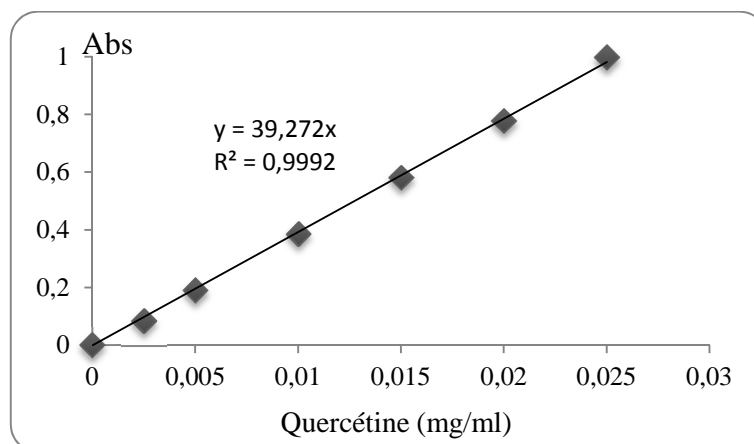
Annexe N°2



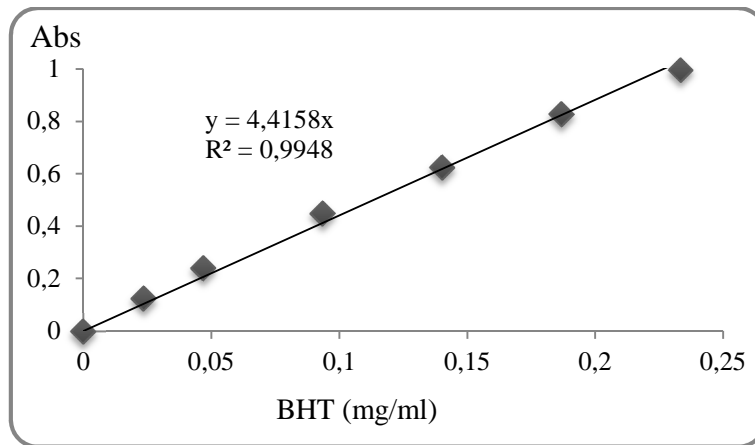
(a) Courbe d'étalonnage à l'acide gallique.



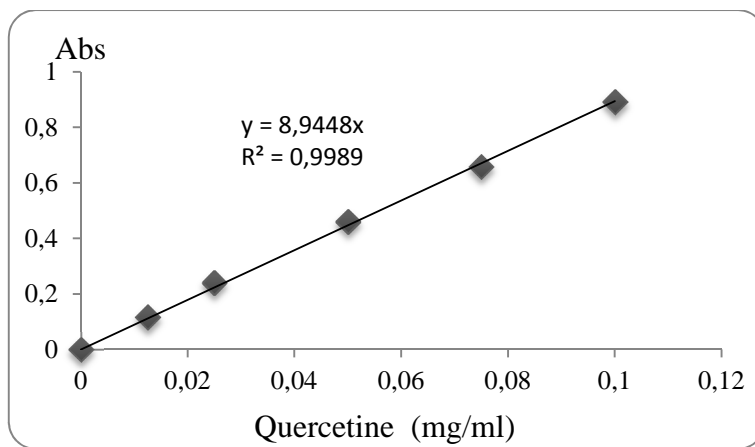
(b) Courbe d'étalonnage à l'acide caféique.



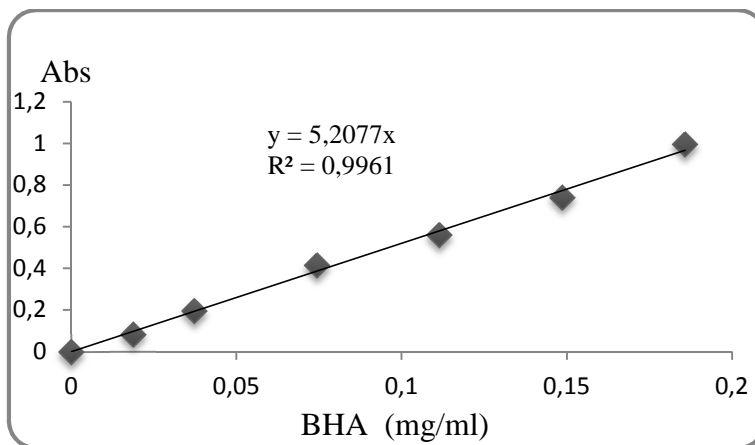
(c) Courbe d'étalonnage à la quercétine.



