

ÉVOLUTION DES ARÔMES AU COURS DE LA MATURATION DES OLIVES ET ÉTUDE DE LEUR ORIGINALITÉ POLYPHÉNOLIQUE

Sonia Collin^{1*}, Sabrina Nizet¹, Sophie Muls¹, Rafika Iraqi², Amina Bouseta²

¹ Université catholique de Louvain, unité de brasserie et des industries alimentaires, Croix du Sud 2,
Bte 7, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)

² Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, faculté des sciences Dhar El Mahraz, laboratoire de bio-
chimie, UFR de biochimie appliquée et sciences alimentaires, B.P. 1796 Atlas, Fès (Maroc)

* sonia.collin@uclouvain.be

1. RÉSUMÉ

La composition aromatique des olives noires « façon grecque » se distingue nettement de celle des olives vertes élaborées selon la « méthode espagnole ». Plusieurs lactones, le 2-méthyl-3-furanethiol et le 3-méthylbutanoate d'éthyle, tous absents dans les olives vertes, ressortent, avec le méthional et le guaiacol, comme les composés les plus odorants de l'olive noire. En termes d'originalité polyphénolique, aussi bien les olives vertes que les olives noires contiennent du trans-resvératrol et son glucoside, le trans-picéide. Ces deux stilbènes, associés dans le cas du vin au fameux « French paradox », n'avaient jamais été identifiés précédemment dans l'olive.

Mots clés : olive ; arômes ; lactones ; polyphénols ; resvératrol ; stilbène.

2. INTRODUCTION

Outre ses fonctions de lutte contre l'érosion et de fixation des populations dans les zones rurales, l'oliveraie marocaine génère une production annuelle d'environ 120 000 tonnes d'olives de table et 48 000 tonnes d'huile d'olive. Cette répartition est

relativement unique ; la plupart des pays méditerranéens étant majoritairement producteurs d'huile.

La composition aromatique des olives vertes de table élaborées selon « la méthode espagnole » a été récemment publiée [1]. Dans le présent travail, nous avons suivi l'évolution des composés organoleptiquement actifs au fil de la maturation du fruit. Les olives vertes élaborées selon « la méthode espagnole » sont désamérisées avec une solution d'hydroxyde de sodium, puis lavées à l'eau et fermentées naturellement alors que les olives noires « façon grecque » ne sont que très légèrement traitées à l'hydroxyde de sodium, salées, puis stockées dans une solution saline à 12 % - 15 %. La maturation plus longue des olives noires est donc partiellement compensée par une préparation beaucoup plus légère du produit fini.

Des stilbènes ont par ailleurs été recherchés pour la première fois dans cette matrice reconnue très riche en polyphénols.

3. MATÉRIEL ET MÉTHODE

3.1 Extraction Likens-Nickerson et analyse des arômes

Environ 10 g d'olives saines dénoyautées sont hachées et transférées dans un ballon A avec 30 mL d'eau Milli-Q. 5 mL de dichlorométhane bidistillé sont versés dans un ballon B, tandis que 2 mL de dichlorométhane bidistillé et 2 mL d'eau Milli-Q sont introduits au centre du dispositif Likens-Nickerson (C) [2]. Pour régulariser l'ébullition, quelques grains de carborundum sont ajoutés dans les ballons A et B. Afin d'éviter toute oxydation des arômes, le montage est préalablement purgé et sera maintenu sous flux d'azote (2 mL/min) tout au long de l'extraction. Le ballon A est plongé dans un bain de paraffine à 150 ± 5 °C ; le ballon B dans un bain d'eau à 75 ± 5 °C. Les vapeurs de dichlorométhane chargées d'arômes et la vapeur d'eau se condensent au centre du dispositif surmonté d'un réfrigérant à -15 °C.

Après 45 minutes, l'extraction est interrompue et la phase dichlorométhane du ballon B est transvasée quantitativement dans un ballon portant une colonne Snyder-Kuderna. Un standard externe (EST, 10 μ L d'une solution de chloroheptane 2078 mg/L préparée dans du dichlorométhane) y est ajouté ainsi que quelques grains de carborundum (régularisation de l'ébullition). Le ballon est plongé dans un bain thermostaté à 45 °C jusqu'à l'obtention d'un volume de 0,5 mL. La concentration finale de l'EST est donc de 41,56 mg/L. La verrerie est alors refroidie sous eau froide. L'extrait est transféré dans une fiole d'injection chromatographique stockée à -80 °C avant analyse.