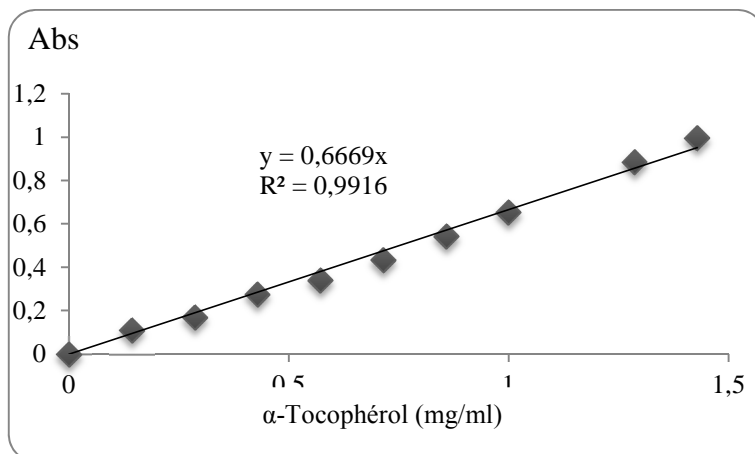
(d) Courbe d'étalonnage de la capacité réductrice du fer ferrique (EBHT).



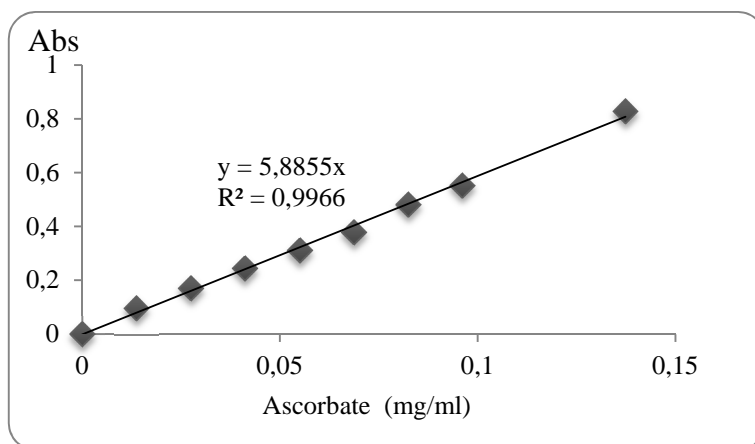
(e) Courbe d'étalonnage de la capacité réductrice du fer ferrique (EQ).



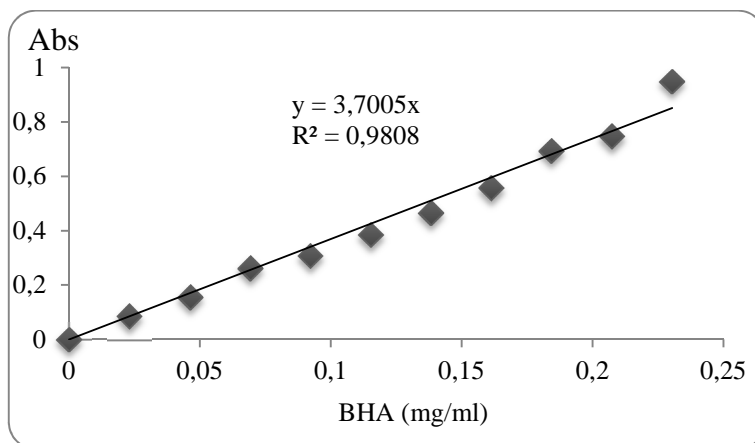
(f) Courbe d'étalonnage de la capacité réductrice du fer ferrique (EBHA).



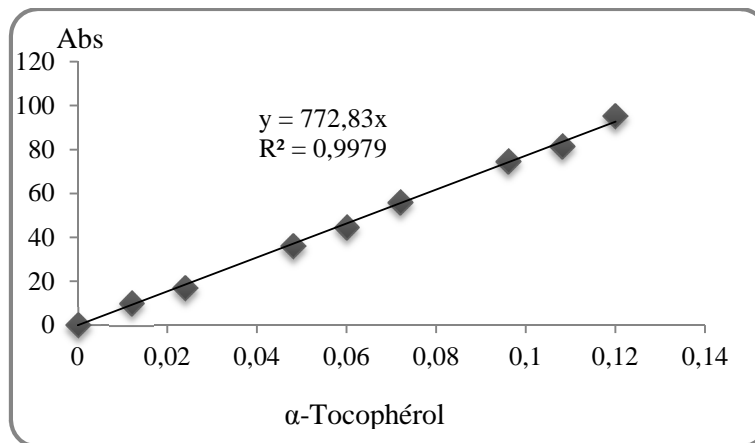
(g) Courbe d'équivalence de la capacité réductrice des ions molybdates en α -tocophérol.



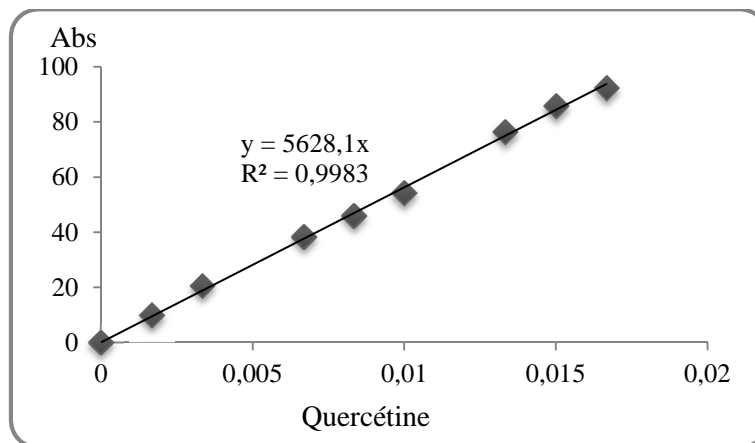
(h) Courbe d'équivalence de la capacité réductrice des ions molybdates en ascorbate.



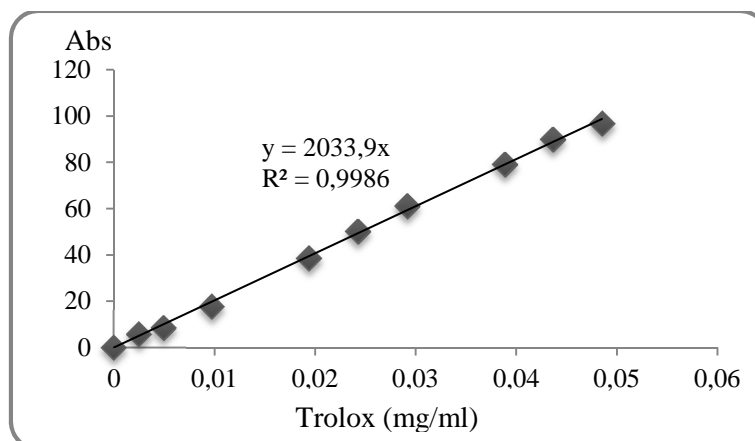
(i) Courbe d'équivalence de la capacité réductrice des ions molybdates au BHA.



(j) Courbe d'équivalence de l'activité Scavenger du radical DPPH° en α -Tocophérol.



(k) Courbe d'équivalence de l'activité Scavenger du radical DPPH° en quercétine.