3.1.1. Conditions chromatographiques

Injecteur : splitless (ouverture du split après 1 minute), température : 250 °C, quantité injectée : 1 μ L

Pression du gaz vecteur (He) : 100 kPa (GC-MS), 50 kPa (GC-O)

Colonne capillaire Wall Coated Open Tubular (WCOT) (50 m x 0,32 mm ID, CP-Sil5-CB (CP) low bleed MS, épaisseur du film = 1,2 µm)

– Programmation de température du four :

Température initiale : 36 °C

Pente 1 : 20 °C/min jusqu'à 85 °C

Pente 2 : 1 °C/min jusqu'à 145 °C

Pente 3 : 3 °C/min jusqu'à 250 °C

Température finale : 250 °C durant 30 minutes

– Détecteurs (spectromètre de masse et olfactomètre) :

GC-MS : quadrupôle, ionisation par impact électronique à 70 eV, analyse de 40-400 amu (mode full scan), température de la source : 200 °C

GC-O : port de sniffing alimenté d'air humidifié à 20 mL/min

3.1.2. Extraction et analyse des stilbènes

Le protocole d'extraction (lavages successifs au toluène et au cyclohexane, extraction avec éthanol-eau, (80 : 20, v/v) à 60 °C) et d'analyse (HPLC/MS/MS) des stilbènes des olives est identique à celui décrit par Callemien *et al.* (2005) pour l'analyse des stilbènes du houblon [3].

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Composition aromatique des olives noires

Lors de l'analyse olfactométrique des extraits d'olives noires, 20 odeurs potentiellement identifiées et 6 odeurs inconnues présentent un FD supérieur ou égal à 64 (facteur de dilution = nombre de fois que l'on dilue l'extrait avant que l'odeur ne disparaisse en sortie de colonne [4].

Plusieurs lactones et le 2-méthyl-3-furanethiol (FD = 4 096 - 8 192) ressortent, avec le méthional (FD = 128 - 16 384) et le guaiacol (FD = 128 - 2 048), parmi les composés les plus odorants de l'olive noire (tableau 1). Les gamma-lactones sont majoritaires, en particulier la γ -dodécalactone (FD = 512 - 32 768) avec une odeur caractéristique d'olive, la γ -décylactone (FD = 8 - 128, fruité) et la γ -octalactone (FD = 0 - 32, fruit pourri). Celles-ci étaient absentes dans le fruit vert [1]. La δ -décylactone apporte quant à elle une note agréable de noisette. Le méthional et le guaiacol, bien que déjà présents dans l'olive verte, y jouaient un rôle moins important.

Tableau 1 : Composés soufrés, phénol et lactones distinguant nettement les olives noires des olives vertes.

Indice de rétention (CP-Sil-5-CB)	Nom	Odeur	FD			
			Noir 1	Noir 2	Noir 3	Vert
858	2-méthyl-3-furanethiol	oxo, fumé, sale	8 192	8 192	4 096	-
870	méthional	moût, pomme de terre	16 384	2 048	512	128
1064	guaiacol	phénolique, fumé	2 048	512	1 024	128
1250	γ -octalactone	fruit pourri	32	-	-	-
1428	γ -décalactone	fruité	16	128	8	-
1456	δ -décalactone	noisette	512	16	512	-
1286	γ -dodécalactone	olive, fruité, pêche	512	32 768	512	-

Iraqi *et al.* [1] mentionnaient l'absence dans l'olive verte de 2-méthylpropanoate d'éthyle, de 2- ou 3-méthylbutanoate d'éthyle et de cyclohexylcarboxylate d'éthyle, principaux contributeurs de l'arôme fruité de l'huile d'olive [5 - 6]. Excepté le cyclohexylcarboxylate d'éthyle, ces composés, ainsi que quelques autres esters, ont logiquement été retrouvés dans les extraits d'olives noires. La β -damascénone, absente dans l'olive verte, apporte aussi une note fruitée à l'olive noire et à l'huile qui en est extraite.