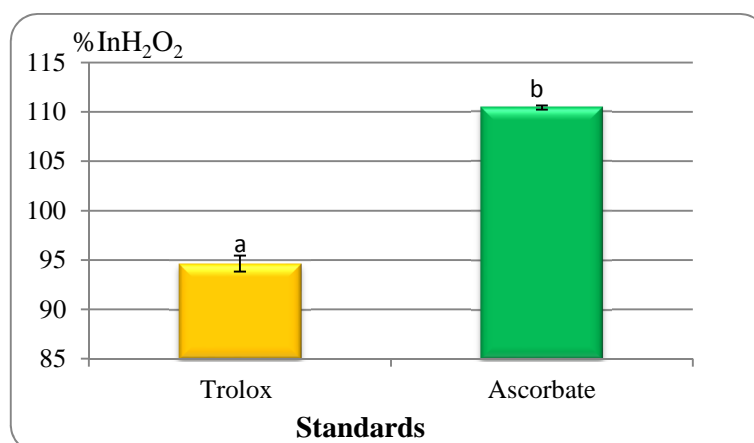
(l) Courbe d'équivalence de l'activité Scavenger du radical DPPH° en Trolox.

Tableau (a) Coefficient de corrélation entre la concentration d'extrait phénolique et le pourcentage d'inhibition contre le radical DPPH°.

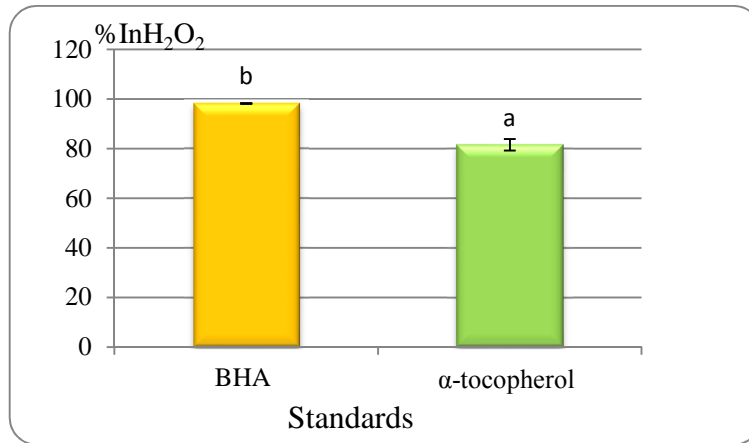
Variétés	Etat frais	Etat élaboré
<i>Gordal</i>	0,98596	0,99054
<i>Sevilla</i>	0,97703	0,98870
<i>Bouchouk</i>	0,97109	0,95572
<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	0,98259	0,99380
<i>Azzeradj de Seddouk</i>	0,93347	0,99075
<i>Sigoise</i>	0,96246	0,97472
<i>Teffahi</i>	0,99758	0,99675

Tableau (b) Coefficient de corrélation entre la concentration d'extrait et le pourcentage d'inhibition contre le radical HO°.

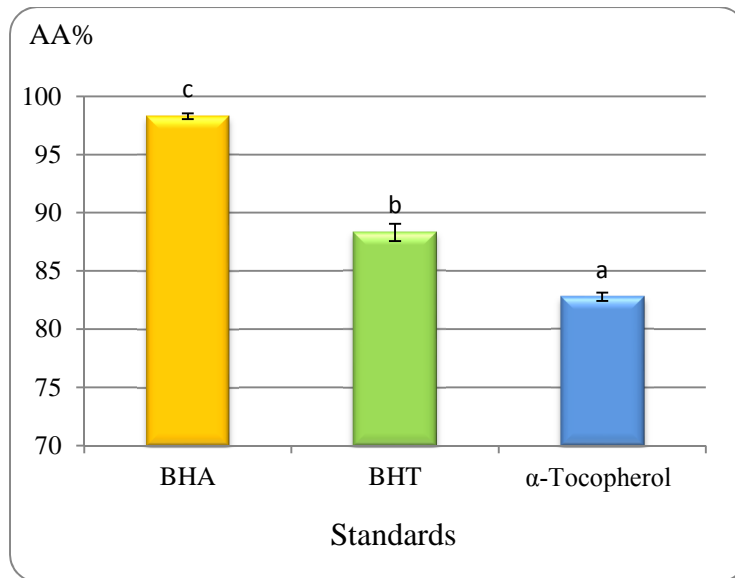
Variétés	Etat frais	Etat élaboré
<i>Gordal</i>	0,98916	0,98214
<i>Sevilla</i>	0,99230	0,95950
<i>Bouchouk</i>	0,99619	0,99663
<i>Azzeradj de Tazmalt</i>	0,98456	0,98540
<i>Azzeradj de Seddouk</i>	0,99827	0,99884
<i>Sigoise</i>	0,99910	0,99293
<i>Teffahi</i>	0,96831	0,98204



(m) représentation graphique de l'activité Scavenger contre le radical hydroxyle des deux standards (α -tocophérol et Ascorbate).

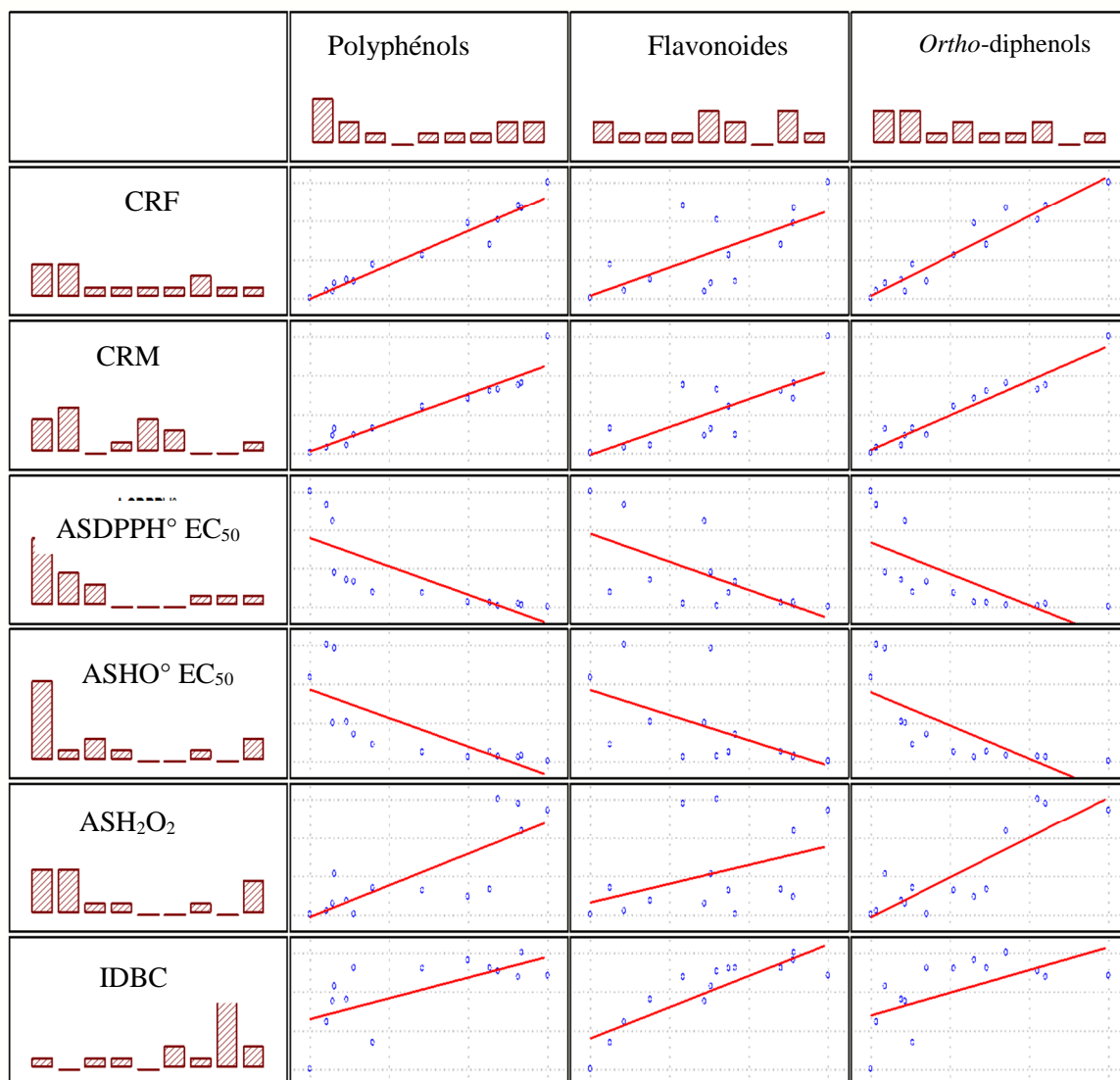


(n) représentation graphique de l'activité Scavenger contre le peroxyde d'hydrogène relative aux deux standards (α-tocophérol et Ascorbate).