Tableau 2 : Principaux composés responsables de l'arôme fruité de l'olive noire.

Indice de rétention (CP-Sil-5-CB)	Nom	Odeur	FD			
			Noir 1	Noir 2	Noir 3	Vert
727	2-méthylpropanoate d'éthyle	fruité, fraise	64	256	128	-
831	3-méthylbutanoate d'éthyle + 2-méthylbutanoate d'éthyle	fruité, sucré	8	2048	4096	-
1358	β -damascénone	pomme cuite	-	64	4	-

A l'instar des olives vertes, l'olive noire contient les (E,Z)- et (E,E)-2,4-décadiénals (odeurs intenses de coriandre) et le (Z)-3-hexéanal (odeur agréable d'olive verte) (tableau 3). Ce dernier s'est toutefois révélé beaucoup moins intense. Plusieurs terpènes précédemment identifiés dans le fruit vert (acétate de néryle, β et γ -terpinéol, linalol, β -myrcène) n'ont été retrouvés ni dans les olives noires, ni dans l'huile d'olive issue de celles-ci.

Tableau 3 : Aldéhydes des olives vertes retrouvés dans les olives noires.

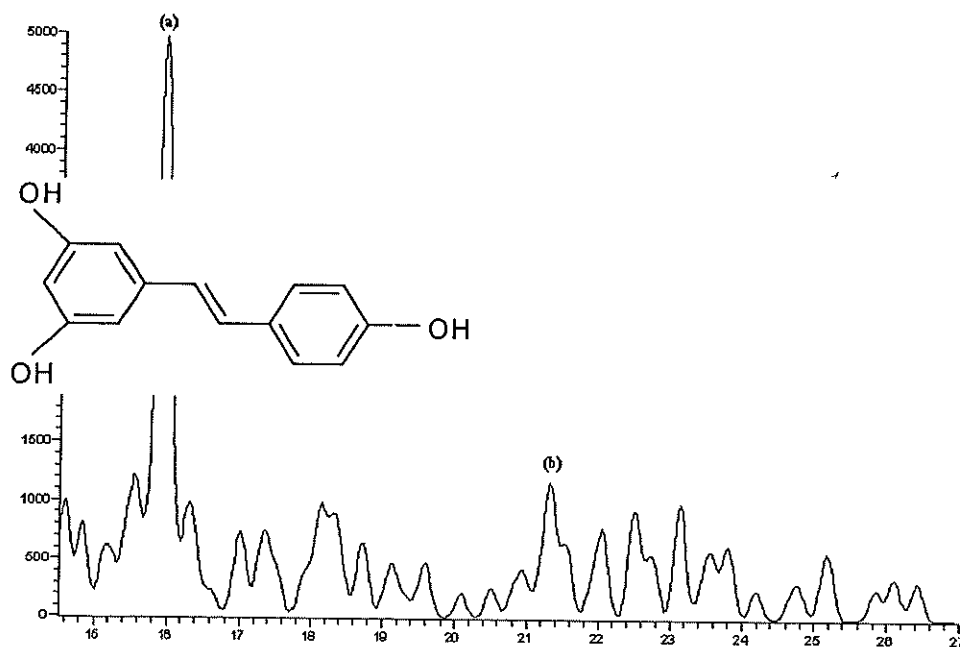
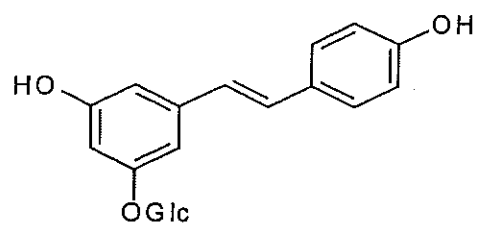
Indice de rétention (CP-Sil-5-CB)	Nom	Odeur	FD			
			Noir 1	Noir 2	Noir 3	Vert
764	(Z)-3-hexéanal (hexanal)	verdure, olive verte	32	4	8	256
1272	(E,Z)-2,4-décadiéanal	huile de paraffine, verdure	2 048	16	512	64
1286	(E,E)-2,4-décadiéanal	huile de paraffine, coriander	256	512	128	128

L'utilisation de sorbate de potassium comme conservateur explique la présence de 2,4-hexadiénoate d'éthyle et d'acide 2,4-hexadiénoïque dans certains échantillons d'olives noires.

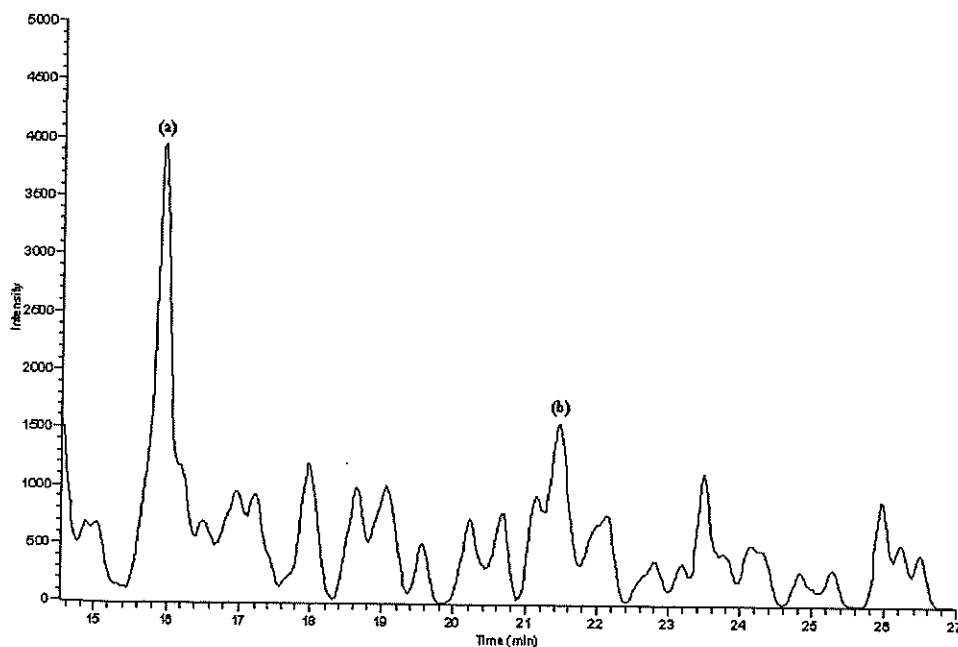
4.2. Originalité polyphénolique des olives

L'oleuropéine est le principal polyphénol de l'olive verte ; celui-ci lui confère une amertume excessive s'il n'est pas hydrolysé en hydroxytyrosol. Dans le cadre de cette recherche, nous avons recherché la présence de stilbènes. Il s'agit d'une autre famille de polyphénols à laquelle on attribue des effets « santé » exceptionnels, notamment dans le cas du vin (« *French paradox* »).

Nous avons ainsi découvert du *trans*-resvératrol et son glucoside, le *trans*-picéide, aussi bien dans l'olive verte que dans l'olive noire (figure 1).



olives vertes



olives noires

Figure 1 : Chromatogrammes HPLC/MS/MS d'extraits stilbéniques d'olives vertes (en haut) et d'olives noires (en bas) : (a) trans-picéide, (b) trans-resvératrol.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les olives noires se sont révélées être des sources intéressantes de γ -lactones et de resvératrol. Les recherches sur les arômes et les composés polyphénoliques de l'olive n'en sont qu'à leurs débuts et les voies à explorer sont encore nombreuses. L'impact des procédés de fabrication et de conservation des olives de table doit encore être évalué.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Iraqi, R. ; Vermeulen, C. ; Benzekri, A. ; Bouseta, A. et Collin, S. J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 1179-1184.
- [2]. Callemien D. ; Jerkovic, V. ; Rozenberg, R. et Collin S., J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 424-429.
- [4]. Grosch, W. Trends Food Sci. Technol. 23 (1993) 68-73.
- [5]. Reiners, J. et Grosch, W. J., Agric. Food Chem. 46 (1998) 2754-2763.
- [6]. Kiritsakis, A. K. J. Am. Oil Chem. Soc. 75 (1998).