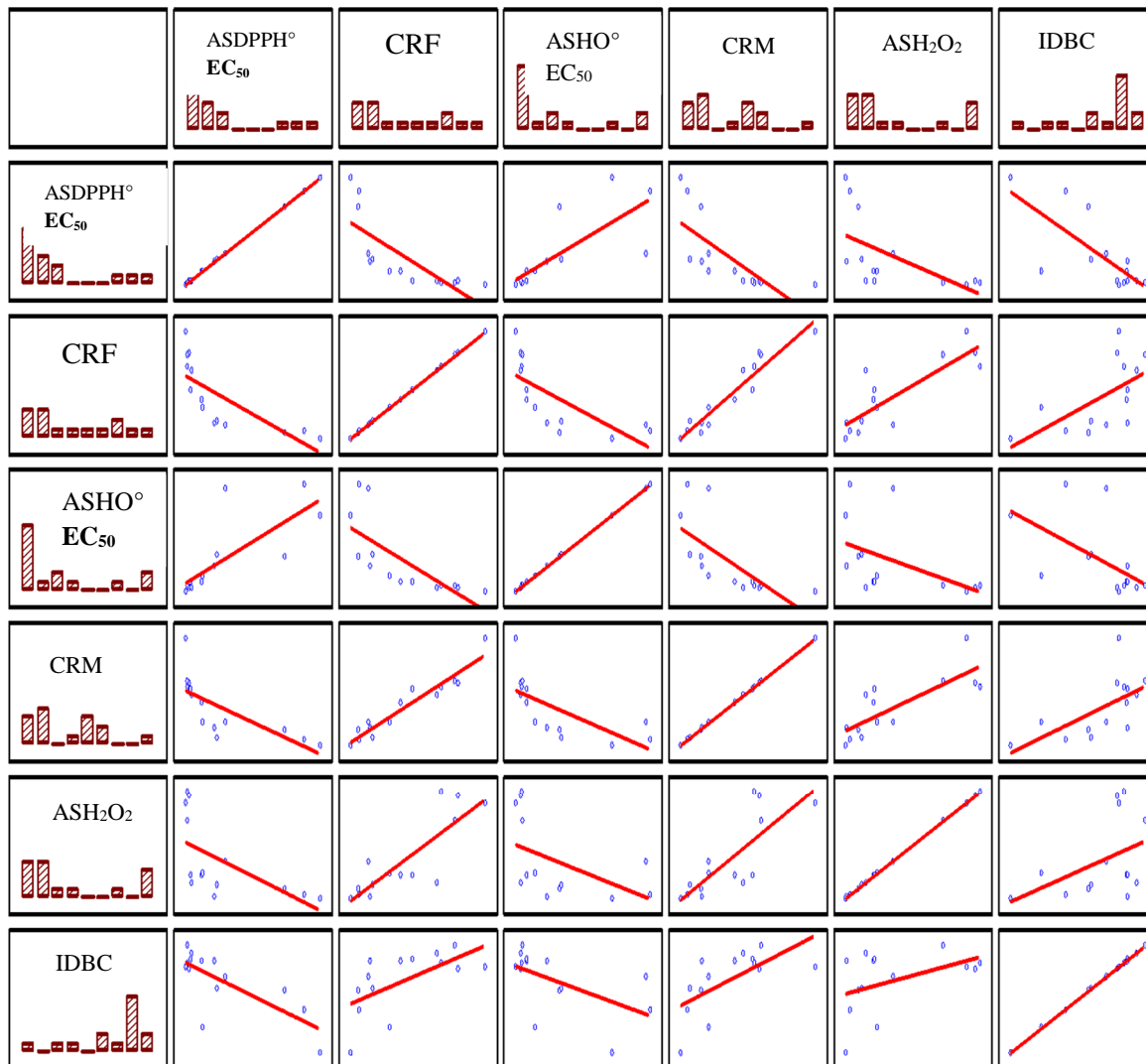
(o) Capacité d'inhibition de la décoloration du β-carotène exercée par les standards.

(p) Corrélation entre les différents teneurs en composés phénoliques et les activités antioxydantes



(q) Corrélation entre les activités antioxydantes des échantillons

Niveau de signification, $p < 0.00001$



Annexe N°3

(a) Calcul de la valeur RACI

Pour évaluer l'index relatif de la capacité antioxydante de chaque échantillon, on débute par le calcul du score standard selon la formule suivante:

$$\text{score standard} = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Où x est la valeur brute de chaque test correspondant à chaque échantillon, μ est la moyenne et σ est la déviation standard de toutes les valeurs appartenant à chaque test dont leurs globalités suit une distribution normale (moyenne 0 et déviation standard 1).

Résumé: Le but de cette étude est de voir l'influence de la variété et du procédé technologique sur la teneur en composés phénoliques (polyphénols totaux, flavonoïdes, *ortho*-diphenols) des olives vertes (fraîches et confites) et leurs activités antioxydantes (pouvoir réducteur (Fe^{2+} , Mo (V)), activité Scavenger (DPPH°, HO°, H₂O₂), et le test de décoloration au β -carotène). Les résultats montrent que le procédé d'élaboration entraîne des pertes qui sont variables en fonction des variétés. La variété *Sigoise* est la moins affectée. L'activité antioxydante des olives confites enregistre des pertes assez importantes pour le milieu aqueux contrairement au milieu organique où elles dévoilent une hausse de leurs réactivités. Le pouvoir réducteur peut être utilisé comme un indicateur d'évaluation de la capacité antioxydante. Le calcul du RACI, ressorte la classification de l'extrait des olives fraîches de la variété *Azzeradj de Seddouk* en premier rang.

Mots clés: Activité antioxydante, Composés phénoliques, Olives, RACI, Variété.

Abstract: The aim of this study is to report the influence of the variety and the process on the content of phenolic compounds (total polyphenols, flavonoides, *ortho*-diphenols) of green olives (fresh and Spanish style olives) and their antioxidant activities (reducing power (Fe^{2+} , Mo (V)), Scavenging activity (DPPH°, HO°, H₂O₂) and β -carotene bleaching test). The results show that the treatment with the Spanish style leads to losses which are variable according to the varieties. The cultivar *Sigoise* is the least affected. The antioxidant activity of treated green olives records significant enough losses for the aqueous medium contrary to the organic medium where they reveal a rise of their reactivity. The reducing power can be used as index of the evaluation of the antioxidant capacity. Calculation of the RACI, arises the classification of the extract of *Azzeradj de Seddouk* variety fresh olives in first rank.

Key Word: Antioxidant activity, Phenolic compounds, Olives, RACI, Variety.

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة تأثير الصنف و طريقة التحضير على كمية المركبات الفينولية (مجموع الجزيئات متعددة الفينول, جزيئات الفلافونويد و الاورثوديفينول) المستخلصة من الزيتون المعالج و الغير المعالج و قدرتها المضادة للأكسدة. تظهر النتائج ان طريقة التحضير بالنموذج الاسباني تؤدي إلى نقص معتبر حسب الصنف. الصنف ' سيقواز ' هو الأقل تأثراً. النتائج المحصل عليها تبين ضعف طفيف للقدرة المضادة للأكسدة في الوسط المائي (قدرة الإرجاع (Fe^{2+} , (VI)Mo⁺²), القدرة المضادة للجذور (HO°, DPPH°, H₂O₂)) مقارنة بالوسط العضوي (اختبار فقدان اللون بالبيتا كاروتان) حيث تسجل زيادة في فعالية المستخلصات. قوة الإرجاع Fe^{2+} يمكن استعمالها كمؤشر لتقييم القدرة المضادة للأكسدة أضف إلى ذلك أن مستخلص الزيتون من صنف 'ازراج' من صدوق يعتبر الأكثر فعالية بحيث انه سجل أعلى مؤشر نسبي للقدرة المضادة للأكسدة.

مفتاح الكلمات : الصنف, المركبات الفينولية, زيتون, القدرة المضادة للأكسدة, قوة الإرجاع, القدرة المضادة للجذور, المؤشر النسبي للقدرة المضادة للأكسدة, النموذج الاسباني.